



RODRIGO BOTAN

***Síntese e Caracterização de Nanocompósitos de
Poli(estireno) com Materiais Lamelares – Hidróxido Duplo
Lamelar e Hidroxissal Lamelar – Via Polimerização In Situ.***

CAMPINAS

2014



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

Rodrigo Botan

***Síntese e Caracterização de Nanocompósitos de
Poli(estireno) com Materiais Lamelares – Hidróxido Duplo
Lamelar e Hidroxissal Lamelar – Via Polimerização In Situ.***

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadora: Liliane Maria Ferrareso Lona

Este exemplar corresponde à versão final da tese defendida pelo aluno Rodrigo Botan e orientada pela Profa. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona.

CAMPINAS

2014

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

B657s Botan, Rodrigo, 1982-
Síntese e caracterização de nanocompósitos de poli(estireno) com materiais lamelares - hidróxido duplo lamelar e hidroxissal lamelar - via polimerização in situ. / Rodrigo Botan. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Liliane Maria Ferrareso Lona.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Nanocompósitos (materiais). 2. Nanocompósitos poliméricos. 3. Poliestireno. 4. Hidróxido duplo lamelar. 5. Polimerização. I. Lona, Liliane Maria Ferrareso, 1966-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Synthesis and characterization of poly(styrene) layered materials nanocomposites - layered double hydroxide and layered hydroxide salt - via in situ polymerization.

Palavras-chave em inglês:

Nanocomposites (materials)

Polymeric nanocomposites

Polystyrene

Layered double hydroxide

Polymerization

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora:

Liliane Maria Ferrareso Lona [Orientador]

Lucia Helena Innocentini Mei

Ana Rita Morales

Gabriel Benedet Dutra

Elizabeth Fátima de Souza

Data de defesa: 29-01-2014

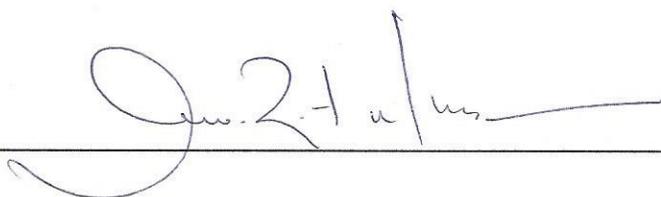
Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

COMISSÃO JULGADORA:

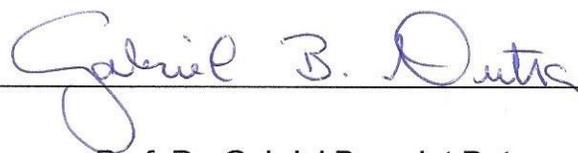
Profa. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona.



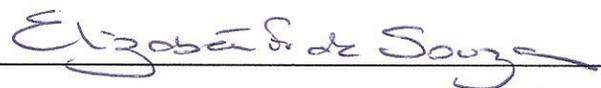
Profa. Dra. Lucia Helena Innocentini Mei.



Profa. Dra. Ana Rita Morales.



Prof. Dr. Gabriel Benedet Dutra.



Profa. Dra. Elizabeth Fátima de Souza.

ABSTRACT

Over the past decade, polymer nanocomposites have attracted interest, both in the industry and in the academia. They often exhibit remarkable improvement in their properties when compared with neat polymer or conventional micro and macrocomposites using low levels of reinforcements, usually maximum 5% by weight. The improvements mainly include mechanical, thermal, and physical properties. Seeking to achieve better properties for poly(styrene) (PS), the purpose of this work was to *in situ* synthesize PS with layered double hydroxides (LDHs) and layered hydroxide salt (LHS) nanocomposites. Thus, two types of LDH and a type of LHS was synthesized, the LDHs were modified with lauric acid, palmitic acid and a mixture of both, and LHS was modified with palmitic acid. The LDHs and LHS synthesized were characterized by x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA). The nanocomposites were synthesized by *in situ* bulk polymerization and were characterized by XRD, FTIR, TGA, differential scanning calorimetry (DSC), transmission electron microscopy (TEM), bend test, fracture analysis and flammability test. The obtained results show that indeed these new nanocomposites were synthesized. These nanocomposites have in general good interaction polymer – reinforcement with morphology varying from intercalated/exfoliated to exfoliated. The thermal stability and mechanical property mainly, showed significant improvement in all materials studied, when compared with the neat polymer, a fact that enables a wide range of application of these new materials in various fields of research and engineering.

Keywords: Nanocomposites, Poly(styrene); Layered double hydroxide; Layered hydroxide salt; Bulk polymerization.

RESUMO

Ao longo da última década, nanocompósitos poliméricos vêm atraindo grande atenção da comunidade científica e industrial. Este fato se deve à notável melhora em inúmeras propriedades destes novos materiais, proporcionado pelo uso de uma pequena quantidade de nanoreforços. Entre as propriedades melhoradas é possível citar com maior destaque as propriedades mecânicas e térmicas. Buscando alcançar melhores propriedades para o poli(estireno) (PS), o objetivo deste trabalho foi o de sintetizar nanocompósitos *in situ* de PS com hidróxidos duplos lamelares (HDLs) e hidroxissal lamelar (HSL). Para isto, foram sintetizados dois tipos de HDLs e um tipo de HSL, os HDLs foram modificados com ácido láurico, ácido palmítico e uma mistura destes dois ácidos e o HSL foi modificado com ácido palmítico. Os HDLs e HSL sintetizados foram caracterizados por difração de raios x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA). Os nanocompósitos foram sintetizados *in situ* por polimerização em massa e foram caracterizados por DRX, FTIR, TGA, calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de transmissão (MET), ensaio de flexão, análise da fratura e teste de flamabilidade. Os resultados obtidos demonstram que estes novos nanocompósitos foram sintetizados, apresentando, de uma forma geral, uma boa interação polímero – reforço com morfologia variando da intercalada/esfoliada a esfoliada. A estabilidade térmica e, principalmente, a propriedade mecânica apresentaram ganhos significativos em todos os materiais estudados quando comparadas com o polímero puro, fato que possibilita uma vasta gama de aplicação destes novos materiais em diversos campos da pesquisa e engenharia.

Palavras-chave: Nanocompósito, Poli(estireno); Hidróxido duplo lamelar; Hidroxissal lamelar; Polimerização em massa.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	1
2 – OBJETIVOS	5
2.1 Objetivo Geral	5
2.2 Objetivos Específicos	5
3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1 – Introdução aos polímeros	7
3.1.1 – Introdução	7
3.1.2 – Estrutura, tipos e classificações dos polímeros	8
3.1.3 – Métodos de sínteses de polímeros	11
3.1.4 – Propriedades e aplicações dos polímeros	12
3.2 – Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs)	14
3.2.1 - Introdução	14
3.2.2 – Composição química, estrutura e nomenclatura	15
3.2.3 – Métodos de síntese dos hidróxidos duplos lamelares	21
3.2.4 – Propriedades e aplicações dos hidróxidos duplos lamelares	25
3.3 – Hidroxissais Lamelares (HSLs)	27
3.3.1 – Introdução	27
3.3.2 – Estrutura e composição química	28
3.3.3 – Métodos de síntese dos hidroxissais lamelares	31
3.3.4 – Aplicações para os hidroxissais lamelares	32
3.4 – Compósitos	33
3.5 – Nanocompósitos	35
3.5.1 - Introdução	35
3.5.2 – Características e método de síntese de nanocompósitos	35
3.5.3 – Morfologia, propriedades e aplicações para nanocompósitos	39
3.6 – Estado da arte	43
4 – MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1 – Síntese dos compostos lamelares	47
4.1.1 – Hidróxidos duplos lamelares (HDLs)	47
4.1.2 – Hidroxissal lamelar (HSL)	49
4.2 – Síntese dos nanocompósitos	51
4.2.1 – Poli(estireno) e nanocompósitos de poli(estireno)	51
4.3 – Técnicas de caracterização	55
4.3.1 – Difração de raios x (DRX)	55
4.3.2 – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	56
4.3.3 – Microscópio eletrônico de varredura (MEV)	57
4.3.4 – Microscópio eletrônico de transmissão (MET)	57
4.3.5 – Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	58
4.3.6 – Análise termogravimétrica (TGA)	59
4.3.7 – Ensaio mecânico (Flexão)	59
4.3.8 – Análise de fratura	61
4.3.9 – Teste de flamaabilidade	62
5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	63

5.1 – Compostos lamelares	63
5.1.1 – Hidróxidos duplos lamelares (HDLs)	63
5.1.2 – Hidróxissais lamelares (HSLs)	83
5.2 – Nanocompósitos de poli(estireno)/HDL	90
5.2.1 – Nanocompósitos de poli(estireno) – HDLs com cátions ZnAl	90
5.2.2 – Nanocompósitos de poli(estireno) – HDLs com cátions ZnCr	119
5.3 – Nanocompósitos de poli(estireno)/HSL	144
6 – CONCLUSÕES	169
7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	173
8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	174

Dedicatória

A minha grande companheira Sabrina,
meus pais Renato e Elza, e a Ariane.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, minha orientadora Liliane Maria Ferrareso Lona, pela oportunidade de desenvolver meu mestrado e doutorado sob sua orientação. Sua disponibilidade, paciência, generosidade e liberdade criativa nunca serão esquecidas.

Agradeço à Sabrina por tudo, mas principalmente por dividir sua vida comigo.

Agradeço a toda minha família: em especial meus pais Pedro Renato e Elza, por tudo que fizeram por mim ao longo da minha jornada, com extremo carinho, dedicação, amor e generosidade; a Ariane, minha irmã, e minha tia Henriqueta.

Agradeço às amigas Núria e Samara, que são mais que apenas colegas de trabalho, sempre disponíveis para ajudar, compartilhar, ensinar e propiciar momentos de descontração.

Agradeço à Telma pela ajuda, companheirismo e conhecimentos compartilhados.

Agradeço ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pelo apoio ao projeto, disponibilizando a sua infraestrutura laboratorial para realização dos ensaios.

Agradeço às agências de fomento, que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho: CAPES, CNPq e FAPESP.

E por fim agradeço a todos que de forma direta ou indireta contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Lista de Figuras

Figura 3.1: Tipos de arquiteturas moleculares em polímeros, a – cadeias lineares; b – cadeias ramificadas (aleatória); c – cadeias com ligações cruzadas.	8
Figura 3.2: Rotas de produção de vários polímeros, adaptado ^[20]	10
Figura 3.3: Estrutura do estireno (monômero).....	13
Figura 3.4: Estrutura esquemática de uma lamela da brucita $Mg(OH)_2$, adaptado ^[33]	16
Figura 3.5: Estrutura esquemática dos HDLs, adaptado ^[33]	17
Figura 3.6: Estrutura geral de empilhamento para os HDLs: (a) hexagonal (b) romboédrica ^[30]	18
Figura 3.7: Espaçamento basal para diferentes ânions intercalados ^[39]	20
Figura 3.8: Representação esquemática da estrutura do hidroxinitrato de zinco (A) e hidroxinitrato de cobre (B). Nesta representação nota-se a visão lateral (a) e visão superior (b) das lamelas. Os átomos de hidrogênio foram retirados das representações para facilitar a visualização da estrutura ^[72]	30
Figura 3.9: Materiais compósitos utilizados em componentes de aviões ^[92]	34
Figura 3.10: Agentes utilizados na modificação de superfície para compatibilização polímero – reforço.	37
Figura 3.11: Tipos de estruturas existentes para microcompósitos e nanocompósitos poliméricos com compostos lamelares, adptado ^[101]	40
Figura 3.12: Micrografias dos três tipos de morfologia encontradas em nanocompósitos poliméricos e materiais lamelares ^[102]	40

Figura 4.1: Reator síntese HDL ZnCr-P, (a) fim da adição de reagentes, (b) após período de repouso.	49
Figura 4.2: Esquema experimental para síntese do HSL (Software ACD/ChemSketch Freeware) ^[116]	50
Figura 4.3: Diagrama dos nanocompósitos de PS sintetizados.	52
Figura 4.4: Imagens da linha de vácuo utilizada para realização da síntese de PS e nanocompósitos de PS.	55
Figura 4.5: Representação de difração de raios x ^[17]	56
Figura 4.6: Representação da realização do teste de flamabilidade.	62
Figura 5.1: Difractogramas de raios x para os hidróxidos duplos lamelares de ZnAl e ZnCr sem modificação.	64
Figura 5.2: Espectros no infravermelho por transformada de Fourier para os hidróxido duplos lamelares de ZnAl e ZnCr sem modificação.....	64
Figura 5.3: Análise termogravimétrica para os hidróxidos duplos lamelares formados pelos cátions de ZnAl e ZnCr sem modificação.	66
Figura 5.4: Difractogramas de raios x para os hidróxidos duplos lamelares de ZnAl, intercalados com os ânions laurato, palmitato e laurato/palmitato.	67
Figura 5.5: Difractogramas de raios x para os hidróxidos duplos lamelares de ZnCr, intercalados com ânions laurato, palmitato e laurato/palmitato.	67
Figura 5.6: Modelo para a disposição dos ânions em monocamadas e bicamadas, adaptado ^[127]	69
Figura 5.7: Difractogramas de raios x até 15° (2 θ) para os hidróxidos duplos lamelares de ZnAl, intercalados com ânions laurato, palmitato e laurato/palmitato. .	70

Figura 5.8: Difratogramas de raios x até 15° (2 Θ) para os hidróxidos duplos lamelares de ZnCr, intercalados com laurato, palmitato e laurato/palmitato.	72
Figura 5.9: Imagens do MEV para os hidróxidos duplos lamelares de ZnAl-L, (a) e (b) com 1 e 10 μm , respectivamente; ZnAl-LP, (c) e (d) com 1 e 10 μm , respectivamente; ZnAl-P, (e) e (f) com 1 e 10 μm , respectivamente.....	74
Figura 5.10: Imagens do MEV para os hidróxidos duplos lamelares de ZnCr-L, (a) e (b) com 2 e 10 μm respectivamente; ZnCr-LP, (c) e (d) com 2 e 10 μm respectivamente; ZnCr-P, (e) e (f) com 1 e 3 μm respectivamente.....	76
Figura 5.11: Espectros de infravermelho por transformada de Fourier para os hidróxidos duplos lamelares de ZnAl-L, ZnAl-LP e ZnAl-P.....	77
Figura 5.12: Espectros de infravermelho por transformada de Fourier para os hidróxidos duplos lamelares de ZnCr-L, ZnCr-LP e ZnCr-P.....	78
Figura 5.13: Curvas da análise termogravimétrica para os hidróxidos duplos lamelares de ZnAl-L, ZnAl-LP e ZnAl-P.	80
Figura 5.14: Curvas da análise termogravimétrica para os hidróxidos duplos lamelares de ZnCr-L, ZnCr-LP e ZnCr-P.....	80
Figura 5.15: Difratogramas de raios x para o hidroxinitrato de zinco e o hidroxinitrato de zinco modificado com ânion palmitato.....	84
Figura 5.16: Imagens do MEV para NZ (a) e (b) com 1 e 10 μm , respectivamente e para o NZP (c) e (d) com 1 e 10 μm , respectivamente.....	86
Figura 5.17: Espectros de infravermelho por transformada de Fourier para o hidroxinitrato de zinco e o hidroxinitrato de zinco modificado com o ânion palmitato.	87
Figura 5.18: Curvas da análise termogravimétrica para o hidroxinitrato de zinco e hidroxinitrato de zinco modificado com o ânion palmitato.	89

Figura 5.19: Difractogramas de raios x para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnAl-L.....	91
Figura 5.20: Difractogramas de raios x para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnAl-LP.	92
Figura 5.21: Difractogramas de raios x para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnAl-P.	92
Figura 5.22: Imagens do MET para o nanocompósito de PS/ZnAl-P 2% em (a) baixa resolução, (b) média resolução e (c) alta resolução.....	96
Figura 5.23: Espectros de infravermelho por transformada de Fourier para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnAl-L.....	97
Figura 5.24: Espectros de infravermelho por transformada de Fourier para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnAl-LP.....	97
Figura 5.25: Espectros de infravermelho por transformada de Fourier para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnAl-P.....	98
Figura 5.26: Curvas da calorimetria exploratória diferencial para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnAl-L.....	100
Figura 5.27: Curvas da calorimetria exploratória diferencial para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnAl-LP.....	100
Figura 5.28: Curvas da calorimetria exploratória diferencial para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnAl-P.....	101
Figura 5.29: Curvas da análise termogravimétrica para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnAl-L.....	102
Figura 5.30: Curvas da análise termogravimétrica para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnAl-LP.....	103

Figura 5.31: Curvas da análise termogravimétrica para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnAl-P.....	103
Figura 5.32: Resultado da taxa de queima para o ensaio de flamabilidade do PS puro e nanocompósitos de PS e ZnAl-L.....	107
Figura 5.33: Resultado da taxa de queima para o ensaio de flamabilidade do PS puro e nanocompósitos de PS e ZnAl-LP.	108
Figura 5.34: Resultado da taxa de queima para o ensaio de flamabilidade do PS puro e nanocompósitos de PS e ZnAl-P.	108
Figura 5.35: Curvas do ensaio de flexão para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnAl-L.....	110
Figura 5.36: Curvas do ensaio de flexão para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnAl-LP.	110
Figura 5.37: Curvas do ensaio de flexão para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnAl-P.	111
Figura 5.38: Imagens do MEV para a fratura do PS puro, (a) uma visão geral e (b) uma visão mais detalhada da região de transição da fratura.	114
Figura 5.39: Imagens do MEV para a fratura dos nanocompósitos de PS/ZnAl, (a) PS/ZnAl-L 2%, (b) PS/ZnAl-LP 2% e (c) PS/ZnAl-P 2%.	115
Figura 5.40: Imagens do MEV em alta resolução para a fratura dos nanocompósitos de PS/ZnAl, (a) PS/ZnAl-L 2%, (b) PS/ZnAl-LP 2% e (c) PS/ZnAl-P 2%.....	118
Figura 5.41: Difratoograma de raios x para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnCr-L.	120
Figura 5.42: Difratograms de raios x para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnCr-LP.....	120

Figura 5.43: Difractogramas de raios x para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnCr-P.....	121
Figura 5.44: Imagens do MET para o nanocompósito de PS/ZnCr-P 2% em (a) baixa resolução e (b) alta resolução.	122
Figura 5.45: Espectros de infravermelho por transformada de Fourier para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnCr-L.	123
Figura 5.46: Espectros de infravermelho por transformada de Fourier para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnCr-LP.	124
Figura 5.47: Espectros de infravermelho por transformada de Fourier para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnCr-P.	124
Figura 5.48: Curvas da calorimetria exploratória diferencial para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnCr-L.	126
Figura 5.49: Curvas da calorimetria exploratória diferencial para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnCr-LP.	126
Figura 5.50: Curvas da calorimetria exploratória diferencial para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnCr-P.	126
Figura 5.51: Curvas da análise termogravimétrica para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnCr-L.	127
Figura 5.52: Curvas da análise termogravimétrica para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnCr-LP.	128
Figura 5.53: Curvas da análise termogravimétrica para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnCr-P.	128
Figura 5.54: Resultado da taxa de queima para o ensaio de flamabilidade do PS puro e nanocompósitos de PS e ZnCr-L.	131

Figura 5.55: Resultado da taxa de queima para o ensaio de flamabilidade do PS puro e nanocompósitos de PS e ZnCr-LP.....	132
Figura 5.56: Resultado da taxa de queima para o ensaio de flamabilidade do PS puro e nanocompósitos de PS e ZnCr-P.....	132
Figura 5.57: Curvas do ensaio de flexão para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnCr-L.....	134
Figura 5.58: Curvas do ensaio de flexão para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnCr-LP.....	134
Figura 5.59: Curvas do ensaio de flexão para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnCr-P.....	135
Figura 5.60: Imagens do MEV para a fratura dos nanocompósitos de PS/ZnCr, (a) PS/ZnCr-L 2%, (b) PS/ZnCr-LP 2% e (c) PS/ZnCr-P 2%.....	139
Figura 5.61: Imagens do MEV em alta resolução para a fratura dos nanocompósitos de (a) PS/ZnCr-L 2%, (b) PS/ZnCr-LP 2% e (c) PS/ZnCr-P 2%.....	142
Figura 5.62: Difratoograma de raios x para os nanocompósitos de PS/NZP e PS puro.....	145
Figura 5.63: Imagens do MET para o nanocompósito de PS/NZP 3% em (a) baixa resolução e (b), (c), (d) em alta resolução.....	149
Figura 5.64: Imagens do MET para o nanocompósito de PS/NZP 5% em (a) baixa resolução e (b) em alta resolução.....	150
Figura 5.65: Espectros de infravermelho por transformada de Fourier para o PS puro e nanocompósitos de PS/NZP.....	151
Figura 5.66: Curvas da calorimetria exploratória diferencial para o PS puro e nanocompósitos de PS e NZP.....	152

Figura 5.67: Curvas da TGA para o PS puro e nanocompósitos de PS/NZP.....	154
Figura 5.68: Resultado da taxa de queima para o ensaio de flamabilidade do PS puro e nanocompósitos de PS e NZP.	156
Figura 5.69: Imagens do ensaio de flamabilidade para o PS puro (a) e (b) e para o PS/NZP 5% (c) e (d).....	158
Figura 5.70: Curvas do ensaio de flexão para o PS puro e nanocompósitos de PS e NZP.	159
Figura 5.71: Imagens do MEV para a fratura dos nanocompósitos de PS/NZP, onde (a) é com 0,5%, (b) 1%, (c) 2%, (d) 3%, (e) 4% e (f) 5% de reforço.....	162
Figura 5.72: Imagens do MEV em alta resolução para a fratura dos nanocompósitos de (a) PS/NZP 0,5%, (b) PS/NZP 1%, (c) PS/NZP 2%, (d) PS/NZP 3%, (e) PS/NZP 4% e (f) PS/NZP 5%.....	167

Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Polímeros e suas principais aplicações.....	14
Tabela 3.2: Combinação de cátions divalentes e trivalentes utilizados para síntese de HDLs, adaptado ^[8]	19
Tabela 3.3: Tipos de ânions intercalados em HDLs, adaptado ^[31]	21
Tabela 3.4: HDLs e algumas de suas aplicações.....	27
Tabela 3.5: Nanocompósitos comercializados, apresentando o material da matriz, reforço, propriedades melhoradas e aplicações ^[98]	42
Tabela 4.1: Parâmetros de injeção dos corpos de prova.....	61
Tabela 5.1: Bandas encontradas nos espectros de infravermelho por transformada de Fourier para os hidróxidos duplas lamelares formados por ZnAl e ZnCr sem modificação.....	65
Tabela 5.2: Valores dos espaçamentos basais (d) para os hidróxidos duplos lamelares de ZnAl sem modificação e intercalado com laurato, palmitato e laurato/palmitato.....	71
Tabela 5.3: Valores dos espaçamentos basais (d) para os hidróxidos duplos lamelares de ZnCr sem modificação e intercalado com laurato, palmitato e laurato/palmitato.....	72
Tabela 5.4: Bandas encontradas nos espectros de infravermelho por transformada de Fourier para os hidróxidos duplas lamelares formados por ZnAl e ZnCr modificados com os ânions laurato, laurato/palmitato e palmitato.....	79
Tabela 5.5: Bandas encontradas nos espectros de infravermelho por transformada de Fourier para o PS puro e nanocompósitos de PS/HDL ^[52,53,57]	99

Tabela 5.6: Temperaturas para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnAl, intercalado com laurato, palmitato e laurato/palmitato.....	105
Tabela 5.7: Valores da tensão de flexão e deformação na quebra para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnAl, intercalado com laurato, palmitato e laurato/palmitato.....	112
Tabela 5.8: Valores do módulo de flexão para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnAl, intercalado com laurato, palmitato e laurato/palmitato.....	113
Tabela 5.9: Temperaturas para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnCr, intercalado com laurato, palmitato e laurato/palmitato.....	130
Tabela 5.10: Valores da tensão de flexão e deformação na quebra para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnCr, intercalado com laurato, palmitato e laurato/palmitato.....	136
Tabela 5.11: Valores do módulo de flexão para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnCr, intercalado com laurato, palmitato e laurato/palmitato.....	138
Tabela 5.12: Valores de transição vítrea para o PS puro e nanocompósitos de PS e NZP.....	153
Tabela 5.13: Temperaturas para o PS puro e nanocompósitos de PS/NZP.....	155
Tabela 5.14: Valores da tensão de flexão e deformação na quebra para o PS puro e nanocompósitos de PS e NZP.....	160
Tabela 5.15: Valores do módulo de flexão para o PS puro e nanocompósitos de PS e NZP.....	161

Nomenclaturas

DRX – Difração de raios x.

DSC – Calorimetria exploratória diferencial.

d – Espaçamento basal.

FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.

HDL – Hidróxido duplo lamelar.

HDLs – Hidróxidos duplos lamelares.

HSD – Hidroxissal duplo.

HSL – Hidroxissal lamelar.

HSLs – Hidroxissais lamelares.

L – Laurato.

LP – Laurato/Palmitato.

MET – Microscópio eletrônico de transmissão.

MEV – Microscópio eletrônico de varredura.

NZ – Hidroxinitrato de zinco.

NZP – Hidroxinitrato de zinco modificado com ânion palmitato.

P – Palmitato.

PS – Poli(estireno).

PS/NZP - Nanocompósito de poli(estireno) e hidroxinitrato de zinco modificado com ânion palmitato.

PS/ZnAl – L – Nanocompósito de poli(estireno) e hidróxido duplo lamelar formado pelos cátions de Zn e Al modificado com ânion laurato.

PS/ZnAl – LP – Nanocompósito de poli(estireno) e hidróxido duplo lamelar formado pelos cátions de Zn e Al modificado com ânion laurato/palmitato.

PS/ZnAl – P – Nanocompósito de poli(estireno) e hidróxido duplo lamelar formado pelos cátions de Zn e Al modificado com ânion palmitato.

PS/ZnCr – L – Nanocompósito de poli(estireno) e hidróxido duplo lamelar formado pelos cátions de Zn e Cr modificado com ânion laurato.

PS/ZnCr – LP – Nanocompósito de poli(estireno) e hidróxido duplo lamelar formado pelos cátions de Zn e Cr modificado com ânion laurato/palmitato.

PS/ZnCr – P – Nanocompósito de poli(estireno) e hidróxido duplo lamelar formado pelos cátions de Zn e Cr modificado com ânion palmitato.

RMN – Ressonância magnética nuclear.

TBEC – Tert - butilperóxido-2-etilhexil carbonato.

TGA – Análise termogravimétrica.

ZnAl – L – Hidróxido duplo lamelar formado pelos cátions de Zn e Al modificado com ânion laurato.

ZnAl – LP – Hidróxido duplo lamelar formado pelos cátions de Zn e Al modificado com ânion laurato/palmitato.

ZnAl – P – Hidróxido duplo lamelar formado pelos cátions de Zn e Al modificado com ânion palmitato.

ZnCr – L – Hidróxido duplo lamelar formado pelos cátions de Zn e Cr modificado com ânion laurato.

ZnCr – LP – Hidróxido duplo lamelar formado pelos cátions de Zn e Cr modificado com ânion laurato/palmitato.

ZnCr – P – Hidróxido duplo lamelar formado pelos cátions de Zn e Cr modificado com ânion palmitato.

1 – INTRODUÇÃO

Os polímeros são macromoléculas constituídas por repetição de unidades monoméricas. O início da utilização dos polímeros pelo homem se confunde com a história. No entanto, o desenvolvimento sintético teve início em princípios do século XX, sobre base ainda empírica.

Atualmente, existe uma grande gama de polímeros com propriedades e aplicações nos mais diversos campos da engenharia. Todavia, os polímeros tradicionais apresentam limites de aplicação, sendo necessário o seu aperfeiçoamento ou mesmo o desenvolvimento de novos materiais que supram estas necessidades.

Como alternativa para o aprimoramento destes materiais poliméricos surgiram os compósitos poliméricos, que podem ser definidos como: “Compósito é uma combinação macroscópica de dois ou mais materiais distintos, havendo uma interface reconhecível entre eles”^[1]. Nesta combinação, os constituintes retêm suas identidades e atuam em conjunto, o que faz com que as propriedades do compósito sejam superiores à de cada constituinte individualmente.

Entretanto, com o contínuo desenvolvimento da tecnologia mundial, estes compósitos poliméricos, bem como os polímeros puros, não estão mais suprimindo algumas necessidades de melhoria de propriedades, como por exemplo, a resistência à tração, tenacidade à fratura, resistência a altas temperaturas e resistência à permeação de gases.

Com o objetivo de suprir estas necessidades, centros de pesquisas e indústrias de todo mundo estão desenvolvendo e pesquisando os nanocompósitos.

Os nanocompósitos são materiais híbridos em que, pelo menos um dos componentes, apresenta dimensões nanométricas. Tal como acontece nos compósitos tradicionais, um dos componentes serve de matriz, na qual as partículas do segundo material se encontram dispersas^[2].

O marco para o atual desenvolvimento dos nanocompósitos poliméricos, ocorreu quando dois pesquisadores japoneses, Fujiwara e Sakamoto, publicaram um trabalho onde foi produzido um nanocompósito de poli(amida)6 e argila (montimorilonita)^[3]. Este novo nanocompósito sintetizado apresentou uma significativa melhora nas suas propriedades mecânicas, térmicas e físicas. Desde então, os novos nanocompósitos desenvolvidos vêm apresentando ganhos expressivos, principalmente nas propriedades mecânicas e térmicas, quando comparados aos polímeros puros ou aos compósitos tradicionais, além de utilizar uma pequena quantidade de nanoreforços.

Nos últimos anos, o interesse pelos nanocompósitos de matriz polimérica vem crescendo acentuadamente em todos os campos. De acordo com pesquisa publicada pelo grupo BBC Research, o mercado mundial de nanocompósitos, em 2010, movimentou valores em torno de 800 milhões de dólares, já em 2011 esse valor apresentou um salto para 920 milhões de dólares. Estima-se que em 2016 o mercado mundial de nanocompósitos poliméricos chegue a movimentar valores de 2,4 bilhões de dólares. Do valor total movimentado em 2010, aproximadamente 50% foi em nanocompósitos com argila e, para 2016, estima-se movimento em torno de 58% do valor total para este tipo de material^[4].

Dentre os diferentes tipos de nanocompósitos de matriz polimérica, os reforçados com compostos lamelares são particularmente interessantes, pois apresentam melhores ganhos em propriedades mecânicas, térmicas, permeabilidade reduzida a gases, entre outras, quando comparados aos polímeros puros ou aos compósitos tradicionais^[5]. Exemplos de compostos lamelares suscetíveis à intercalação por um polímero são os fosfatos metálicos, óxidos de grafite, argilas naturais (montimorilonita, caulinita, saponita), os hidróxidos duplos lamelares e os hidroxissais lamelares.

A maioria dos trabalhos com compostos lamelares tem se concentrado no uso de argilominerais trocadores catiônicos naturais (principalmente montimorilonita), porém outros materiais lamelares, naturais e sintéticos, além de materiais fibrosos, que apresentam grande potencial de aplicações, ainda são poucos explorados.

Entre os diferentes tipos de compostos lamelares, destacam-se os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) também denominados argilas aniônicas do tipo hidrotalcita. Os HDLs são uma classe de compostos lamelares naturais ou sintéticos de composição química $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2][A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O]$, em que M^{II} representa um cátion divalente, M^{III} representa um cátion trivalente, A^{m-} representa um ânion m-valente e n representa o número de moléculas de água^[6,7]. Os HDLs apresentam uma estrutura semelhante à da brucita ($Mg(OH)_2$), e podem ser sintetizados por meio de rotas relativamente simples com um custo relativamente baixo. Além de reforços para nanocompósitos, apresentam diversas aplicações como, por exemplo, catalisadores, precursores e suportes para catalisadores, adsorventes, antiácido estomacal^[8] e na liberação controlada de fertilizantes^[9].

Os hidroxissais lamelares (HSLs) são outro tipo de compostos lamelares com recente destaque. Estes materiais, assim como os HDLs, apresentam uma estrutura semelhante à da brucita, contudo são representados pela fórmula geral $M^{x+}(OH)_{x-y}(A^{m-})_{y/m} \cdot nH_2O$, em que M representa um cátion metálico e A um ânion com carga m-^[10,11]. Estes materiais também apresentam rotas de síntese relativamente simples, a um custo relativamente baixo e podem ser aplicados como reforços para nanocompósitos^[12], agentes anticorrosivos^[13], incorporação topotática de cátions divalentes^[10] e materiais com propriedades magnéticas^[10].

Para a produção dos nanocompósitos existem algumas rotas de síntese já conhecidas, sendo assim, a polimerização *in situ* é particularmente interessante, uma vez que possibilita uma distribuição mais homogênea do reforço inorgânico na matriz orgânica, sendo fundamental para a síntese de materiais de alta qualidade. Em um polímero fundido, por exemplo, a distribuição do reforço não é homogênea devido à viscosidade do meio, sendo que as agregações das partículas nanométricas são difíceis de serem evitadas^[14].

Assim, neste trabalho, foram sintetizados dois tipos de hidróxido duplo lamelar (HDL), modificados com ácido láurico (laurato), ácido palmítico (palmitato) e uma mistura destes dois ácidos (laurato/palmitato). Também foi sintetizado um tipo de hidroxissal lamelar (HSL) modificado com ácido palmítico (palmitato). Estes

compostos lamelares foram sintetizados com o principal objetivo de incorporá-los ao estireno e assim sintetizar, *in situ*, nanocompósitos de poli(estireno)/HDL e poli(estireno)/HSL.

Os HDLs foram sintetizados pelo método de coprecipitação. Já o HSL foi sintetizado em duas etapas, sendo a primeira etapa a síntese pelo método sal-base e a segunda etapa a reação de troca aniônica. Os HDLs e HSL foram caracterizados por difração de raios x (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise termogravimétrica (TGA).

Após as sínteses dos HDLs e HSL, foram realizadas as polimerizações do estireno, juntamente com os HDLs e HSL, para síntese dos nanocompósitos.

Estes nanocompósitos sintetizados foram caracterizados por DRX, FTIR, TGA, calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de transmissão (MET), ensaio de flexão, análise da fratura e teste de flamabilidade.

Os resultados obtidos demonstram que efetivamente estes novos nanocompósitos foram sintetizados. Estes nanocompósitos apresentam de uma forma geral, uma boa interação polímero – reforço com uma morfologia variando da intercalada/esfoliada a esfoliada. A estabilidade térmica e, principalmente, a propriedade mecânica apresentaram ganhos significativos em todos os materiais estudados, quando comparadas com o polímero puro.

2 – OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

- Sintetizar *in situ* e caracterizar novos nanocompósitos de poli(estireno) com hidróxidos duplos lamelares e hidroxissal lamelar.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar dois tipos de hidróxidos duplos lamelares, formados pelos pares de cátions de zinco-alumínio (ZnAl) e zinco-cromo (ZnCr), modificados com ácido láurico (laurato) (L), ácido palmítico (palmitato) (P) e uma mistura (50/50%) destes dois ácidos (laurato/palmitato) (LP).
- Sintetizar um hidroxissal lamelar, hidroxinitrato de zinco, modificado com ácido palmítico (palmitato) (NZP).
- Sintetizar nanocompósitos de PS sendo eles: o PS/ZnAl-L e PS/ZnCr-L; PS/ZnAl-P e PS/ZnCr-P; PS/ZnAl-LP e PS/ZnCr-LP e PS/NZP. Estes nanocompósitos foram produzidos nas proporções mássicas de 0,5, 1 e 2% para os HDLs e 0,5, 1, 2, 3, 4 e 5% para o HSL.
- Caracterizar os HDLs e HSL utilizando as técnicas: i) difração de raios x (DRX), ii) espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), iii) microscopia eletrônica de varredura (MEV) e iv) análise termogravimétrica (TGA).
- Caracterizar os nanocompósitos utilizando as técnicas: i) difração de raios x (DRX), ii) espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), iii) análise termogravimétrica (TGA), iv) microscopia eletrônica de transmissão (MET), v) calorimetria exploratória diferencial (DSC), vi) ensaio de flexão, vii) análise da fratura e viii) teste de flamabilidade.
- Investigar a influência da utilização de diferentes tipos e proporções de hidróxidos duplos lamelares nos nanocompósitos produzidos.

- Comparar os resultados obtidos entre o PS puro e os nanocompósitos produzidos através das técnicas de caracterização utilizadas.
- Comparar os resultados obtidos entre os nanocompósitos reforçados com HDL e os com HSL.

3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 – Introdução aos polímeros

3.1.1 – Introdução

O início da utilização dos polímeros pelo homem se confunde com a própria história, não apresentando assim uma data ou um momento marcante deste início. Contudo, os mais antigos indícios da utilização destes materiais ocorreram no Egito e Roma antiga, uma vez que estes povos utilizaram polímeros naturais com o principal objetivo de colar e vedar. Com o passar do tempo e a evolução da humanidade, no século XVI, com o advento das grandes descobertas, o povo europeu (principalmente portugueses e espanhóis) tiveram contato a nova diversidade do “novo mundo”. Dentre esta nova diversidade, houve contato destes povos com um produto extraído de uma “nova” árvore natural das américas (*Havea brasiliensis*); este produto apresentava características e propriedades diferentes de tudo que se conhecia na época. Quando este material foi levado e utilizado na Europa, passou a ser chamado de borracha principalmente pela sua capacidade de apagar marcas feitas a lápis. Assim como os povos antigos, nesta época os polímeros naturais eram utilizados, porém não muito compreendidos^[15].

Relatos sobre a síntese do primeiro polímero sintético foram apresentados por Leo Baekeland, em 1912. Nesta síntese, foi obtido o material que hoje conhecemos como baquelite, termo derivado do nome de seu inventor. Este material foi obtido através da reação de fenol com formaldeído e até o fim da primeira guerra mundial, as descobertas nesta área foram por acaso, por vias empíricas. Somente em 1920, Hermann Staudinger, cientista alemão, propôs a teoria da macromolécula^[15].

Os polímeros são materiais formados por reações de polimerização, nas quais moléculas de substâncias simples definidas como monômeros, reagem entre si, formando moléculas maiores. Estes polímeros podem ter origem natural, artificial (polímeros naturais modificados) ou sintética, de natureza orgânica ou inorgânica^[15-18].

Atualmente existe uma gama imensa de polímeros derivados de diferentes compostos químicos, com propriedades e aplicações nos mais diversos campos da engenharia. Cada polímero é indicado para uma ou mais aplicações dependendo de suas propriedades físicas, mecânicas, elétricas, óticas, dentre outras.

3.1.2 – Estrutura, tipos e classificações dos polímeros

Uma cadeia polimérica é uma macromolécula formada a partir de unidades de repetição (meros) unidos ou ligados por meio de ligações primárias fortes, definidas como intramoleculares, normalmente do tipo covalentes. Já as cadeias poliméricas distintas, ou segmentos de uma mesma cadeia, se atraem por forças secundárias fracas, definidas como intermoleculares^[15].

Por meio destas ligações, as cadeias poliméricas se configuram em diferentes arquiteturas moleculares. Basicamente, os polímeros apresentam três tipos de arquiteturas moleculares, sendo elas: cadeias lineares, as quais não possuem nenhum tipo de ramificações; cadeias ramificadas, as quais apresentam pequenas ramificações e neste caso podemos dividir as cadeias ramificadas em 3 tipos: ramificada de arquitetura aleatória, ramificada de arquitetura estrelada e ramificada de arquitetura pente; e, por último, cadeias com ligações cruzadas, as quais formam retículos, resultando em polímero reticulado, polímero com ligações cruzadas ou polímero tridimensional^[15-19]. A Figura 3.1 apresenta estas arquiteturas moleculares.



Figura 3.1: Tipos de arquiteturas moleculares em polímeros, a – cadeias lineares; b – cadeias ramificadas (aleatória); c – cadeias com ligações cruzadas.

Os polímeros também podem se diferenciar quanto à morfologia das cadeias poliméricas, sendo denominados de amorfos, quando suas cadeias estão em um

estado desorganizado, sem que haja um ponto de fusão fixo; polímeros cristalinos, onde suas cadeias estão em estado ordenado, existindo uma forma “definida”, possuindo um ponto de fusão definido; e, por fim, existem os polímeros semicristalinos, os quais possuem na mesma estrutura fases amorfas e cristalinas. Em geral, os polímeros ou são totalmente amorfos, ou se apresentam prioritariamente no estado semicristalino^[15].

Atualmente existe um considerável número de polímeros. Cada um destes polímeros apresenta características e aplicações variadas. A petroquímica do polímero basicamente é desenvolvida a partir da nafta, um dos produtos oriundos da destilação do petróleo. A nafta, após um tratamento térmico apropriado, gera várias frações gasosas contendo moléculas saturadas e insaturadas. As moléculas insaturadas são separadas e utilizadas para síntese de monômeros. A Figura 3.2 apresenta as rotas simplificadas para produção de alguns dos principais polímeros comerciais^[15,20].

Com esta imensa gama de polímeros derivados de diferentes compostos químicos, com propriedades e aplicações nos mais diversos campos da engenharia, faz-se necessária uma classificação dos mesmos. Existem na literatura várias classificações de polímeros dependendo dos aspectos que são utilizados.

Quando classificamos os polímeros de acordo com sua estrutura química, temos os polímeros de cadeias carbônicas e polímeros de cadeias heterogêneas. Dentre os polímeros de cadeias carbônicas, temos as poli(olefinas), polímeros de dienos, polímeros estirênicos, polímeros clorados, polímeros fluorados, polímeros acrílicos, poli(vinil ésteres) e poli(fenol-formaldeído). Já para os polímeros de cadeias heterogêneas, temos os poli(éteres), poli(ésteres), poli(carbonatos), poli(amidas), poli(uretanos), aminoplásticos, derivados da celulose e siliconas^[15].

Os polímeros também são classificados de acordo com seu método de preparação, sendo classificados como polímeros de adição ou polímeros de condensação.

Quanto ao comportamento mecânico, existem os plásticos, os elastômeros e as fibras, sendo os plásticos subdivididos em termoplásticos e termorrígidos^[15-18].

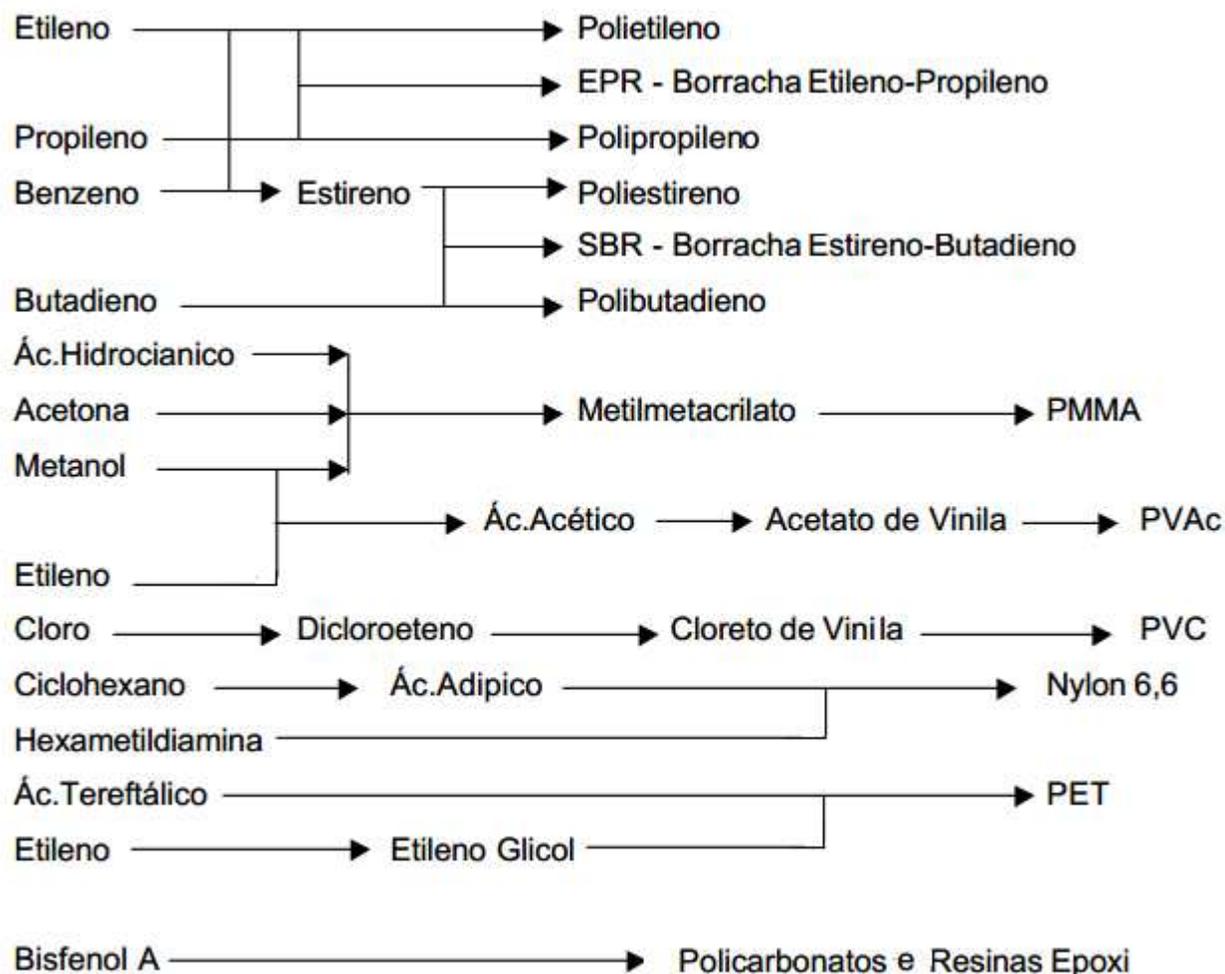


Figura 3.2: Rotas de produção de vários polímeros, adaptado^[20].

Existe outra classificação que utiliza as propriedades mecânicas dos materiais, mas neste caso, diferentemente do comportamento, considerando-se o desempenho mecânico destes. Nesta classificação existem os termoplásticos convencionais ou *commodities*, polímeros de primordialmente, baixo custo, alta produção e nível de propriedades mecânicas baixas. Este grupo é composto por polímeros como poli(propileno), poli(etileno), poli(estireno) e poli(cloreto de vinila). Os termoplásticos especiais compreendem outro grupo desta classificação, sendo polímeros com um custo um pouco maior que os convencionais e propriedades melhoradas. Neste grupo estão o poli(etileno vinil acetato), poli(estireno-co-acrilonitrila), poli(tetrafluor etileno) e poli(metacrilato de metila). Os termoplásticos de engenharia são o terceiro

grupo, onde os polímeros apresentam alto custo e ótimas propriedades para aplicações que necessitam de melhores desempenhos. Neste grupo estão as poli(amidas), poli(etileno tereftalato), poli(butadieno tereftalato), poli(acetais), poli(carbonato) e poli(acrilonitrila butadieno estireno)^[15-19].

3.1.3 – Métodos de sínteses de polímeros

As sínteses de polímeros são técnicas bem conhecidas e de grande disseminação na literatura. Existem basicamente quatro técnicas, principais, de síntese poliméricas, sendo elas: a polimerização em solução, em suspensão, em emulsão e em massa. Cada uma destas técnicas possui condições específicas, originando polímeros com características e propriedades diferentes. A seguir será feita uma descrição da técnica de polimerização em massa, a qual foi utilizada neste trabalho.

A polimerização em massa é o método mais direto de polimerização. O processo consiste em aquecer o monômero em um reator (ou molde), na presença de um iniciador e, em alguns casos, de um composto capaz de controlar a massa molar do polímero.

Assim, nesta técnica de polimerização tem-se no sistema apenas a presença de monômeros e iniciador, sem que haja nenhum tipo de solvente no sistema. Alguns aditivos ainda podem ser adicionados ao meio reacional para conferir características especiais ao polímero, ou para reforçar algumas de suas propriedades. Estes aditivos não reagem, teoricamente, com nenhuma molécula presente no sistema, participando apenas como coadjuvantes.

O processo de polimerização em massa é uma técnica que produz polímeros com elevado grau de pureza e possui baixo custo de operação. Devido à alta exotermicidade da reação, característica de grande parte das reações de polimerização, pode haver uma grande dificuldade no controle da temperatura do meio reacional. À medida que a conversão aumenta, ocorre a formação de uma mistura viscosa de monômero - polímero, tornando cada vez mais difícil manter uma agitação suficiente para deixar o sistema homogêneo. Caso a viscosidade aumente o

suficiente para que a agitação seja comprometida, a troca térmica fica severamente prejudicada, gerando os chamados “pontos quentes” (diferentes temperaturas em diferentes pontos do reator), podendo até ocorrer à aceleração da reação. O disparo da reação ocorre quando o processo perde a capacidade de troca térmica, ou seja, quando o calor gerado não consegue mais ser retirado do meio reacional, comprometendo a qualidade do produto final (alargamento da distribuição das massas molares)^[18,21,22].

Para evitar os problemas citados, a polimerização em massa é geralmente conduzida em baixas temperaturas e com baixas concentrações de iniciadores, de forma a se ter um melhor controle da polimerização. Porém isto implica em tempo maior para a polimerização e maiores valores das massas molares do polímero formado.

Geralmente, as reações de polimerização em massa são conduzidas em batelada. É muito comum que este tipo de reação seja realizado dentro de um molde, de onde ao final da reação, o produto é retirado estando pronto para uso. Desta forma, não há a necessidade de uma etapa posterior de transformação. Um exemplo típico de reação de polimerização em massa dentro de um molde é a produção de lentes plásticas amorfas. Peças como as de poli(metacrilato de metila) apresentam excelentes qualidades ópticas devido a sua obtenção por moldagem sob pressão.

3.1.4 – Propriedades e aplicações dos polímeros

Os materiais poliméricos apresentam inúmeras propriedades e, como consequência, grande diversidade de aplicações. No vasto universo dos materiais poliméricos, existem materiais com propriedades específicas, bem como materiais que apresentam, ao mesmo tempo, várias propriedades desejáveis.

O PS é um polímero obtido pela polimerização do seu monômero estireno em uma reação de adição. O estireno apresenta em sua composição dois grupos CH_2 e um anel benzênico como ilustra a Figura 3.3. Este polímero, geralmente, apresenta-se sólido em temperatura ambiente, brilhante e com transparência cristalina, sendo

também denominado PS cristal. Todavia, este material apresenta certa fragilidade, o que limita sua aplicação^[23].

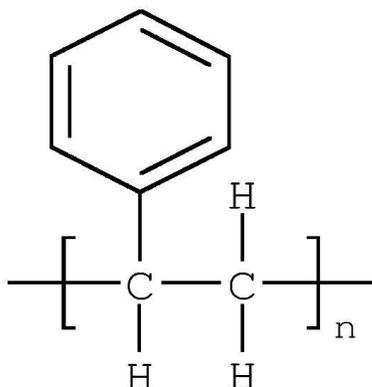


Figura 3.3: Estrutura do estireno (monômero).

O PS é considerado o pioneiro entre os termoplásticos de uso e produção industrial e na atualidade é usado para inúmeras aplicações, dentre elas, no Brasil, destacam-se aplicações principalmente na indústria civil, automotiva, de embalagens, componentes técnicos, calçados e utilidades domésticas^[23].

As propriedades apresentadas pelos polímeros são diversas, bem como a quantidade de polímeros existentes (plásticos, borrachas, adesivos, tintas, espumas, fibras e filmes). Geralmente, as propriedades mais estudadas e caracterizadas são as propriedades térmicas e mecânicas destes materiais. Além destas, outras propriedades são consideradas quando utilizam-se polímeros para diferentes aplicações:

- Peso reduzido;
- Baixa resistividade elétrica (quando não produzidos para serem condutores);
- Baixo custo;
- Elasticidade;
- Elevada processabilidade;
- Resistência a agentes atmosféricos.

Basicamente, é de fundamental importância para a seleção destes materiais, saber correlacionar estrutura – processamento – propriedades – aplicações.

No campo da aplicação dos materiais poliméricos também existem inúmeras possibilidades. A Tabela 3.1 apresenta, resumidamente, os principais polímeros e suas aplicações usuais.

Tabela 3.1: Polímeros e suas principais aplicações.

Polímero	Aplicações
Poli(acrilonitrila-butadieno-estireno)	Partes Automotivas
Poli(amida)	Fibras e Roupas
Poli(acetato de vinila)	Revestimentos
Poli(carbonato)	Lentes
Poli(estireno)	Peças automotivas, eletroeletrônicos
Poli(etileno)	Embalagens, filmes
Poli(metacrilato de metila)	Janelas, portas
Poli(propileno)	Peças diversas, tapetes
Poli(uretano)	Espumas, roupas isolantes
Poli(cloreto de vinila)	Tubos e conexões
Poli(tetrafluor etileno) (Teflon)	Antiaderente

3.2 – Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs)

3.2.1 - Introdução

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) foram descobertos em meados de 1842, na Suécia; o material descoberto naquela época é o que hoje conhecemos como hidrotalcita. Após esta descoberta, um grande número de minerais com

estrutura semelhante ao novo material descoberto, foram relatados e passaram a ser chamados pelos mineralogistas da época como “sjögrenite-hydrotalcite”. Entretanto a fórmula exata da hidrotalcita $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}] \text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ só foi reportada em 1915, por Manasse^[24].

O aumento no interesse pela estrutura e síntese dos HDLs ocorreu após a publicação de uma série de artigos produzidos por Feitknecht, nos quais foram identificados os materiais produzidos como “doppelschichtstrukturen” (estrutura de dupla camada)^[25-27]. Estes materiais foram descritos com uma estrutura na qual existe uma lamela formada por um hidróxido metálico intercalado por outra lamela, de um segundo hidróxido metálico. Todavia, esta teoria para a estrutura destes compostos foi refutada por Allmann^[28] e Taylor^[29], que após uma análise de difração de raios x em um monocristal, comprovaram que na mesma lamela coexistiam os dois cátions^[30].

A primeira patente mencionada para compostos do tipo hidrotalcita surgiu em 1970. O material produzido por precipitação apresentava boa atividade catalítica para reações de hidrogenação. No mesmo período a empresa Bayer AG[®] iniciava a produção de MgAl-CO_3 -HDL como antiácido e patenteou este material com o nome comercial de Talcid[®]. Atualmente outras empresas farmacêuticas produzem este mesmo material com a mesma finalidade^[31].

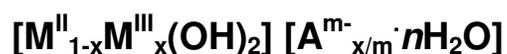
Na atualidade existe um crescente interesse pelos HDLs, principalmente devido à grande versatilidade que estes materiais apresentam depois de intercalados ou funcionalizados, permitindo assim a aplicação destes em diversos campos da pesquisa e tecnologia.

3.2.2 – Composição química, estrutura e nomenclatura

Atualmente existe uma grande variedade de nomenclaturas utilizadas para designar os HDLs (naturais ou sintéticos): argilas aniônicas, compostos do tipo hidrotalcita, compostos do tipo piroaurita, sais duplos lamelares, hidróxidos metálicos mistos, dentre outros^[8,31,32].

O termo HDL tem sido mais utilizado nos últimos anos, e como os HDLs sintéticos não apresentam composições bem definidas, fica inviável a nomeação destes como argilominerais naturais (hidrotalcita, piroaurita, manasseita)^[31], tornando HDL o termo mais adequado.

Os HDLs na atualidade apresentam uma composição química e estrutura bem conhecidas. A composição química destes materiais é representada pela seguinte fórmula geral:



Em que M^{II} representa um cátion divalente, M^{III} representa um cátion trivalente, A^{m-} representa um ânion m-valente e n representa o número de moléculas de água.

A estrutura dos HDLs pode ser descrita através da estrutura da brucita. A brucita é um mineral constituído de hidróxido de magnésio, o qual tem como fórmula química $Mg(OH)_2$.

Estruturalmente a brucita apresenta cátions de magnésio localizados no centro de octaedros levemente distorcidos, os quais possuem em seus vértices ânions hidroxilas. Estes octaedros compartilham arestas formando uma estrutura de camadas planas e neutras, que se mantêm unidas graças a forças intramoleculares, ligações de hidrogênio^[5,8,11,30]. A estrutura está representada na Figura 3.4.

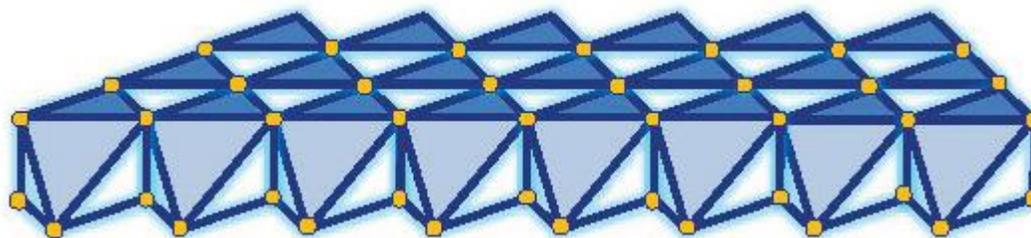


Figura 3.4: Estrutura esquemática de uma lamela da brucita $Mg(OH)_2$, adaptado^[33].

Quando, nesta estrutura de camadas, ocorre a substituição isomórfica de cátions bivalentes por cátions trivalentes, a lamela passa a apresentar uma carga residual positiva, mas com a estrutura semelhante à lamela da brucita. Para que o sistema, ou lamelas, torne-se eletricamente neutro faz-se necessária a presença de íons entre estas lamelas (interlamelares). Estes ânions, juntamente com as moléculas de água, irão promover o empilhamento das camadas do HDL, por meio de ligações de hidrogênio e forças eletrostáticas, em um sistema interlamelar pouco organizado^[5,8,10,11,,30,31]. A Figura 3.5 mostra uma representação esquemática da estrutura dos HDLs.

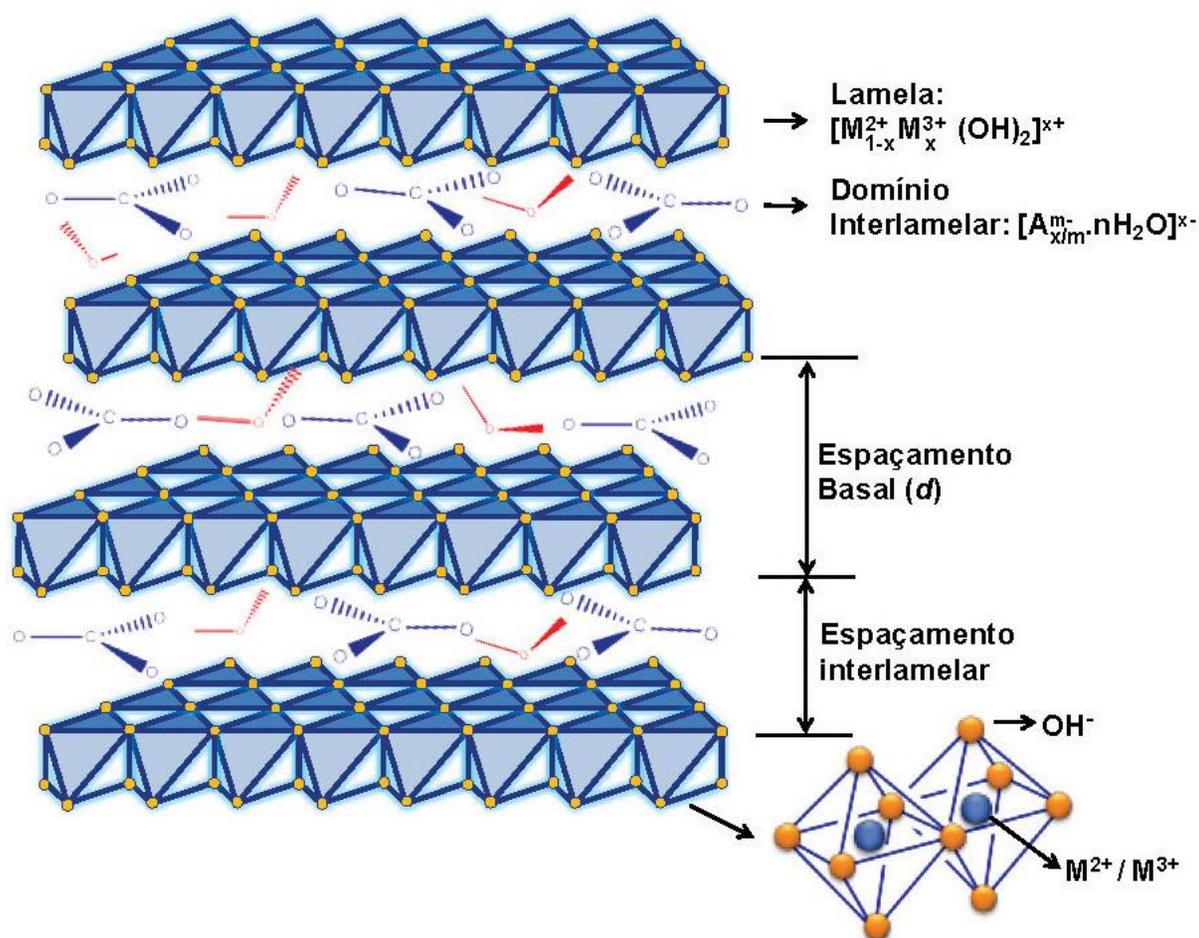


Figura 3.5: Estrutura esquemática dos HDLs, adaptado^[33].

Nos HDLs, o domínio interlamelar corresponde à região entre as camadas inorgânicas adjacentes. Estudos demonstram que nesta região existem basicamente moléculas de água e ânions. A quantidade de moléculas de água é determinada por alguns fatores, como a natureza do ânion interlamelar, a pressão do vapor de água e a temperatura^[30,34,35].

Estas moléculas de água estão ligadas às camadas de hidróxidos metálicos, bem como aos ânions interlamelares através de ligações de hidrogênio. Estudos, utilizando ressonância magnética nuclear (RMN), apontam que as ligações de hidrogênio nesta região estão em constante quebra e formação, sugerindo assim que as moléculas de água nesta região estão em um contínuo estado de fluxo, o que leva alguns autores a considerar o domínio interlamelar como um estado quase líquido e extremamente complexo^[30,36].

Na estrutura dos HDLs, as camadas inorgânicas podem ser empilhadas de acordo com duas simetrias diferentes, sendo elas do tipo romboédrica ou hexagonal^[30], como é apresentado na Figura 3.6.

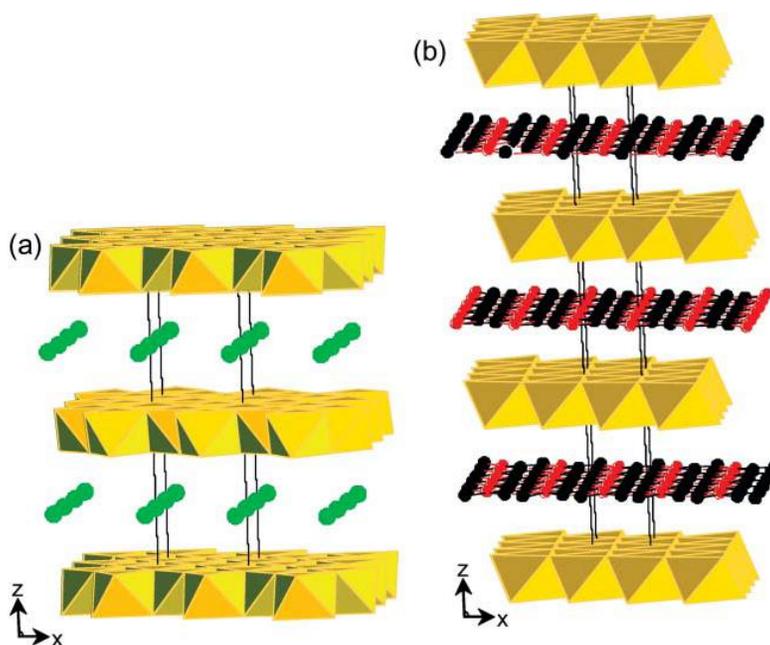


Figura 3.6: Estrutura geral de empilhamento para os HDLs: (a) hexagonal (b) romboédrica^[30].

Um vasto número de HDLs naturais e sintéticos, contendo uma ampla variedade de cátions metálicos, têm sido produzidos e estudados. Através da variação e da proporção entre estes cátions metálicos, bem como a substituição do ânion interlamelar é possível preparar uma grande variedade de HDLs, obtendo resultados variados de acordo com a variação utilizada, cátion ou ânion, e o método de síntese.

Inúmeros cátions podem fazer parte da composição dos HDLs, dentre eles podemos citar os cátions divalentes: Ca, Cu, Mg, Ni, Zn; e os cátions trivalentes: Al, Cr, e Fe. A Tabela 3.2 apresenta as combinações de cátions di e trivalentes relatados para síntese dos HDLs.

Tabela 3.2: Combinação de cátions divalentes e trivalentes utilizados para síntese de HDLs, adaptado^[8].

CÁTIONS		TRIVALENTES											
		Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Sc	Ga	Ti *	La	V	Zr *
DIVALENTES	Mg	X	X	X	X	X		X	X		X	X	X
	Ni	X	X	X	X	X	X				X		
	Zn	X		X									
	Cu	X		X									
	Co	X	X	X	X					X	X		
	Mn	X		X		X			X				
	Fe	X	X										
	Ca	X											
	Li **	X											

* Tetravalente, ** Monovalente

Para um composto ser considerado um HDL, não é necessário que este seja constituído de apenas dois cátions metálicos. Como exemplos, Indira e colaboradores^[37] sintetizaram um HDL contendo como cátion divalente uma mistura de magnésio e zinco e como cátion trivalente o alumínio. Já Morpurgo e colaboradores^[38] sintetizaram vários HDLs formados pelos cátions divalentes de cobre, zinco e cobalto, combinados com o alumínio trivalente^[8].

Outro fator de extrema importância na composição dos HDLs é a razão entre os cátions metálicos M (II) e M (III). Esta razão, que também pode ser alterada,

determina a densidade de carga na lamela do HDL, apresentando grande influência sobre as propriedades do material, como a cristalinidade e troca iônica^[8,30,39].

Os HDLs, além das razões entre os cátions, podem ser produzidos com inúmeros tipos de ânions interlamelares, possibilitando a síntese de uma vasta gama de HDLs com propriedades químicas, elétricas e óticas distintas.

Além de todas as propriedades obtidas com diferentes tipos de ânions interlamelares, outra propriedade diretamente influenciada por estes nos HDLs é o espaçamento basal (d). Este espaçamento apresenta relação direta com as dimensões e grupos funcionais dos ânions intercalados. O número (monocamada, bicamada), tamanho, orientação do ânion, bem como interações entre ânion e camada são outros fatores críticos no espaçamento basal^[30]. A Figura 3.7 apresenta um esquema do espaçamento basal para alguns ânions.

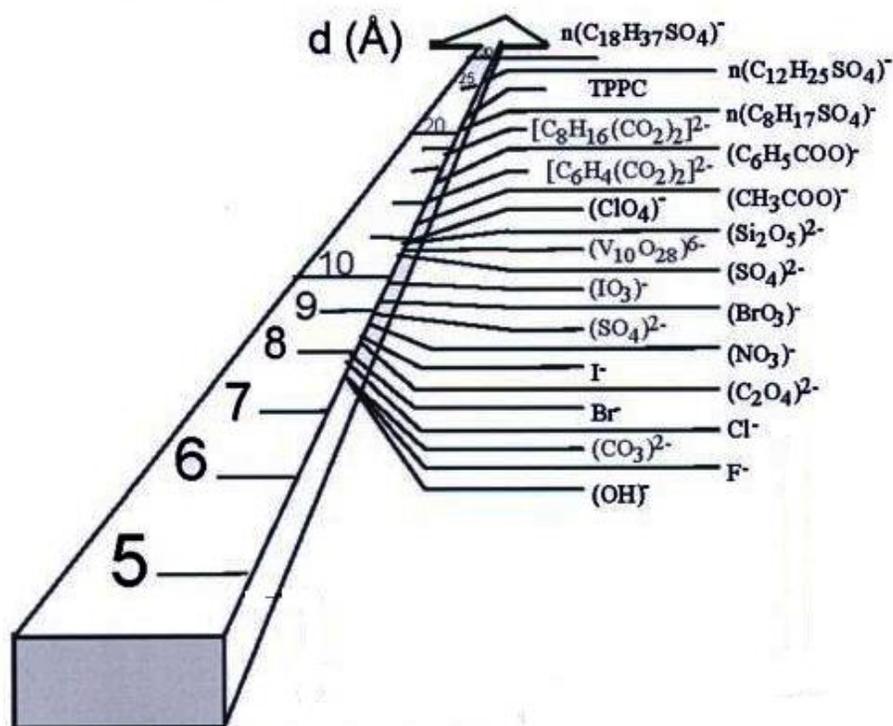


Figura 3.7: Espaçamento basal para diferentes ânions intercalados^[39].

Na literatura existe um grande número de estudos de síntese de HDLs com os mais variados tipos de ânions, dentre eles estão haletos, tensoativos, carboxilatos e

biomoléculas. A tabela 3.3 apresenta alguns ânions que já foram intercalados nos HDLs.

Tabela 3.3: Tipos de ânions intercalados em HDLs, adaptado^[31].

Ânions	Tipos
Haletos	F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻
Oxo-ânions	CO ₃ ⁻² , SO ₄ ⁻² , NO ₃ ⁻ , Cr ₄ ⁻² , Silicatos
Ânions complexos	[Fe(CN) ₆] ⁻⁴ , [NiCl ₄] ⁻² , [IrCl ₆] ⁻² , [PtCl ₆] ⁻²
Polioxo-metalatos	Vanadatos, Molibidatos, tungstatos
Carboxilatos	Tereftalatos e Benzoatos
Tensoativos	Dodecil-Sulfato, Octil-Sulfato, Dodecilbenzeno-Sulfonato
Fosfatos e Fosfonatos	H ₂ PO ₄ ⁻ , HPO ₄ ⁻² , C ₆ H ₅ PO ₃ H ⁻
Polímeros aniônicos	Poli(acrilato) e Poli(estireno-sulfonato)
Macro ciclos	Ftalocianinas e Porfirinas
Biomoléculas	Peptídeos, ATP e DNA
Compostos Lamelares	(Mg ₂ Al(OH) ₆) ⁺ [Mg ₃ (OH) ₂ /Si ₃ AlO ₁₀] ⁻

3.2.3 – Métodos de síntese dos hidróxidos duplos lamelares

Os HDLs são compostos que existem na natureza como argilominerais (naturais) ou podem ser sintetizados (sintéticos). Os HDLs naturais apresentam uma nomenclatura específica dependendo da sua composição e simetria. Em sua maioria, estes compostos naturais apresentam como ânion interlamelar o carbonato, porém sulfatos e cloretos também podem ser encontrados^[39]. Como exemplos temos:

- Hidrotalcita; Manasseita Mg, Al
- Piroaurita; Esjogrenita Mg, Fe
- Estictita; Barbetonita Mg, Cr
- Tacovita Ni, Al

- Reevesita	Ni, Fe
- Hidrocalumita	Ca, Al

A composição dos HDLs naturais são bastante complexas, e em geral existem outros elementos em menores quantidades, bem como, mistura de fases^[39].

Várias rotas de síntese para HDLs são descritas na literatura. Estas rotas podem ser divididas em dois grupos: Métodos de síntese direta e métodos de síntese indireta.

Entretanto, quando é realizada a síntese dos HDLs, inúmeros fatores devem ser considerados e controlados para que o produto final (HDL) tenha as propriedades requeridas. Dentre estes fatores, os mais importantes e com influência direta, são o grau de substituição de cátions M (II) por M (III), o pH da síntese, a natureza de cátions e ânions, a atmosfera utilizada durante a reação, concentração das soluções, velocidade de adição das soluções, pH final da suspensão obtida e temperatura utilizada durante a reação^[5,11,30,31,39].

Dentre os métodos de síntese direta é possível citar a rota de coprecipitação ou sal-base, método sal - óxido, síntese hidrotérmica, hidrólise induzida, método sol-gel e preparação eletroquímica^[8,23,31,39]. Entre os métodos de síntese indireta, é possível citar as rotas de troca aniônica simples, troca aniônica por regeneração do material calcinado e troca aniônica, usando fase dupla, com a formação de um sal entre os tensoativos^[8,23,31,39].

Serão descritos, brevemente, os métodos mais utilizados para síntese dos HDLs com ênfase no método de síntese direta por coprecipitação, método utilizado neste trabalho.

- Métodos de síntese direta:

Coprecipitação ou Sal-Base.

O método de coprecipitação ou sal-base é considerado o método mais utilizado para preparação dos HDLs. São encontrados na literatura inúmeros

trabalhos empregando este método, o qual pode ser realizado de duas formas diferentes: coprecipitação em pH constante e a coprecipitação em pH variável^[8,19,45,49,50].

O método de coprecipitação em pH variável consiste basicamente na adição de uma solução contendo sais com os cátions divalentes e trivalentes sobre uma solução contendo hidróxido e o ânion a ser intercalado^[8,40]. Este método foi originalmente desenvolvido por Feitknecht^[8,25], que utilizou soluções diluídas (0,01 a 0,1 mol.L⁻¹) para preparar um HDL do sistema [Mg-Cr-CO₃].

O método de coprecipitação em pH constante é, dentre os métodos de coprecipitação, o mais utilizado para obtenção de vários tipos de HDLs sintéticos. Foi o método utilizado neste trabalho. Este método, apresenta, geralmente resultados altamente satisfatórios, obtendo-se HDLs com ótima organização estrutural e pureza^[8,11,31].

Neste método utiliza-se o recurso de adicionar, ao mesmo tempo, as soluções dos sais dos cátions sobre a solução contendo o ânion a ser intercalado. Nesta síntese também é adicionada, durante a reação, uma solução básica, contendo geralmente hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH), para manter o pH da reação constante e em um valor considerado ótimo para a reação.

O método de coprecipitação em pH constante, tem como desvantagem a necessidade de uso de um aparato mais oneroso e como vantagem a maior homogeneidade dos materiais obtidos e a maior versatilidade, quanto ao controle das condições de processo^[8,23].

Geralmente, no método de coprecipitação, a reação é feita à temperatura ambiente, contudo em alguns casos pode ser utilizada uma temperatura maior, algo em torno de 55°C^[41]. A velocidade de adição tem influência direta na saturação da solução. Quanto menor for a velocidade de adição dos cátions metálicos, mais baixa saturação será obtida. Em contrapartida, com velocidades de adição rápidas, uma alta saturação será obtida^[11,31].

A condição de baixa saturação propicia a formação de materiais mais cristalinos, porque acarreta uma maior velocidade de nucleação e, conseqüentemente, um grande número de partículas de tamanho reduzido^[23,31].

Método do Sal-Óxido.

Este método de síntese está baseado na reação entre uma suspensão do óxido do metal divalente com uma solução do sal, formado pelo cátion trivalente e o ânion a ser intercalado. O procedimento consiste em adicionar quantidades constantes da solução do metal trivalente sobre a suspensão do óxido do metal divalente. Esta adição deve ocorrer durante um determinado intervalo de tempo, para que o pH permaneça constante^[8].

Como limitações deste método, pode-se citar dois principais itens: a possibilidade de obter o óxido do metal divalente e este reagir com a solução do metal trivalente e a possibilidade de o metal trivalente formar um sal solúvel com o ânion a ser intercalado, sendo que o ânion deve ser estável em meio ácido^[8,42].

Método Sol-Gel.

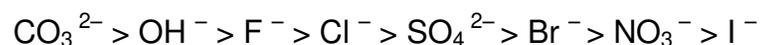
Neste método, ocorre a reação de uma solução alcoólica, por exemplo o etóxido de magnésio, dissolvida em HCl com uma solução contendo tri-sec-butóxido de alumínio. A mistura é aquecida sob refluxo e agitada até a formação do gel. Os materiais preparados por este método apresentam tamanho de poros controlados e elevada área superficial específica. O método sol-gel apresenta a grande vantagem de produzir materiais mais puros^[31,43].

- Métodos de síntese indireta.

Nos métodos de síntese indireta são utilizados HDLs, naturais ou sintéticos, como precursores. Estes métodos de síntese estão baseados em uma das propriedades mais relevante dos HDLs, a capacidade de troca, ou substituições de ânions interlamelares. Esta troca de ânions pode ser realizada de várias maneiras,

mas a principal propriedade requerida para estas trocas é a capacidade dos ânions envolvidos em estabilizar a estrutura lamelar do HDL.

A ordem da capacidade de estabilização dos ânions inorgânicos simples nas camadas dos HDLs foi descrita por Miyata^[44], e é mostrado abaixo.



Método de troca aniônica simples.

O método de troca aniônica simples pode ser conduzido de duas formas distintas: Troca aniônica em solução, no qual um HDL precursor, geralmente, contendo ânions interlamelares cloretos ou nitratos, é colocado em contato com uma solução concentrada do ânion que se quer substituir no HDL^[8,23]. A troca aniônica em meio ácido, no qual o HDL precursor deve conter um ânion interlamelar capaz de sofrer um ataque ácido. Neste método, sobre a suspensão contendo HDL é adicionada uma solução de ácido fraco, este ácido contém a base conjugada que se deseja intercalar no HDL^[45].

3.2.4 – Propriedades e aplicações dos hidróxidos duplos lamelares

Os HDLs apresentam inúmeras propriedades e aplicações relatadas, devido principalmente, ao grande número de composições e métodos de síntese pelos quais estes materiais podem ser produzidos. Assim, neste trabalho, apenas serão citadas as propriedades e aplicações com algumas descrições do que é de real importância para o desenvolvimento desta pesquisa.

Dentre as propriedades importantes para os HDLs temos a sua estabilidade térmica. Os HDLs geralmente resistem a temperaturas em torno de 600°C ou até que sua estrutura entre em colapso. Contudo a decomposição térmica dos HDLs é diretamente influenciada principalmente pela sua cristalinidade, a natureza dos cátions M (II) e M (III), a relação entre eles e entre o ânion interlamelar.

A capacidade de troca iônica é outra relevante propriedade dos HDLs, possibilitando a troca de ânions interlamelares e a grande gama de possibilidades de composição que estes materiais apresentam. Todavia, apesar dos HDLs serem constituídos por uma das principais classes de trocadores de ânions, são raros os trabalhos específicos sobre a quantificação da capacidade de troca iônica destes materiais^[5,8,23,30,31].

A porosidade e a área superficial dos HDLs, propriedades intimamente ligadas, são de grande importância para a aplicabilidade dos mesmos como adsorventes e catalisadores. Outras propriedades, tais como elétricas e ópticas são relatadas para aplicações específicas destes materiais^[5,8,23,30].

Dentre as várias aplicações dos HDLs, destaca-se a sua utilização como catalisadores e adsorventes. Os HDLs são geralmente utilizados como catalisadores para catálise básica e catálise redox. Na catálise básica são utilizados em reações de condensações aldólicas^[32,46], já na catálise redox são utilizados em reações de oxidação, síntese de metanol e síntese de alcoóis de cadeias longas^[32,47,48]. Como adsorventes, os HDLs podem ser utilizados principalmente, no tratamento de efluentes industriais contendo tensoativos, corantes e herbicidas ácidos^[49-51].

Outra aplicação muito conhecida dos HDLs é a sua utilização como antiácidos estomacais e no tratamento da úlcera gástrica. A empresa Bayer AG patenteou a produção de hidrotalcita como antiácido com o nome comercial de Talcid®.

Os HDLs, recentemente, foram utilizados uma nova aplicação, na qual estes materiais são utilizados como agente de reforço para síntese de nanocompósitos poliméricos^[41,52-58]. Esta nova aplicação apresenta relevante importância para o desenvolvimento deste trabalho.

Em nanocompósitos poliméricos, os HDLs geralmente são intercalados com ânions orgânicos, preferencialmente de cadeias longas, transformando assim o HDL em um material organofílico. O ânion orgânico utilizado tem como principal finalidade reduzir a polaridade da superfície das lamelas inorgânicas do HDL, possibilitando assim sua delaminação e o aumento da compatibilidade com o monômero ou polímero.

Os nanocompósitos produzidos com HDLs possuem variadas propriedades e características dependendo do tipo de HDL e polímero utilizado, bem como o método de síntese deste nanocompósitos^[41,52-58].

Outras aplicações relatadas para os HDLs são na composição de cimentos e na preparação de eletrodos modificados^[59,60]. A Tabela 3.4 resume as aplicações dos HDLs.

Tabela 3.4: HDLs e algumas de suas aplicações.

Fenômeno	Aplicação	Uso
Adsorção, sorção e troca iônica	Adsorventes	Tratamento de efluentes industriais
Catálise	Catalisadores	Reações de condensação aldólica, síntese de metanol e reações de oxidação
Neutralização	Médicas	Antiácidos estomacais
Intercalação	Componentes do cimento	Concreto
Transferência de carga	Eletroquímicas	Eletrodos modificados
Esfoliação	Cargas para nanocompósitos poliméricos	Indústrias da construção civil, automotiva, aeronáutica

3.3 – Hidroxissais Lamelares (HSLs)

3.3.1 – Introdução

Os materiais lamelares apresentam uma estrutura formada basicamente, por cristais. Estes cristais formam lamelas, empilhadas através de ligações fracas, tais como ligações de hidrogênio e van der Waals. Como exemplos destes materiais são possíveis citar os HSLs, e os HDLs.

A descoberta dos HSLs ainda é considerada imprecisa, porém estudos e relatos sobre estes materiais surgiram a partir das pesquisas e artigos publicados por Feitknecht^[25-27,61] nas décadas de 1930 e 1940. O estudo publicado em 1973 por Louër^[62] e colaboradores, apresenta um grande avanço para o melhor entendimento da estrutura destes materiais.

Atualmente, a literatura apresenta considerável número de estudos sobre HDLs, principalmente quando são analisadas suas propriedades físico-químicas, reações de modificações superficiais e aplicações^[10,30]. Entretanto, os estudos sobre HSLs são consideravelmente escassos e, quando encontrados, apresentam como ênfase a síntese e estrutura destes materiais. Devido ao escasso número de estudos sobre estes materiais e a ênfase apresentadas por eles, o estudo das aplicações dos HSLs ainda são consideravelmente restritas^[10].

3.3.2 – Estrutura e composição química

As estruturas dos HSLs, bem como a dos HDLs, podem ser consideradas uma variação (modificação) da brucita. Contudo, estas modificações são distintas para os HDLs e os HSLs.

Nos HDLs esta modificação, resumidamente, consiste na substituição isomórfica de cátions bivalentes por cátions trivalentes. Para os HSLs, a substituição isomórfica ocorre em uma fração dos sítios correspondentes às hidroxilas, os quais podem ser ocupados por outros ânions ou por moléculas de água, exigindo a presença de contraíons na segunda esfera de coordenação para estabilizar as cargas das lamelas^[10,63].

Os HSLs podem ser representados pela seguinte formula geral:



Em que \mathbf{M}^{x+} é um cátion metálico, como exemplos podem ser citados Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} e Cu^{2+} , e B representa um ânion de carga m-, denominado de contraíon, como exemplos de contraíons são apresentados os nitratos^[64,65], cloreto^[64,66], sulfato^[67,68], carbonatos^[69] e acetato^[70,71].

Estruturalmente, os HSLs podem ser classificados em dois tipos, conforme descrição proposta por Louër e colaboradores^[62]. Estes modelos estruturais estão baseados no empilhamento característicos dos hidroxinitratos de zinco e níquel e sua validade pode ser estendida para outros HSLs que apresentem cátions divalentes com raios próximos aos de zinco e níquel^[10,62,63,72].

Estes dois tipos de estruturas são denominados estruturas do tipo I e estrutura do tipo II. Na estrutura do tipo I, baseado no hidroxinitrato de níquel, os HSLs apresentam camadas formadas por octaedros com centros metálicos e contraíons ligados diretamente ao cátion metálico. Nas estruturas do tipo II, baseada no hidroxinitrato de zinco, os HSLs apresentam uma camada de cátions octaedricamente coordenados, onde uma parte deles se desloca para posições tetraédricas, formando outras camadas catiônicas. A base destes tetraedros compartilha as hidroxilas com a camada de octaedros e o ápice pode estar ocupado por contraíons, ou por moléculas de água. Devido esta pequena diferença na ocupação do ápice da estrutura, é possível dividir a estrutura do tipo II em tipo IIa, na qual o ápice é formado por contraíons, e o tipo IIb, onde o ápice é formado por moléculas de água^[62,63,72].

A Figura 3.8 apresenta a estrutura dos HSLs tipo I, representado pelo hidroxinitrato de cobre, e o tipo IIb, representado pelo hidroxinitrato de zinco, material utilizado nesta pesquisa.

Para entendimento da estrutura do hidroxinitrato de zinco, com fórmula nominal $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, é importante ressaltar que este material é considerado uma variação da lamela da brucita. Entretanto é possível também assumir o HSL como sendo uma variação estrutural do $Zn(OH)_2$, possuindo lamela semelhante à da brucita. Nesta estrutura, um quarto dos átomos de zinco presentes em sítios octaédricos são removidos das lamelas. Cada sítio octaédrico ocupado por íons Zn^{2+} compartilham suas arestas com dois octaedros vazios e quatro octaedros ocupados, gerando uma lamela com carga residual negativa ($[Zn_3(OH)_8]^{2-}$)^[11,62,64,72].

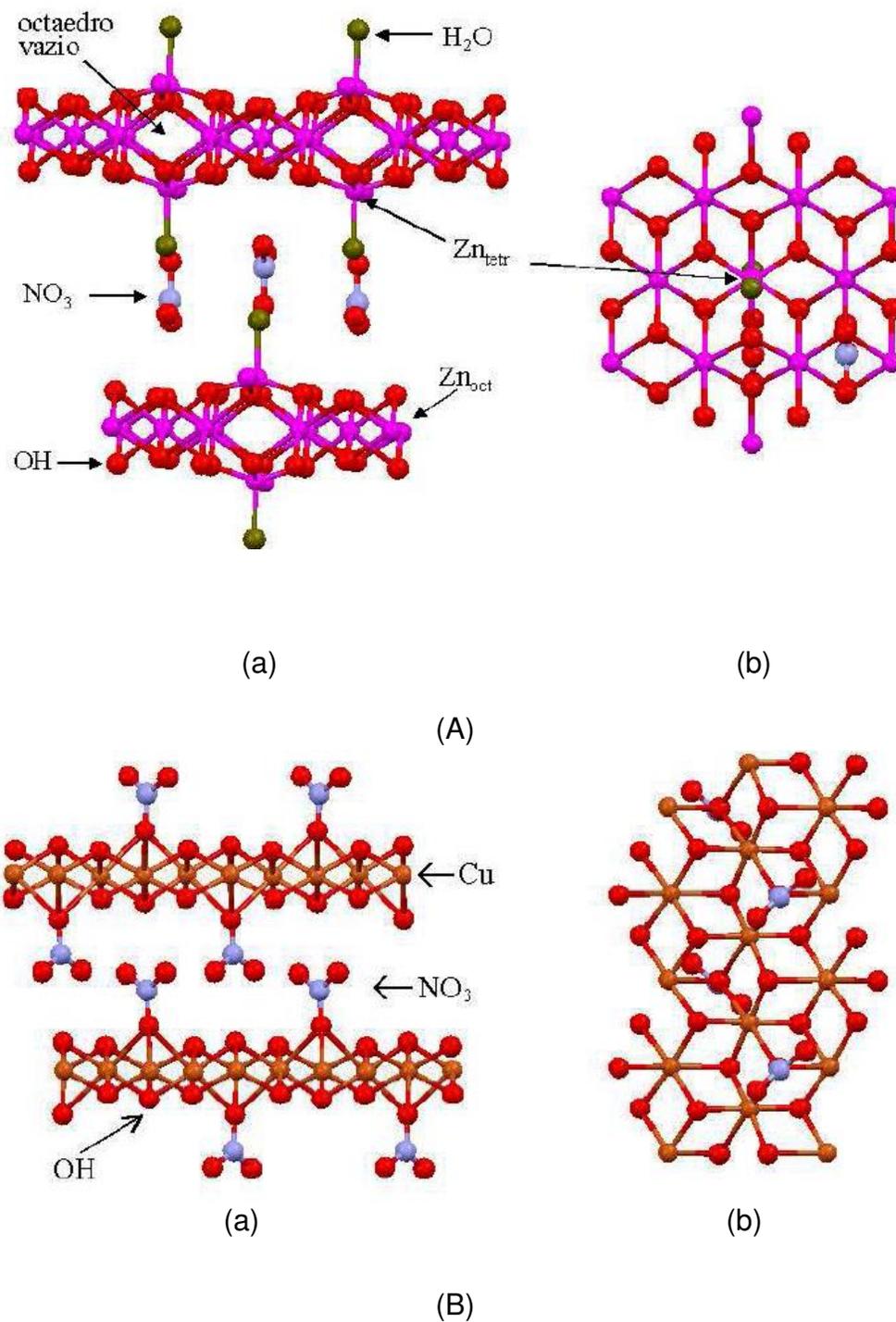


Figura 3.8: Representação esquemática da estrutura do hidroxinitrato de zinco (A) e hidroxinitrato de cobre (B). Nesta representação nota-se a visão lateral (a) e visão superior (b) das lamelas. Os átomos de hidrogênio foram retirados das representações para facilitar a visualização da estrutura^[72].

Como compensação para esta carga residual negativa, íons Zn^{2+} coordenam-se em uma geometria tetraédrica abaixo e acima dos octaedros vazios da lamela. A partir desta coordenação, três vértices de tetraedros se coordenam aos oxigênios da superfície da lamela de octaedros e a quarta posição do tetraedro se coordena com uma molécula de água. Assim a lamela apresenta-se carregada positivamente, $[Zn_3_{(octa)} (OH)_8 Zn_2_{(tetra)} (H_2O)_2]^{2+}$, onde “octa” e “tetra” referenciam-se aos íons zinco localizados nos sítios octaédricos e tetraédricos. Portanto, com as lamelas apresentando carga residual positiva, a lamela acomoda ânions em seu espaço interlamelar com o objetivo de balancear a carga residual existente. Assim, nesta estrutura, íons nitratos ocupam a região interlamelar do material em uma posição perpendicular ao plano das lamelas^[11,62,64,72].

No caso deste HSL, os íons nitratos não se coordenam diretamente aos íons metálicos, assim a estrutura lamelar é empilhada por meio de ligações de hidrogênio, onde dois átomos de oxigênio dos íons nitratos ligam-se às moléculas de água e o terceiro interage com as hidroxilas da lamela. Esta configuração estrutural facilita o deslocamento dos íons nitratos em reações de troca iônica quando comparados a outros HSLs, os quais os íons nitratos fazem parte da primeira esfera de coordenação^[11,72].

3.3.3 – Métodos de síntese dos hidroxissais lamelares

Os HSLs apresentam algumas rotas de síntese já conhecidas e utilizadas, dentre estas rotas existem a:

- Sal + Uréia (Solução): Nesta rota de síntese ocorre uma reação de hidrólise da ureia na presença de uma solução de um sal, por exemplo, nitrato de zinco. Durante o processo de hidrólise, são gerados hidróxidos de amônio em solução. Com a solução basificada, os íons metálicos precipitarão de forma lenta e controlada como um hidroxissal^[10,11,64].
- Sal + Ureia (Fundido): Esta rota de síntese pode ser considerada como uma variação do método anteriormente descrito, com a diferenciação na quantidade de água utilizada. A quantidade mínima de água utilizada origina

uma pasta, que se assemelha a um material fundido. Este método de síntese ainda é muito novo, contudo vem ganhando gradativamente espaço devido à redução ou eliminação do uso de solventes, bem como pela eliminação de extração ou purificação do produto final^[10,11].

- Hidrólise do sal e óxido: Para esta rota de síntese, um sal com metal divalente sofre hidrólise na presença de um óxido metálico do mesmo sal. A reação do óxido metálico (MO) com a solução de cátions, M^{2+} , com o mesmo metal divalente origina HSLs com a seguinte composição: $M(OH)_2^{-x}(A^{m-})_{x/m} \cdot nH_2O$. O diferencial desta rota, quando comparada com as demais é que quando são utilizados dois metais divalentes diferentes, no sal e no óxido, será produzido um material diferente do HSL, chamado de hidroxissal duplo (HSD)^[10].
- Método do sal-base: Esta rota de síntese é a mais utilizada para síntese dos HSLs e é o método utilizado neste trabalho. Nesta síntese a uma solução do sal desejado é adicionada uma base com o objetivo de precipitar o HSL desejado. O fator de maior importância que deve ser controlado neste tipo de síntese é raio molar do OH^-/M^{2+} ^[10,11].

Existem relatos em literatura de outras rotas de síntese para HSLs consideradas, menos convencionais, tais como o método sol-gel^[73], síntese hidrotermais^[71] e síntese via aquecimento de acetatos metálicos^[74].

3.3.4 – Aplicações para os hidroxissais lamelares

As aplicações dos HSLs ainda são pouco estudadas e conhecidas, porém, com base em suas principais propriedades, é possível traçar um perfil das principais aplicações destes materiais. Dentre estas possíveis aplicações é possível relatar seu uso como trocadores aniônicos com a principal propriedade de retenção seletiva de ânions^[75,76], incorporação topotática de cátions divalentes^[66,77], precursores de óxidos metálicos^[74,78], agentes anticorrosivos^[79,80], catalisadores para esterificação de ácidos graxos^[81], suporte para nanopartículas metálicas^[82,83], síntese de materiais com propriedades magnéticas^[84] e a aplicação de grande interesse para este

trabalho: o uso dos HSLs na síntese de nanocompósitos poliméricos como agente de reforço^[85-90].

3.4 – Compósitos

O desenvolvimento do uso dos materiais compósitos ocorreu durante a segunda guerra mundial, na década de 1940, quando estes materiais eram utilizados para aplicações militares^[17,91]. Estes materiais foram desenvolvidos com o simples objetivo de resolver problemas tecnológicos, e para melhorar as propriedades de materiais já existentes.

A partir da década de 1960, estes materiais passaram a chamar a atenção da indústria para produção, venda e resolução de seus problemas. Hoje, os materiais compósitos tornaram-se materiais comuns de engenharia e são utilizados nas mais diversas áreas, com inúmeras aplicações industriais, tais como nas indústrias automotivas, aeroespaciais, petroquímicas, de bens de consumo e até na indústria de roupas e artigos esportivos.

A Figura 3.9, na próxima página, mostra uma ilustração da aplicação de materiais compósitos em aviões.

Materiais compósitos, ou simplesmente compósitos, são descritos como a combinação de dois ou mais materiais, com uma interface reconhecível entre eles. O principal objetivo desta combinação é fazer com que os constituintes atuem em conjunto, mantendo as suas identidades individuais, para que as propriedades do compósito sejam superiores as de cada constituinte individualmente. Esta definição é considerada genérica, pois materiais de diferentes origens podem ser utilizados, tais como materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos. O foco deste trabalho será o estudo dos compósitos de base polimérica^[17,91].

Compósitos formados pela combinação de materiais orgânicos (polímeros) e inorgânicos (cerâmicos) constituem um campo de pesquisa expressivo, possibilita o desenvolvimento de materiais com novas propriedades, as quais podem estar diretamente relacionadas com o método de síntese. Nesse sentido, uma revolução nas pesquisas de novos materiais está ocorrendo na interface da química de

materiais orgânicos e inorgânicos. As duas principais sub-áreas da química, antes consideradas desconectadas, agora estão sendo integradas em uma nova e importante classe de materiais compósitos, com estrutura e composição sem precedentes nas ciências de materiais^[17,91].

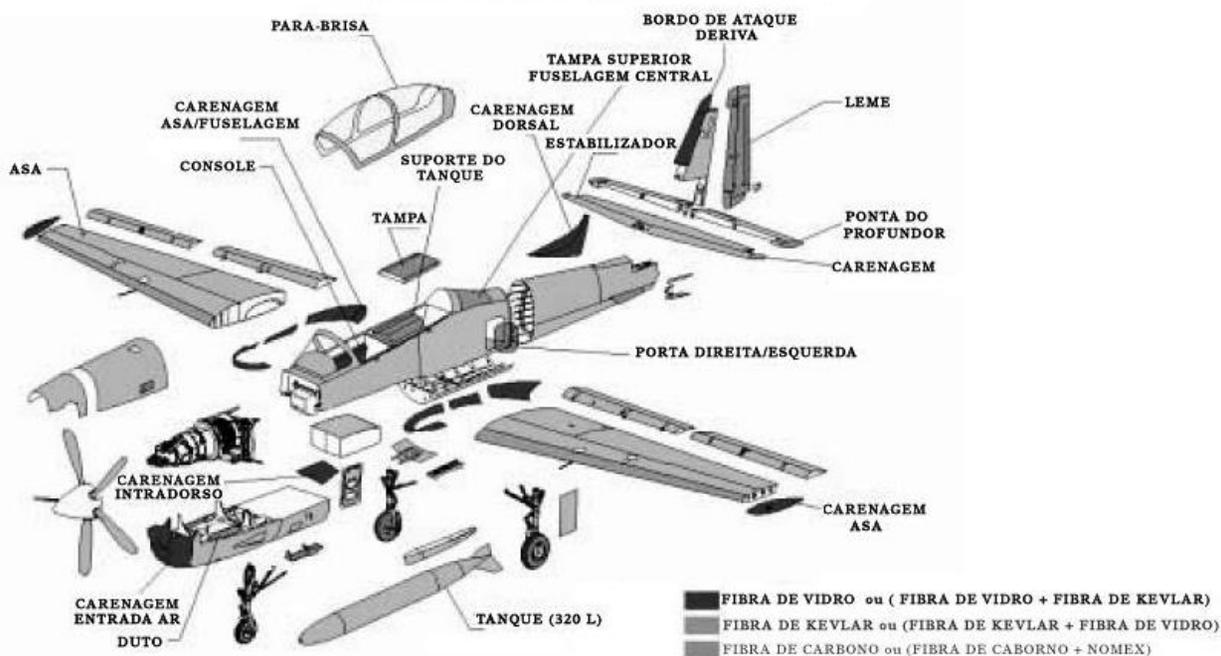


Figura 3.9: Materiais compósitos utilizados em componentes de aviões^[92].

A teoria dos compósitos poliméricos explica que existem no mínimo dois tipos de constituintes nestes materiais. O primeiro constituinte é chamado de resina (matriz) ou material base, que tem como principais funções: manter os reforços unidos, transmitindo a estes a solicitação aplicada; isolar os reforços um dos outros, para que estes possam atuar separadamente; proteger os reforços e; dar forma para o produto final. O segundo constituinte é o reforço ou material de carga, o qual suporta a solicitação transmitida pela resina. Em um material compósito, geralmente de 70 a 90% da solicitação é transmitida para os reforços^[91].

Para produção destes materiais compósitos, existem inúmeros processos e rotas conhecidas dependendo dos materiais que constituem o compósito, contudo

dentre estes inúmeros processos podemos citar os mais conhecidos: moldagem por injeção, pultrusão, termoformagem, moldagem por compressão, laminação por contato ou por proteção e bobinamento filamentar.

3.5 – Nanocompósitos

3.5.1 - Introdução

Os nanocompósitos são definidos, resumidamente, como materiais híbridos nos quais um de seus componentes apresenta-se em escala nanométrica em pelo menos uma de suas dimensões.

Os nanocompósitos são materiais de recente desenvolvimento. O marco inicial ocorreu com Fujiwara e Sakamoto^[93], quando foi produzido um nanocompósito de poli(amida)6 e argila (montmorilonita). Depois, pesquisadores da Toyota, em conjunto com Fujiwara e Sakamoto, otimizaram este novo material^[93-95]. Este novo nanocompósito produzido apresentou uma extraordinária melhora nas suas propriedades mecânicas, térmicas e físicas, quando comparado ao polímero puro^[3]. Desde então, os novos nanocompósitos desenvolvidos vêm apresentando ganhos expressivos, principalmente nas propriedades mecânicas, quando comparados aos polímeros puros ou aos compósitos tradicionais, além de utilizar uma pequena quantidade de nanoreforços.

Assim como nos compósitos, os nanocompósitos podem ser formados pela combinação de dois ou mais materiais, onde podem ser utilizados materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos. Neste trabalho serão abordados os nanocompósitos de base polimérica.

3.5.2 – Características e método de síntese de nanocompósitos

Como já foi mencionado, os nanocompósitos, assim como os compósitos, são formados por dois ou mais constituintes. Estes constituintes são a resina (matriz) ou material base, com a principal função de manter os reforços unidos, transmitindo a estes a solicitação aplicada e dar forma para o produto final. O segundo constituinte é o reforço ou material de carga, o qual suporta a solicitação transmitida pela resina.

A utilização de reforços inorgânicos em polímeros tem se mostrado muito promissora, pois pode originar nanocompósitos com maior resistência mecânica^[53,54], maior estabilidade térmica^[53,54] ou com propriedades ópticas^[96], magnéticas^[97] ou elétricas^[98] superiores aos polímeros puros ou aos compósitos tradicionais.

Esta melhora nas propriedades dos nanocompósitos se deve primordialmente às nanopartículas de reforço, as quais apresentam uma elevada área superficial quando dispersas na matriz polimérica. Esta vasta área superficial altera as propriedades da matriz ou polímero, devido principalmente às interações específicas que surgem entre o reforço e matriz. Esta interação pode influenciar a dinâmica molecular do polímero, resultando em alterações significativas nas suas propriedades físicas, principalmente no seu comportamento térmico e/ou mecânico^[99].

A grande área superficial de contato das nanopartículas, em conjunto com a íntima ligação que ocorre entre nanopartículas e polímero, possibilita que os nanocompósitos venham a ter um promissor campo de aplicação com melhores características que os polímeros puros e os compósitos tradicionais^[2].

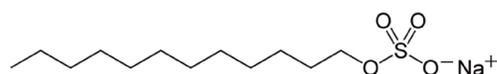
De acordo com Bershtein e colaboradores^[100] um material híbrido, ou um nanocompósito, formado por nanopartículas de SiO₂ e poli(imida) formaram ligações químicas específicas entre as nanopartículas e alguns grupos da poli(imida), com redução do espaço existentes entre as cadeias poliméricas (volume livre). Assim, esta baixa mobilidade das cadeias influenciou diretamente a dinâmica das moléculas do polímero, resultando em modificações na sua estabilidade térmica e temperatura de transição vítrea (Tg)^[2,100].

A utilização de reforços inorgânicos em novos nanocompósitos se mostra muito interessante, contudo podem ser usados diversos tipos de cargas que diferem entre si, por exemplo, nas propriedades morfológicas ou em propriedades tais como a resistência térmica ou reatividade química. Entre as cargas mais comuns em compósitos e nanocompósitos de matriz polimérica e reforço inorgânico, encontram-se os carbonatos, os alumino-silicatos e as argilas. Entretanto, a maioria dos trabalhos tem se concentrado em argilominerais trocadores catiônicos naturais,

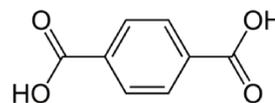
porém outros materiais lamelares naturais e sintéticos, além de materiais fibrosos, apesar de potencialmente interessantes, têm sido pouco explorados.

Entre os diferentes tipos de reforços lamelares pouco estudados e de grande potencial devido à sua versatilidade, facilidade de produção e baixo custo, destacam-se os HDLs e HSLs, reforços utilizados neste trabalho. Contudo existe um fato de extrema importância e que deve ser considerado na síntese dos nanocompósitos poliméricos com HDL e HSL: a compatibilização entre o polímero, no caso deste trabalho poli(estireno) e os reforços HDL e HSL.

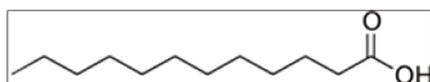
Esta compatibilização é necessária, pois estes constituintes possuem uma baixa afinidade química entre o HDL/HSL (natureza hidrofílica) com o polímero ou monômero (predominantemente hidrofóbico). A compatibilidade do reforço com a matriz polimérica pode ser melhorada através da modificação química superficial dos componentes. Normalmente é utilizado um agente que promove a compatibilização química entre os componentes por intermédio de pontes de hidrogênio, interações eletrostáticas ou por ligações covalentes na interface inorgânica/orgânica^[2]. Na Figura 3.10 são apresentados alguns exemplos de agentes frequentemente utilizados na modificação.



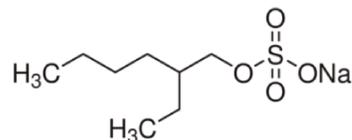
Dodecil sulfato de sódio (DS)



Ácido tereftálico



Ácido láurico



2 - Etil hexil sulfato de sódio (SEHS)

Figura 3.10: Agentes utilizados na modificação de superfície para compatibilização polímero – reforço.

A produção de nanocompósitos de matriz polimérica é uma área recente, sendo que não existe ainda uma classificação inequívoca para os diferentes tipos de materiais híbridos e respectivos métodos de síntese^[2]. A síntese destes materiais, bem como suas morfologias, estão em constante desenvolvimento e não obstante surgem novos métodos e estruturas nunca antes relatadas.

Utilizando as técnicas mais comuns e geralmente descritas para síntese dos nanocompósitos poliméricos, é possível identificar quatro rotas. A mistura no fundido, esfoliação/adsorção, síntese das nanopartículas *in situ* e polimerização da matriz *in situ*^[2,5,30].

A síntese de nanocompósitos a partir da mistura do fundido, como o próprio nome descreve, consiste na mistura dos materiais, polímero e reforço, no estado fundido do material polimérico. Para polímeros cristalinos, esta temperatura deve ser acima da temperatura de fusão (T_m); já para polímeros amorfos, acima da sua temperatura de amolecimento (T_g). Geralmente este processo ocorre em extrusoras de uma ou duas roscas. Este método, até o presente momento, é o mais utilizado na síntese de nanocompósitos na indústria, principalmente em nanocompósitos reforçados com materiais lamelares ou em camadas, pois estes apresentam maior flexibilidade quando comparadas com estruturas tridimensionais^[2,5].

Na segunda rota, o reforço é esfoliado em um solvente, o qual o polímero a ser utilizado também deve ser solúvel. Este polímero é misturado ao solvente e reforço esfoliado. Nesta mistura, o polímero tende a adsorver na superfície das lamelas do reforço e quando a mistura passa por um processo de evaporação ou precipitação é formado um nanocompósito^[5].

Na terceira rota, a síntese das cargas envolve métodos químicos de preparação controlada de sólidos inorgânicos. Os materiais preparados segundo esta estratégia apresentam, geralmente, ligações químicas entre os componentes, o que resulta em híbridos mais homogêneos e com maior consistência. Existem dois métodos principais para preparar nanocompósitos por síntese das cargas *in situ*, são eles: reação sol-gel e síntese na presença de materiais estruturantes^[2].

Na quarta rota, polimerização da matriz *in situ*, ocorre a mistura dos reforços já previamente produzidos em um monômero. Este monômero irá adsorver na estrutura do reforço e, posteriormente, será polimerizado. A síntese de nanocompósitos por polimerização da matriz *in situ* ocorre de acordo com as técnicas de síntese de polímeros mais utilizadas, como anteriormente descritas a polimerização em solução, a polimerização em suspensão, a polimerização em emulsão e a polimerização em massa. Esta estratégia possibilita que se obtenha com maior eficiência uma boa dispersão dos reforços utilizados, originando nanocompósitos mais homogêneos e, conseqüentemente, de melhor processamento^[2,5,30].

Entre os polímeros mais usados na preparação de nanocompósitos destacam-se as poli(olefinas), os poli(ésteres) insaturados, as resinas epóxi, as poli(amidas) e poli(imidas). Os polímeros condutores, tais como a poli(anilina) ou o poli(pirrol), têm também atraído a atenção de pesquisadores para a preparação de nanocompósitos com aplicações em dispositivos eletrônicos e magnéticos. Polímeros vinílicos, copolímeros de estireno e o poli(estireno) apresentam crescente interesse^[2].

Para síntese de nanocompósitos busca-se sempre uma distribuição uniforme dos reforços na matriz polimérica e uma boa adesão na interface dos dois componentes, para que assim ocorra um sinergismo entre matriz e reforço. Apesar do método de mistura simples e esfoliação/adsorção fornecerem bons resultados e, serem uma forma rápida e econômica de preparar materiais nanocompósitos, a tendência é cada vez maior no sentido de preparar nanocompósitos com uma composição e microestrutura controlada. Sendo assim, os processos que envolvem, principalmente a polimerização *in situ*, bem como a síntese das cargas *in situ*, permitem um controle da escala molecular sobre estes aspectos, tendo por isso vindo a ganhar um papel de destaque nesta área^[2].

3.5.3 – Morfologia, propriedades e aplicações para nanocompósitos

Os nanocompósitos poliméricos, em geral, podem ser divididos em três grupos distintos, de acordo com sua estrutura ou morfologia molecular. Estes três grupos são fortemente dependentes das condições de síntese e processo pelos quais estes

materiais foram sujeitos. As Figuras 3.11 e 3.12 apresentam os tipos de estrutura e micrografias para estes materiais, respectivamente.

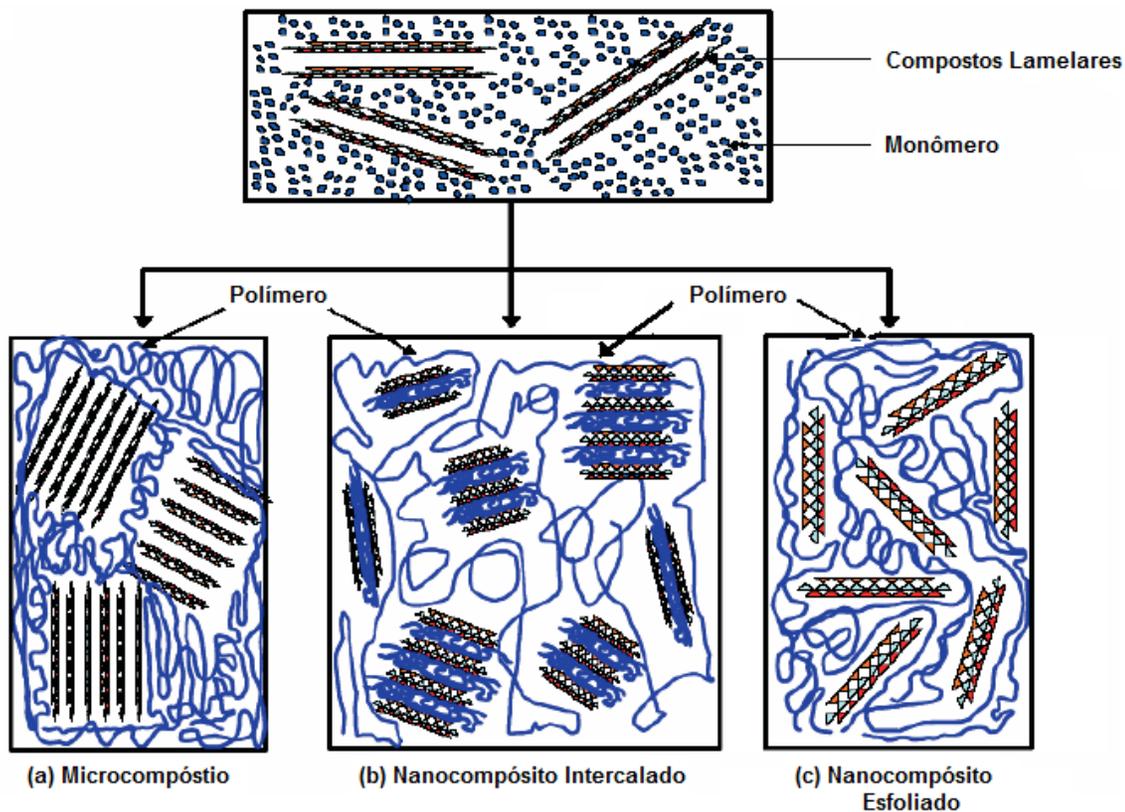


Figura 3.11: Tipos de estruturas existentes para microcompósitos e nanocompósitos poliméricos com compostos lamelares, adaptado^[101].

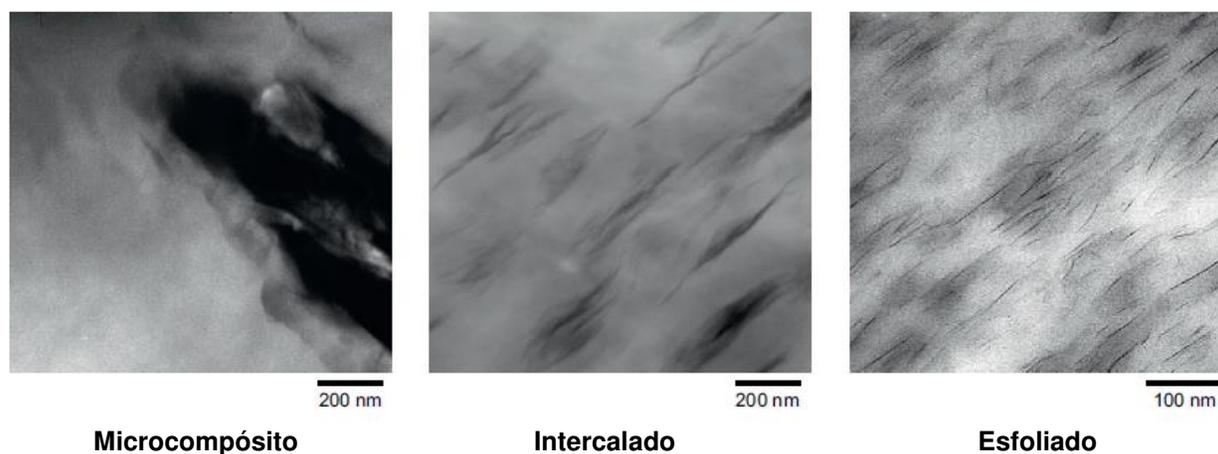


Figura 3.12: Micrografias dos três tipos de morfologia encontradas em nanocompósitos poliméricos e materiais lamelares^[102].

A primeira estrutura 3.11 (a) apresenta o microcompósito. Neste caso, não ocorre a delaminação (separação das lamelas da argila) na matriz, existindo agregados de várias lamelas intactos do composto lamelar espalhados na matriz devido à baixa ou falta de miscibilidade entre matriz e reforço. Esta estrutura apresenta o menor ganho em propriedades quando comparado com as outras duas morfologias.

A próxima estrutura que se apresenta é a do nanocompósito intercalada, Figura 3.11 (b). Nesta situação, a matriz polimérica consegue se formar entre as lamelas do composto lamelar, contudo não ocorre uma delaminação completa, como pode ser observado na ilustração. Mesmo havendo polímero entre as lamelas do composto, esta consegue manter sua estrutura cristalina, a qual é apenas expandida. Esta estrutura ainda não é considerada a ideal, mas apresenta ganhos consideráveis em propriedades quando comparada a polímeros puros, compósitos tradicionais e a estrutura de microcompósito.

A última possibilidade de morfologia dos nanocompósitos e, a mais desejada é a esfoliada, Figura 3.11 (c). Nesta estrutura ocorre completa delaminação do composto lamelar, tornando suas lamelas distribuídas aleatoriamente dentro da matriz polimérica. Neste caso, tem-se partículas lamelares nanométricas aumentando a área superficial de contato com a matriz, resultando em interações mais fortes e em maior número, possibilitando que ocorra um amplo sinergismo entre matriz e reforço. Esta estrutura apresenta os melhores ganhos em propriedades quando comparada a todas as outras estruturas.

Contudo, é muito comum que se encontre em literatura nanocompósitos que apresentem uma mistura destas estruturas, tais como nanocompósitos com estrutura intercalada e esfoliada ao mesmo tempo^[53-55]. Não obstante, é mais rotineiro encontrar nanocompósitos com mistura de morfologia do que nanocompósitos totalmente intercalados ou esfoliados.

Os nanocompósitos poliméricos, assim como os polímeros, apresentam uma grande gama de propriedades importantes. Analisando os nanocompósitos, estes apresentam uma versatilidade muito maior que os polímeros, pois além de serem

formados por inúmeros tipos de polímeros, podem ser sintetizados com vários tipos de reforços, permitindo aos mesmos modificar, aprimorar ou introduzir novas propriedades.

As propriedades mais representativas dos nanocompósitos e, com conhecida melhora são: mecânicas^[53-55], principalmente tensão e flexão, propriedades térmicas^[53-55], óticas^[96], elétricas^[97], magnéticas^[98] e resistência à chama^[53].

A possibilidade de melhora, criação ou otimização de propriedades que os nanocompósitos apresentam conferem, aos mesmos, uma vasta gama de aplicações, dentre esta gama é possível destacar o uso destes materiais como embalagem com melhores propriedades de barreira, uso em célula de combustível, aplicações biomédicas, equipamentos eletrônicos, ópticoeletrônicos e sensores^[102-104].

Na atualidade, existe um grande número de empresas que produzem e utilizam nanocompósitos poliméricos e a Tabela 3.5 apresenta alguns destes materiais.

Tabela 3.5: Nanocompósitos comercializados, apresentando o material da matriz, reforço, propriedades melhoradas e aplicações^[98].

Matriz Polimérica	Nanopartículas	Propriedades Melhoradas	Aplicações	Empresas e/ou nomes comerciais
Poliâmida 6	Argila	Flexão	Capa da correia dentada: Automóveis	Toyota/Ube
Poliioleofinas	Argila	Flexão/Força	Auxílio externo para subida	GM
Resina Epoxi	Nanotubos de Carbono	Força/Flexão	Raquetes de tênis	Babolat
Resina Epoxi	Nanotubos de Carbono	Força/Flexão	Tacos de hockey	Montreal: Nitro Hybtonite [®]
Polisobutileno	Argila	Barreira a permeabilidade	Bolas de tênis, pneus e bolas de futebol	InMat LLC
Naylon, PP	Argila	Barreira	Recipientes para bebidas e filmes	Imperm TM : Nanocor
Borracha SBR	Desconhecido	Melhora nas propriedades de pneus	Pneus para invernos	Pirelli
Poliâmida 6, 66, 612	Argila	Barreira	Sistemas de combustíveis	Ube
Não conhecido	Prata	Antimicrobiana	Tratamento de feridas/Bandagem	Curad [®]

3.6 – Estado da arte

A síntese *in situ* de novos nanocompósitos poliméricos apresenta-se como um grande desafio científico e tecnológico. Como será apresentado, os nanocompósitos sintetizados durante a execução deste trabalho são inéditos e além da síntese *in situ*, também foi desenvolvida a metodologia de síntese para os reforços (HDL e HSL) utilizados.

A descoberta dos HDLs ocorreu por volta de 1842. Porém, o desenvolvimento de estudos e pesquisas mais avançadas sobre esta classe de materiais aconteceu depois de trabalhos publicados por Feitknecht^[25-27], em 1938. Desde o início destes estudos até os dias atuais, o conhecimento sobre os HDLs obteve um grande avanço, com inúmeros trabalhos sobre esta classe de materiais, possibilitando um considerável conhecimento sobre suas composições, estruturas, rotas de síntese, propriedades e aplicações.

Destacam-se os trabalhos de Khan e O'Hare^[30], que apresentam uma revisão sobre composição, estrutura, síntese, intercalação e novas aplicações para HDLs; livro, como o publicado por Rives^[39], com inúmeros aspectos sobre os HDLs. Wypych e Satyanarayana^[5] que apresentam uma breve revisão sobre compostos lamelares (principalmente HDLs) e suas possíveis utilizações para síntese de nanocompósitos poliméricos e o trabalho de Crepaldi e Valim^[8], apresentando uma revisão sobre composição, estrutura, síntese, intercalação e aplicação para os HDLs.

Trabalhos mais específicos como de Arizaga e colaboradores^[105], que estudam a modificação de HDLs com ácidos dicarboxílicos, Nhlapo e colaboradores^[106] que apresentam a modificação de HDLs com ácidos carboxílicos e Taviot-Guého e colaboradores^[107] que estudaram o fenômeno da intercalação química em HDLs, dentre outros trabalhos que existem em quantidades consideráveis podem ser encontrados.

Assim como os HDLs, os HSLs apresentam o início de seus estudos e pesquisas com os trabalhos publicados por Feitknecht^[25-27]. Entretanto, o avanço

sobre o conhecimento destes materiais em comparação aos HDLs foi bastante inferior.

Em literatura, não há grande volume de material sobre os HSLs. Os poucos trabalhos relacionados tratam sobre síntese, caracterização estrutural e sobre suas propriedades, tornando as suas aplicações ainda pouco relatadas.

Entre os poucos trabalhos sobre HSLs, pode ser citado o de Louër e colaboradores^[62], que apresentou um modelo para a estrutura dos HSLs. Estas estruturas foram baseadas nos hidroxinitratos de zinco e níquel. Newman e Jones^[108] mostraram um estudo sobre a intercalação de diferentes tipos de ânions orgânicos em diferentes HSLs. Arizaga e colaboradores^[109] desenvolveram um estudo sobre modificação química superficial em HSLs, com ânions nitrato e carboxilato. Arizaga e colaboradores^[10] apresentam uma revisão sobre síntese, estrutura, propriedades e possíveis aplicações para HSLs.

A síntese de nanocompósitos poliméricos com HDLs apresenta recente desenvolvimento, não sendo encontradas na literatura grandes quantidades de estudos sobre estes tipos de materiais, o que demonstra a necessidade de novos estudos nesta área. Dentre os poucos trabalhos existentes, destacam-se os trabalhos de Nyambo e colaboradores^[110] e Chiang e Wu^[111] que utilizaram a síntese via polímero fundido ou em solução.

Trabalhos que usam a polimerização *in situ* destes nanocompósitos são escassos. Utilizando o poli(estireno), temos os trabalhos de Wang e colaboradores^[41], no qual é realizado um estudo da síntese via polimerização *in situ* em massa e a síntese via polímero fundido de poli(estireno) e poli(metacrilato de metila). Neste estudo o HDL utilizado é composto de MgAl, sintetizado com três ânions intercalantes distintos, com o objetivo de estudar e comparar o compartimento destes HDLs com diferentes intercalantes na síntese destes nanocompósitos. Dentre todas as técnicas de caracterização utilizadas neste estudo, o principal resultado obtido demonstrou que, nos sistemas estudados, os HDLs apresentaram maior afinidade com o poli(metacrilato de metila) do que com o poli(estireno) e a propriedade de resistência à chama (queima) dos nanocompósitos

obtidos apresentaram uma considerável melhora, quando comparado com os polímeros puros.

Manzi-Nshuti e colaboradores^[112] sintetizaram nanocompositos *in situ* de poli(estireno) e HDLs usando como agente intercalante dos HDLs o iniciador 4,4' – azobis(4-ácido cianoaléxico). Neste trabalho, além da síntese, é feita a caracterização morfológica e térmica destes materiais. Matusinovic e colaboradores^[113] desenvolveram um estudo sobre o efeito da dispersão do HDL, CaAl – intercalado com ânion benzoato, na síntese *in situ* e no fundido do poli(estireno) e qual sua relação com a resistência a propagação de chama. Neste estudo, a polimerização *in situ* apresentou uma melhor dispersão do HDL na matriz polimérica, quando comparada à síntese no fundido, a qual apresenta, como consequência, maior resistência à chama do material sintetizado *in situ* quando comparado com o sintetizado no fundido.

Botan e colaboradores^[52,53], desenvolveram trabalhos sobre a síntese *in situ* de nanocompósitos de poli(estireno) e HDLs, MgAl e ZnAl intercalados com ânion dodecil sulfato de sódio (DS). Nestes trabalhos os materiais foram sintetizados e caracterizados, principalmente quanto à suas morfologias e propriedades térmicas. Os nanocompósitos sintetizados apresentaram melhoras em propriedades térmicas e resistência à propagação de chama quando comparados ao polímero puro.

Deve-se considerar que a síntese de nanocompósitos poliméricos – HDLs, representa um campo recente, com grandes desafios a serem superados, pois como comprovado por alguns trabalhos, quando são sintetizados, os nanocompósitos de um polímero específico com HDL, a variação na composição deste HDL faz com que os nanocompósitos sintetizados apresentem características totalmente distintas entre si, esta variação de composição contempla não apenas os cátions bem como o ânion intercalante.

Nogueira e colaboradores^[54,55,114] sintetizaram nanocompósitos de poli (metacrilato de metila) (PMMA) e HDLs (MgFe e ZnAl), nos quais os nanocompósitos de PMMA/MgFe apresentaram características distintas do nanocompósito de PMMA/ZnAl. Neste trabalho utilizaram-se também, outros ânions intecalantes, o DS

e o laurato. Os nanocompósitos de PMMA/MgFe intercalados com DS apresentaram características distintas do PMMA/MgFe intercalado com laurato, o mesmo fato pode ser observado para PMMA/ZnAl DS e PMMA/ZnAl laurato.

Nyambo e colaboradores^[56] sintetizaram nanocompósitos de poli(estireno) e PMMA com HDL, MgAl, variando os ânions interlamelares. Neste estudo, os resultados obtidos para cada nanocompósito apresentaram consideráveis diferenças em propriedades e estruturas devido à variação do ânion interlamelar.

Pesquisando sobre o desenvolvimento de estudos de nanocompósitos com Poli(estireno)/HSL na literatura, nenhum relato ou trabalho sobre este tema foi encontrado.

Assim, os nanocompósitos de Poli(estireno)/HDLs e Poli(estireno)/HSL sintetizados neste trabalho são inéditos, não existindo até o momento nenhum relato na literatura sobre os mesmos.

4 – MATERIAIS E MÉTODOS

Para um melhor entendimento dos materiais e metodologias utilizados nesta tese, o capítulo quatro será dividido em três partes.

A primeira parte descreve a síntese dos HDLs e HSL. As metodologias e técnicas utilizadas para síntese dos polímeros e dos nanocompósitos são descritas na segunda parte na, terceira parte, são mostradas as técnicas de caracterização utilizadas nos HDLs, HSL, polímeros e nanocompósitos sintetizados.

4.1 – Síntese dos compostos lamelares

4.1.1 – Hidróxidos duplos lamelares (HDLs)

Os HDLs, utilizados nesta tese, foram sintetizados pelo método de coprecipitação com algumas modificações^[115]. Neste trabalho, foram sintetizados HDLs formados por ZnAl e ZnCr utilizando dois ânions distintos, sendo eles o laurato (ácido láurico), palmitato (ácido palmítico) e uma mistura de 50/50% em peso de laurato/palmitato (ácido láurico e ácido palmítico).

As composições nominais destes HDLs são as seguintes:

- $Zn_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (Laurato)_{0,33}$ - (ZnAl-L);
- $Zn_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (Palmitato)_{0,33}$ - (ZnAl-P);
- $Zn_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (Laurato/Palmitato)_{0,33}$ - (ZnAl-LP);
- $Zn_{0,66} Cr_{0,33} (OH)_2 (Laurato)_{0,33}$ - (ZnCr-L);
- $Zn_{0,66} Cr_{0,33} (OH)_2 (Palmitato)_{0,33}$ - (ZnCr-P);
- $Zn_{0,66} Cr_{0,33} (OH)_2 (Laurato/Palmitato)_{0,33}$ - (ZnCr-LP).

A primeira etapa na síntese dos HDLs foi definir as proporções de cátions e ânion que foram utilizadas. A razão utilizada entres os cátions M^{2+}/M^{3+} foi de 2 para 1, assim são necessários para a síntese, 0,066 mols do sal contendo o cátion divalente e 0,033 mols do sal contendo o cátion trivalente. A quantidade de agente

intercalante utilizado foi de quatro vezes a capacidade de troca iônica do HDL, portanto foram utilizados 0,132 mols, com o objetivo de garantir que ocorresse a intercalação.

Definidas as razões, os reagentes foram pesados. Inicialmente foi adicionado ao reator, com volume de dois litros, o agente intercalante e água deionizada. Os agentes intercalantes utilizados foram o ácido láurico ($C_{12}H_{24}O_2$) (Vetec), ácido palmítico ($C_{16}H_{32}O_2$) (Vetec) e uma mistura de 50/50% em peso do ácido láurico e ácido palmítico. O ânion a ser intercalado e água ficaram sob agitação magnética durante 15 minutos.

Os sais, depois de pesados, foram dissolvidos cada um, separadamente, em 100 mL de água deionizada. Estes sais para a síntese dos HDLs formados por ZnAl foram compostos por cloreto de zinco ($ZnCl_2$) (Ecibra) e cloreto de alumínio ($AlCl_3$) (Synth), já para o caso do HDL formado por ZnCr, a solução de sais foi composta por cloreto de zinco ($ZnCl_2$) (Ecibra) e cloreto de cromo ($CrCl_3$) (Synth).

Depois de solubilizados, os sais foram misturados e colocados em um recipiente. No recipiente, a mistura dos sais foi adicionada lentamente ao reator (gota a gota), onde já estava o ânion solubilizado em água deionizada. Simultaneamente, foi adicionada uma solução básica, (localizada em outro recipiente) formada por água deionizada e hidróxido de sódio (NaOH) (Fmaia), com o objetivo de controlar o pH do meio reacional, de tal forma que ele ficasse em torno de 10 para os HDLs de ZnAl e em torno de 5 para os HDLs de ZnCr. Os reagentes permaneceram em agitação constante, aproximadamente por 7 horas, para término da adição dos reagentes.

Todo o processo de síntese foi acompanhado por um controle de pH e temperatura ($35^\circ C$), sendo realizado sob atmosfera de nitrogênio para manter o sistema inerte.

Terminada a adição dos reagentes, a suspensão formada foi mantida em repouso no reator por, 12 horas, para estabilização dos cristais (Figura 4.1). Passado o período de repouso, a suspensão que continha o HDL foi misturada e levada até uma centrífuga da marca Sigma modelo 3 – 16 P com o objetivo de decantar o HDL que, após esse processo, foi misturado a água deionizada e novamente centrifugado,

a fim de se retirar o excesso do ânion intercalante. Esse processo de lavagem foi repetido por cinco vezes para cada HDL sintetizado.

Após ser decantado, o HDL foi colocado em um vidro de relógio e levado a uma estufa (Tecnal TE-395) a 50 °C, sob vácuo, para secar.

O HDL seco foi finalmente macerado em almofariz e peneirado em peneira de 100 Mesh - Granutest (0,152 mm) para os testes de caracterização realizados posteriormente e mistura com o monômero para síntese do nanocompósito.



(a)



(b)

Figura 4.1: Reator síntese HDL ZnCr-P, (a) fim da adição de reagentes, (b) após período de repouso.

4.1.2 – Hidroxissal lamelar (HSL)

A síntese do HSL foi realizada em duas etapas: primeiramente foi necessário sintetizar o HSL “puro”, sem modificação, pelo método sal-base^[10]. Este HSL “puro”, na segunda etapa da síntese, passou por uma reação de troca aniônica^[107], para formação do HSL intercalado com o ânion selecionado.

Foi sintetizado o HSL “puro” (NZ), hidroxinitrato de zinco ($Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$) e o HSL modificado (intercalado) com palmitato (ácido palmítico) (NZP), hidroxinitrato de zinco – palmitato.

Para início da síntese do NZ foi preparada uma solução do sal desejado, nitrato de zinco $Zn(NO_3)_2$ (Synth) e água deionizada. Esta solução foi colocada no reator, onde foi agitada vigorosamente e mantida sob uma temperatura de 45 °C.

Uma solução NH_4OH e água deionizada foi adicionada lentamente, gota a gota, ao reator. Esta solução foi adicionada com o objetivo de levar o pH da reação a 7. Quando este valor foi obtido, a reação estava terminada.

Nesta reação, ocorreu a injeção de nitrogênio durante toda a reação no reator, com o objetivo de manter o sistema inerte. A Figura 4.2 ilustra o esquema experimental.

Terminada a síntese do HSL puro, este foi misturado a água deionizada e levado até uma centrífuga da marca Sigma modelo 3 – 16 P. Este procedimento foi repetido durante cinco vezes.

Decantado, o HSL foi colocado em um vidro de relógio e levado a uma estufa (Tecnal TE-395) a 60 °C sob vácuo para secar. O HSL seco foi, finalmente, macerado em almofariz e peneirado em peneira de 100 Mesh - Granutest (0,152 mm) para os testes de caracterização realizados posteriormente e modificação.

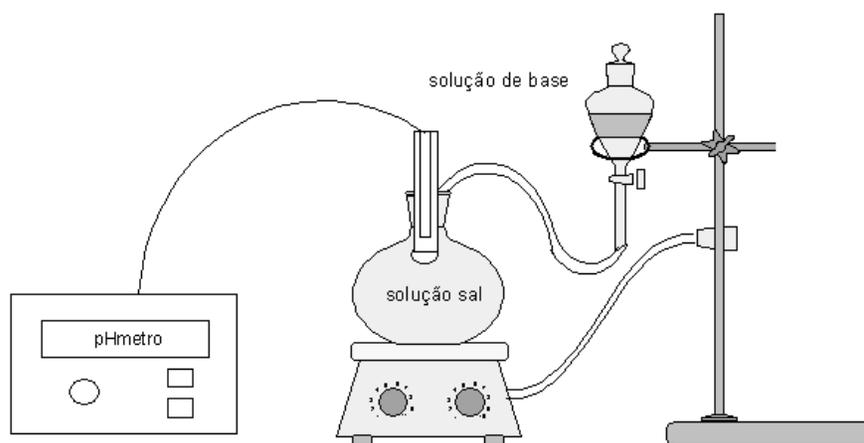


Figura 4.2: Esquema experimental para síntese do HSL (Software ACD/ChemSketch Freeware)^[116].

Para a modificação do NZ, primeiramente foi feita uma solução de água deionizada e o agente intercalante, ácido palmítico ($C_{16}H_{32}O_2$). Esta solução foi levada ao reator e mantida sob agitação durante 15 minutos. A quantidade de agente intercalante utilizado foi de quatro vezes a capacidade de troca iônica do HSL.

Após os 15 minutos de agitação, foi adicionada à solução a quantidade de NZ a ser modificado. Esta solução foi mantida no reator em agitação durante três dias para que ocorresse efetivamente a troca aniônica no NZ.

Depois destes três dias de agitação, foi obtido o NZP. A esta suspensão foi adicionada água deionizada e a mesma foi centrifugada em uma centrifuga marca Sigma modelo 3 – 16 P com o objetivo de retirar deste NZP o excesso do ânion, bem como decantar o mesmo da suspensão. Este procedimento foi repetido durante cinco vezes.

Decantado, o NZP foi colocado em um vidro de relógio e levado a uma estufa (Tecnal TE-395) a 60 °C sob vácuo para secar. O NZP seco foi finalmente macerado em almofariz e peneirado em peneira de 100 Mesh - Granutest (0,152 mm) para posteriores caracterizações e mistura com o monômero para síntese do nanocompósito.

4.2 – Síntese dos nanocompósitos

4.2.1 – Poli(estireno) e nanocompósitos de poli(estireno)

Na síntese do poli(estireno) (PS) e dos nanocompósitos de PS foi utilizada a polimerização em massa via radical livre. Foram sintetizados o PS puro, os nanocompósitos de PS - HDL e nanocompósitos de PS - HSL. Os nanocompósitos de PS - HDL foram sintetizados com três valores percentuais de carga inorgânica (HDL) distintas, sendo elas 0,5%; 1% e 2% em peso. Os nanocompósito de PS – HSL foram sintetizados com seis valores percentuais de carga inorgânica (HSL) distintas, sendo elas 0,5%; 1%; 2%; 3%; 4% e 5% em peso.

Os nanocompósitos reforçados com HDL foram sintetizados com um valor percentual máximo de reforço de 2%, pois com valores maiores ocorreu a

Para início do procedimento experimental, a primeira etapa realizada foi a purificação do monômero. Nesta etapa, preparou-se uma solução com aproximadamente 10% em massa de hidróxido de sódio (NaOH) (Fmaia) (100 g de NaOH dissolvidos até um litro com água deionizada) em um bequer.

O monômero (estireno) (Sigma – Aldrich), com 99% de pureza à temperatura ambiente, foi colocado em um funil de separação de 1000 mL. Um determinado volume de solução de NaOH foi colocado no funil para que assim ocorresse a lavagem ou purificação do monômero. Esta lavagem é necessária pela presença do inibidor, que vem junto com o monômero e deve ser retirado para uma melhor polimerização. Misturados o monômero e a solução de NaOH, o funil foi vigorosamente agitado por um período de 2 a 3 minutos. A lavagem com solução de NaOH foi repetida mais 3 vezes. Cumprida esta etapa, o monômero foi lavado novamente três vezes com água deionizada, na última lavagem (mais completa) as fases ficaram em contato por um tempo maior, isto porque a água tende a aderir nas paredes do funil. Logo após, o monômero foi colocado em um erlenmeyer contendo cloreto de cálcio (CaCl_2) (Ecibra) na forma de grânulos, o qual age como um agente secante. Como o monômero estava em contato com uma grande quantidade de água, o cloreto de cálcio foi adicionado, até a observação da presença de grânulos flutuando, garantindo a completa secagem do monômero.

Terminada a etapa de lavagem do monômero, o próximo passo foi a polimerização.

Para a polimerização do PS puro, foram utilizados monômero e iniciador, Tert - butilperóxido-2-etilhexil carbonato (TBEC) (Sigma – Aldrich). Já para os nanocompósitos, foram utilizados o mesmo monômero e iniciador com o acréscimo do HDL ou HSL.

As quantidades utilizadas foram pré-estabelecidas de cada um dos componentes e após foram pesados separadamente em balança analítica.

Para o polímero puro foi pesado o monômero e o iniciador, enquanto que para o nanocompósito, além destes dois reagentes já citados, foi pesado HDL ou HSL na proporção desejada para cada amostra produzida.

Após a pesagem dos reagentes, iniciou-se a mistura através da adição de monômero (estireno) e iniciador (TBEC com concentração de 0,036 mol/L). Para o polímero puro, esta mistura permaneceu sob agitação durante 15 minutos.

Para os nanocompósitos, depois de feita a pesagem dos reagentes, iniciou-se a mistura através da adição de monômero (estireno) e HDL ou HSL. Esta mistura permaneceu sob agitação durante 1h:15 minutos e, após este tempo de agitação, foi introduzido o iniciador (TBEC com concentração de 0,036 mol/L). A mistura com estireno, HDL ou HSL e TBEC permaneceu sob agitação por mais 15 minutos.

Completada as misturas dos reagentes, o próximo passo foi colocar os reagentes nas ampolas. A partir deste ponto todos os procedimentos, tanto para o polímero puro quanto para os nanocompósitos foram idênticos.

Com o auxílio de uma bomba de vácuo (Edwards) adicionou-se aproximadamente 3 mL de solução (polímero puro ou nanocompósitos) em cada uma das ampolas. Estas ampolas foram conectadas nas mangueiras das linhas de vácuo e submersas em um recipiente com nitrogênio líquido. Quando a solução estava completamente congelada, as válvulas foram abertas. Depois de alguns minutos, as linhas individuais foram fechadas e uma ampola de cada vez foi retirada e lavada com água gelada e etanol. As ampolas foram submersas em nitrogênio líquido novamente. Este ciclo de congelamento e descongelamento foi repetido por três vezes e teve como principal função retirar o oxigênio das ampolas. A Figura 4.4 mostra o equipamento utilizado.

Cada ampola foi selada usando um pequeno maçarico. Feita a selagem, as ampolas foram colocadas em um banho com circulação de fluido a uma temperatura previamente estabelecida ($T=108^{\circ}\text{C}$).

Após 3:30 horas de reação, as ampolas foram retiradas do banho e o polímero puro ou os nanocompósitos estavam sintetizados. As ampolas retiradas foram colocadas em um banho de gelo e depois quebradas, para retirada do material.

Retirado o material, este era guardado para os ensaios de caracterização.



Figura 4.4: Imagens da linha de vácuo utilizada para realização da síntese de PS e nanocompósitos de PS.

4.3 – Técnicas de caracterização

4.3.1 – Difração de raios x (DRX)

A caracterização por difração de raios x é uma das principais técnicas de caracterização microestruturais para materiais cristalinos. Sua aplicação ocorre em diversos campos do conhecimento, com destaque para engenharia e ciência dos materiais.

Resumidamente, neste ensaio são lançados raios x na amostra a ser analisada. Se esta amostra possuir dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, estes raios x serão difratados. A difração dos raios x (interferência construtiva ou em uma mesma fase) dependerá da diferença do caminho percorrido pelos raios x e o comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição pode ser explicada pela lei de Bragg, $n \lambda = 2 d \sin\theta$, na qual n corresponde a um número inteiro (ordem da difração), λ é o comprimento de onda da radiação que incide na amostra, d é à distância interplanar e θ é o ângulo de incidência dos raios x.

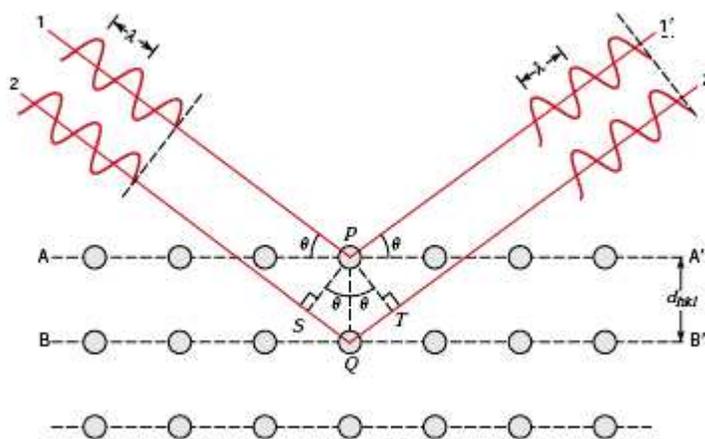


Figura 4.5: Representação de difração de raios x^[17].

A partir da equação de Bragg é possível obter a distância interplanar (espaçamento basal) (d) da família de planos específicos. Como resultado da análise de difração de raios x, obtém-se um gráfico com registro de intensidade da radiação de todos os ângulos da análise, sendo que os ângulos onde a equação de Bragg é satisfeita registram-se picos. Este gráfico recebe o nome de difratograma e cada pico registrado especifica um valor d , que por sua vez, corresponde a uma determinada família de planos^[117].

Neste trabalho foi utilizado um equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD 7000, que utiliza um cátodo de cobre com comprimento de onda $1,5406 \text{ \AA}$, potência da fonte de 40 kV e corrente de 30 mA. A velocidade de varredura utilizada foi de 2° por minuto, e a faixa varrida foi de $(2\theta) 1,5^\circ$ até 70° .

4.3.2 – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica de caracterização utilizada para a determinação e identificação dos principais grupos funcionais existentes nas moléculas.

Basicamente esta análise está fundamentada na medida de energia absorvida pela vibração de cada uma das ligações químicas presentes nos materiais analisados.

As análises de FTIR foram realizadas utilizando o método de pastilha de brometo de potássio (KBr). O equipamento usado para esta análise foi um Perkin Elmer, modelo Spectrum One – FT-IR Spectrometer, e a região de varredura foi de 4.000 a 450 cm^{-1} .

4.3.3 – Microscópio eletrônico de varredura (MEV)

A principal força motriz para o desenvolvimento da microscopia eletrônica foi o interesse em observar e entender o que ocorria além da resolução imposta pela luz visível. O primeiro microscópio eletrônico de varredura (MEV) foi desenvolvido por Zworykin e colaboradores em 1942, com o qual a partir de detecção de elétrons secundários foi possível gerar imagens com contraste topográficos^[118].

A MEV é uma técnica bastante utilizada e muito versátil em diversos campos de pesquisa. Basicamente esta técnica tem como principal intuito analisar e estudar a superfície dos materiais.

Nesta tese foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura equipado com um detector de energia dispersiva de raios-x (EDX) da marca LEO, modelo 440i. As amostras foram borrifadas no porta amostras ou fraturadas e posteriormente passaram por um processo de recobrimento metálico para análise no MEV.

Esta técnica foi utilizada para visualizar a morfologia dos HDLs e HSLs e para o estudo da análise da fratura.

4.3.4 – Microscópio eletrônico de transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma técnica de caracterização de fundamental importância quando se necessita observar estruturas em escala nanométricas. Este microscópio foi desenvolvido por Max Knoll e Ernest Ruska em 1931, o qual segue o princípio da microscopia óptica da luz transmitida, exceto que ao invés do uso de uma fonte de luz visível para se observar os detalhes da amostra, é utilizado, como fonte de luz, um feixe de elétrons acelerado em alto vácuo. O MET é um exemplo de equipamento no qual a natureza dual do elétron, ora

como partícula ou onda, é utilizada plenamente para obtenção de informações microestruturais dos materiais^[118].

Neste trabalho foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão da marca Jeol, modelo JEM 3010 com uma aceleração de voltagem de 300kV.

As amostras utilizadas para análise no microscópio apresentavam espessura de 120 nm e foram cortadas em um ultramicrotomo a temperatura ambiente, utilizando faca de vidro.

Estas análises foram realizadas no Laboratório Nacional da Luz Síncrotron (LNLS).

4.3.5 – Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica que estuda as propriedades térmicas dos materiais. Nesta técnica existem dois tipos de equipamentos, os quais podem ser divididos em dois grupos: DSC por fluxo de calor e DSC por compensação de potência.

Basicamente para a análise de DSC um material de referência e o material a ser estudado são colocados no equipamento. Neste equipamento ocorre o aumento da temperatura a uma velocidade controlada. Com o aumento da temperatura o equipamento, detecta as variações que ocorrem nestes materiais, e gera dados (medidas) de tais eventos.

Através dessas medidas é possível obter informações a respeito dos eventos térmicos que ocorrem no material estudado. Em polímeros, as curvas de DSC são usadas principalmente para avaliar 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)^[116,118].

O DSC por fluxo de calor foi utilizado neste trabalho. Neste ensaio o material testado e o material de referência são submetidos a uma programação rigorosa de temperatura, estes materiais são colocados em recipientes idênticos e posicionados sobre um disco termoelétrico, sendo aquecidos por uma única fonte de calor.

Termopares conectados ao disco, controlam o fluxo de calor diferencial entre ambos os recipientes^[116,118].

O equipamento utilizado foi um Mettler-Toledo, modelo FP85. As condições utilizadas para os ensaios foram atmosfera inerte (fluxo de nitrogênio de 50 mL/min), taxa de aquecimento de 20°C/min no intervalo de temperatura de 25 a 300°C.

Neste ensaio foi realizada uma análise na qual o material é aquecido de 25 a 300°C, depois resfriado de 300 a 25°C e novamente aquecido de 25 a 300°C.

4.3.6 – Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica que pertence ao grupo das análises térmicas, assim como o DSC. Neste ensaio a variação de massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de variação de temperatura. Esta técnica nos possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer faixas de temperaturas em que elas adquirem composições químicas, fixas, definidas e constantes, a temperatura em que começa a se decompor, bem como acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão e decomposição dentre outras^[118].

As análises de TGA foram realizadas no equipamento da marca TA Instruments, modelo TGA 2050. Neste ensaio foi utilizada uma atmosfera oxidante com fluxo de 100mL/min e taxa de aquecimento de 10°C/min, sendo que a faixa de aquecimento foi da temperatura ambiente de 25°C até 700°C.

4.3.7 – Ensaio mecânico (Flexão)

Os ensaios mecânicos são testes realizados com o principal objetivo de analisar as propriedades mecânicas dos materiais. Estes ensaios ocorrem através de solicitações as quais os materiais testados serão sujeitos, os principais tipos de solicitações utilizadas são tração, flexão e compressão.

As propriedades mecânicas dos materiais poliméricos são de grande importância e interesse científico e tecnológico, principalmente para as aplicações que estes materiais poliméricos serão submetidos. Em tais situações é de fundamental importância conhecer as propriedades mecânicas destes materiais, para que assim estes não estejam sujeitos a valores de solicitações maiores do que suportam e venham a fraturar^[75].

Valores de propriedades mecânicas como resistência à tensão, módulo de elasticidade, alongação, deformação, entre outros, são propriedades utilizadas como base para comparação do desempenho mecânico de diferentes polímeros, bem como estes valores podem ser utilizados para avaliação e estudo da modificação ou síntese de novos materiais^[118].

Em resumo, as propriedades mecânicas dos materiais poliméricos são de relevante importância, pois através destes valores é possíveis definir aplicações, selecionar materiais poliméricos para projetos e comparar resultados obtidos para novos materiais.

Neste trabalho o ensaio mecânico realizado foi o de flexão em três pontos, de acordo com a norma ASTM D790. Os corpos de prova com dimensões de 64 x 12,7 x 3,15 mm foram confeccionados através da injeção em uma mini-injetora da marca Thermo Fisher Scientific, modelo Haake MiniJet II. A Tabela 4.1 apresenta os parâmetros utilizados na injeção.

Para este ensaio foi utilizada uma máquina universal de ensaios da marca MTS, modelo MTS 810. A taxa de deformação utilizada neste ensaio foi de 0,01 mm/min.

Tabela 4.1: Parâmetros de injeção dos corpos de prova.

Parâmetros		Unidades
Pressão de Injeção	500	bar
Pressão de Recalque	250	bar
Temperatura do Cilindro	200	°C
Temperatura do Molde	40	°C
Tempo de Injeção	30	Segundos
Tempo de Recalque	15	Segundos

4.3.8 – Análise de fratura

A fratura é a separação (quebra) do material em dois ou mais fragmentos, em resposta a uma sollicitação aplicada, sob determinada temperatura. Para polímeros amorfos esta temperatura precisa estar abaixo da temperatura de amolecimento, enquanto que para os polímeros cristalinos abaixo da temperatura de fusão.

Através do estudo da fratura dos materiais é possível obter importantes informações, tais como se o material tende a ser frágil ou dúctil, comparar o desempenho pela fratura de diferentes polímeros, bem como utilizar a fratura para avaliação e estudo da modificação ou síntese de novos materiais.

Neste trabalho a análise de fratura foi realizada nos corpos de prova fraturados no ensaio de flexão, as partes fratura foram analisadas pelo MEV, com os parâmetros apresentados no tópico 4.3.3, para estudo.

4.3.9 – Teste de flamabilidade

O teste de flamabilidade é um teste muito utilizado pelas indústrias para caracterizar os materiais que utilizam em seus produtos. Basicamente este teste tem como função, determinar o comportamento dos materiais quando sujeito as condições severas impostas pelo teste. Nestes testes geralmente o material estudado é colocado em contato direto com a chama (fogo) e é medido o tempo total para o material queimar.

Neste trabalho o teste de chama realizado esta baseado na norma ASTM D635 (UL 94 HB), com modificação no corpo de prova devido à escassez de material, obtido por síntese em ampola.

Neste teste foi utilizado um corpo de prova com 64 mm de comprimento e em posição horizontal. A chama foi colocada em contato com este material em um ângulo de 45° durante trinta segundos ou até inicio da propagação.

As taxas de queima dos materiais foram medidas e utilizadas como comparação entre os materiais analisados, polímero puro e nanocompósitos.

A figura 4.6 ilustra como o teste foi realizado.

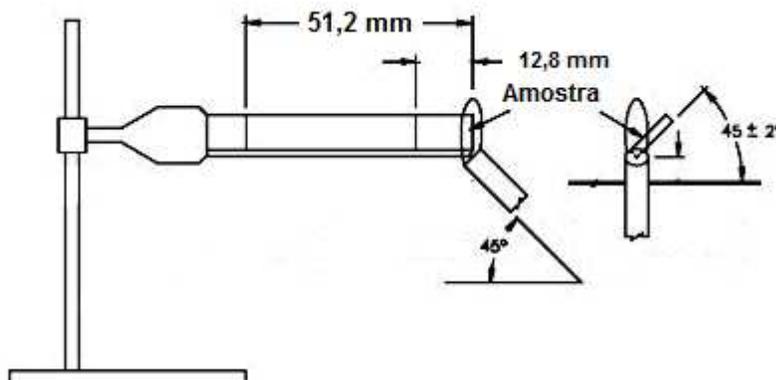


Figura 4.6: Representação da realização do teste de flamabilidade.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo tem por objetivo apresentar os resultados obtidos durante a elaboração desta tese e, discutir as características e comportamentos relevantes. Para melhor compreensão e visualização dos resultados, este capítulo será dividido em três partes: compostos lamelares, nanocompósitos de PS/HDL e nanocompósitos de PS/HSL.

5.1 – Compostos lamelares

5.1.1 – Hidróxidos duplos lamelares (HDLs)

Os HDLs foram sintetizados com o principal objetivo de utilizá-los como agente de reforço na síntese de nanocompósitos poliméricos. Foram utilizados neste trabalho duas combinações de cátions, ZnAl e ZnCr, e, com estas combinações, foram utilizados dois ânions e uma mistura deles: laurato (ácido láurico), palmitato (ácido palmítico) e laurato/palmitato (ácido láurico e palmítico).

A primeira parte deste trabalho foi sintetizar estes HDLs sem modificação, ou seja, apenas com o ânion simples, cloreto. Este passo foi realizado para compará-los com os HDLs modificados com os ânions utilizados neste trabalho, bem como validar o processo de síntese destes materiais.

A DRX foi a primeira técnica utilizada para caracterização destes HDLs sem modificação. A Figura 5.1 apresenta os difratogramas do ZnAl e ZnCr.

Através dos difratogramas apresentados na Figura 5.1 fica evidente que os HDLs de ZnAl e ZnCr sem modificação foram sintetizados com êxito. Estes difratogramas apresentam uma série de picos basais, característicos destes tipos de materiais lamelares, com uma alta cristalinidade^[119-121].

Utilizando a lei de Bragg e o ângulo do pico (003), foi obtido o valor do espaçamento basal (d) destes HDLs, 7,74 Å. Retirando o valor da lamela (4,8 Å) é possível calcular o espaçamento interlamelar destes HDLs, 2,94 Å. Estes resultados

foram confirmados através da literatura, sendo considerados consistentes para esse tipo de material^[119-122].

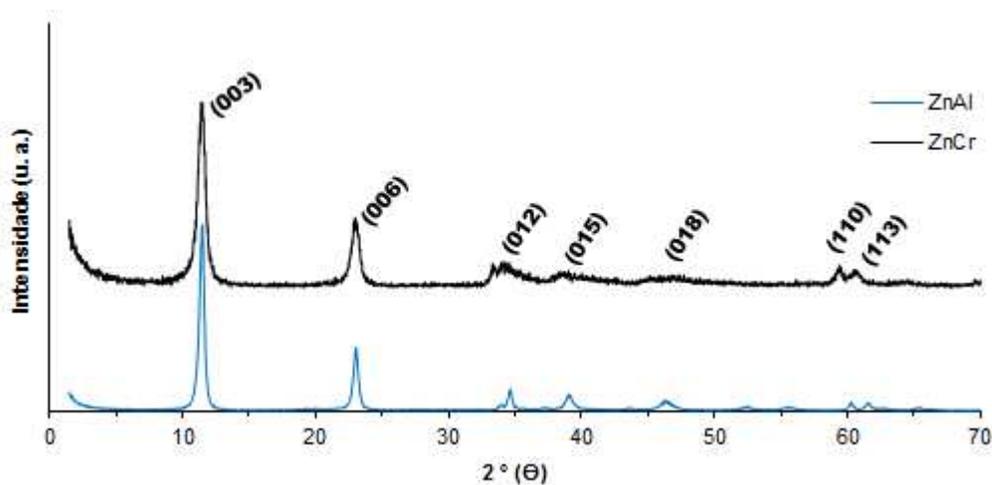


Figura 5.1: Difratomogramas de raios x para os hidróxidos duplos lamelares de ZnAl e ZnCr sem modificação.

A segunda técnica de caracterização utilizada nos HDLs sem modificação foi o FTIR. Os espectros são apresentados na Figura 5.2.

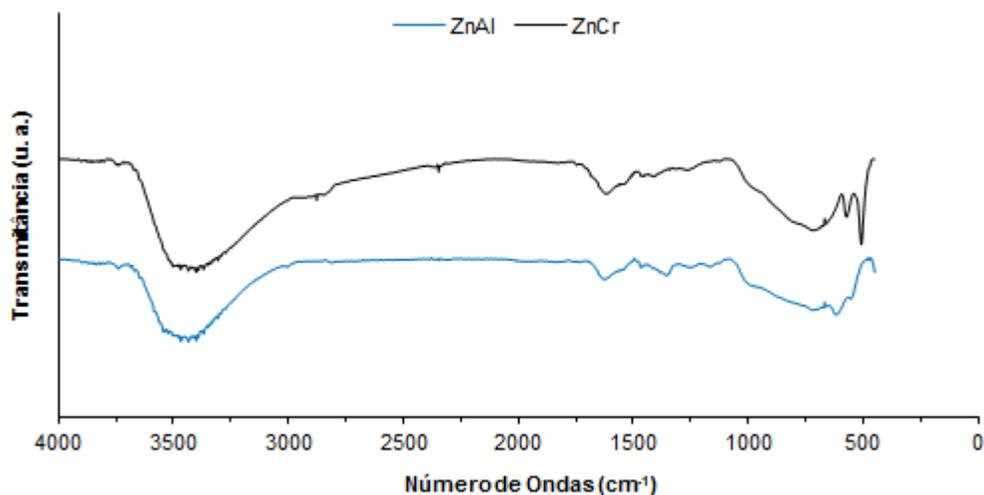


Figura 5.2: Espectros no infravermelho por transformada de Fourier para os hidróxido duplos lamelares de ZnAl e ZnCr sem modificação.

A Tabela 5.1 apresenta as bandas encontradas nos espectros com seus respectivos significados. No HDL de ZnAl pode ser observada uma sutil banda em 1386 cm^{-1} , a qual não é observada no espectro do ZnCr. Esta banda se refere à deformação axial do grupo carbonato (CO_3^{-2}). O carbonato é um ânion que apresenta grande afinidade com os HDLs e de difícil controle em suas sínteses, portanto na síntese deste ZnAl pode-se dizer que ocorreu alguma contaminação com o ânion carbonato^[105,119,122].

Tabela 5.1: Bandas encontradas nos espectros de infravermelho por transformada de Fourier para os hidróxidos duplos lamelares formados por ZnAl e ZnCr sem modificação.

Bandas dos hidróxidos duplos lamelares do ZnAl e ZnCr sem modificação	Significado
Região de $3800 - 3100\text{ cm}^{-1}$	Sobreposição da deformação axial do OH presente nas moléculas de água e na estrutura das lamelas
1673 cm^{-1}	Deformação angular do grupo OH
1386 cm^{-1}	Deformação axial do grupo carbonato
Região de $830 - 425\text{ cm}^{-1}$	Ligações entre os cátions e oxigênio, M - O ou O - M - O (M=Zn, Cr, Al)

Estes HDLs também foram caracterizados pela TGA, com o objetivo de avaliar as suas estabilidades térmicas. A Figura 5.3 apresenta as curvas da TGA dos HDLs e, como pode ser observado, as curvas dos dois HDLs apresentam uma degradação de forma contínua. Todavia, é possível distinguir dois platôs. Para o ZnAl, de 25 a 225°C é possível observar o primeiro platô, sendo que basicamente tal perda de massa é decorrente da desidratação do material. Para o ZnCr, este platô se estende de 25 a 275°C . O segundo platô para o ZnAl se estende de 225 a 575°C e para o

ZnCr de 275 a 575°C. Nestes pontos os HDLs sofrem reações de decomposição até formarem óxidos metálicos e atingirem uma estabilidade que é mantida até o fim da análise.

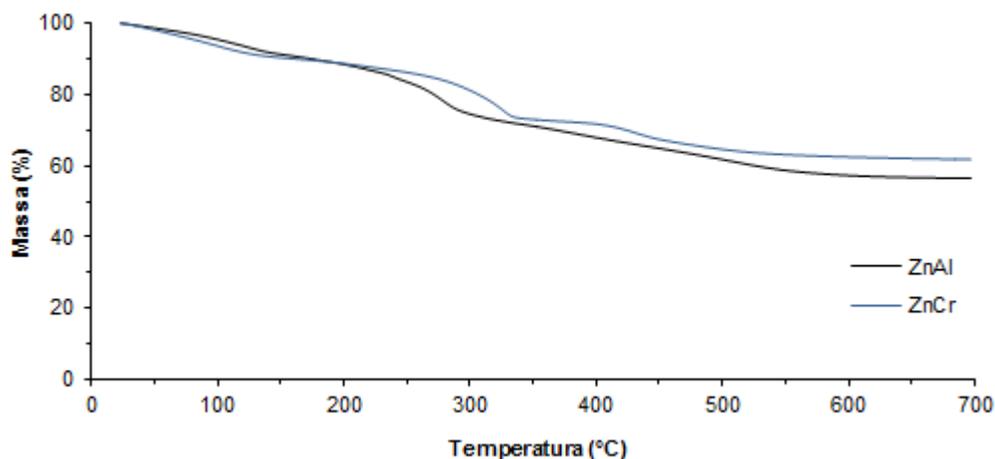


Figura 5.3: Análise termogravimétrica para os hidróxidos duplos lamelares formados pelos cátions de ZnAl e ZnCr sem modificação.

Através desta análise, é possível observar que o ZnAl apresentou uma perda de massa total de 43%, enquanto que o ZnCr o valor foi de 38%. Estes valores confirmam que os materiais sintetizados apresentam suas características térmicas muito próximas às apresentadas em literatura, bem como as calculadas teoricamente^[39,119-121].

Por meio das técnicas de caracterização utilizadas para os HDLs sem modificação, pode-se concluir que estes materiais foram sintetizados com sucesso, validando o processo de síntese. Porém, como já descrito neste trabalho, estes HDLs sem modificação apresentam uma afinidade muito baixa com os monômeros, devendo ser submetidos a um processo de modificação para aumentar sua afinidade com os monômeros e possibilitar a síntese de nanocompósitos poliméricos *in situ*.

Assim, os HDLs modificados de ZnAl e ZnCr foram sintetizados pelo método de coprecipitação com os ânions laurato (ácido láurico), palmitato (ácido palmítico) e laurato/palmitato (ácido láurico e palmítico). A Figura 5.4 apresenta os difratogramas de raios x para os HDLs de ZnAl-L, ZnAl-LP, ZnAl-P.

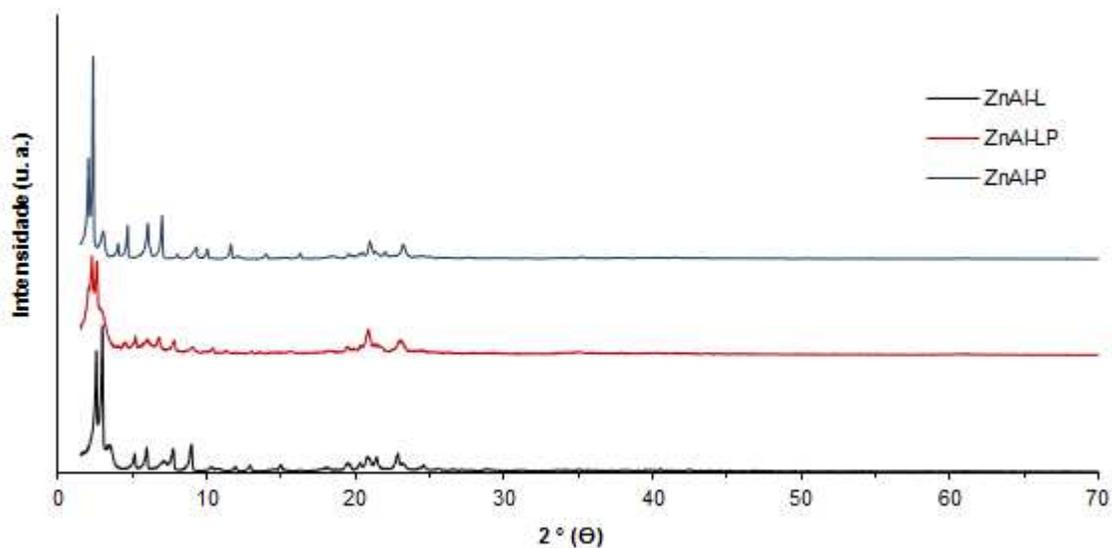


Figura 5.4: Difratoogramas de raios x para os hidróxidos duplos lamelares de ZnAl, intercalados com os ânions laurato, palmitato e laurato/palmitato.

A Figura 5.5 apresenta os difratogramas de raios x para os HDLs de ZnCr-L, ZnCr-LP, ZnCr-P.

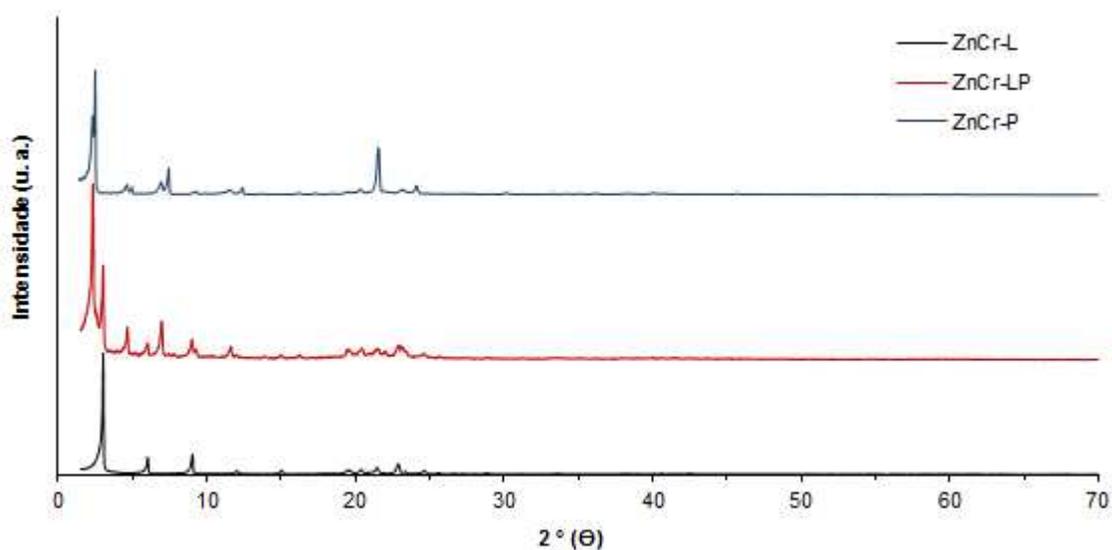


Figura 5.5: Difratoogramas de raios x para os hidróxidos duplos lamelares de ZnCr, intercalados com ânions laurato, palmitato e laurato/palmitato.

Os resultados obtidos pela DRX dos HDLs modificados contribuíram com relevantes informações para este trabalho. Quando são comparados os DRX dos HDLs sem modificação, com seus respectivos pares modificados, algumas informações são facilmente visualizadas.

Os DRX dos ZnAl e ZnCr sem modificação, quando comparados com os modificados, como esperado, apresentam uma maior cristalinidade, justificada pela presença de picos basais de maior ordem como (110) e (113), os quais não são visualizados nos HDLs modificados. Este fato ocorre devido à modificação (intercalação) dos HDLs com seus respectivos ânions, que expandem o espaçamento basal dos HDLs e, como consequência, diminuem a interação entre as lamelas dos HDLs, diminuindo sua cristalinidade.

O DRX também apresenta um deslocamento dos picos basais dos HDLs modificados quando comparados com os não modificados. Este fato também é esperado pois, devido à intercalação com os ânions e o aumento do espaçamento basal, estes picos basais irão aparecer mais próximos do eixo y. Para o ZnAl e ZnCr sem modificação, o pico (003) aparece em $11,42^\circ$ (2θ), enquanto que para os HDLs modificados, o que apresenta o maior valor do pico (003) é em $3,02^\circ$ (2θ).

Assim os resultados de DRX demonstram que de forma efetiva os HDLs sintetizados foram intercalados com os ânions selecionados.

Investigando a fundo cada HDL com os ânions selecionados sintetizados, observa-se que existem resultados mais expressivos. O ZnAl-L; ZnAl-LP e ZnAl-P (Figura 5.4), como demonstra o DRX, foram sintetizados com sucesso e apresentam uma série de picos basais característicos destes tipos de materiais lamelares, com uma adequada cristalinidade para este trabalho. Porém, quando se observa estes HDLs, é possível identificar dois picos pronunciados logo no início do difratograma. Este fato ocorre devido ao método de síntese utilizado neste trabalho. Como já descrito, para síntese do HDL modificado é usado ânion em excesso para garantir a completa intercalação do HDL. Entretanto, quando utiliza-se excesso de ânions, pode ocorrer, além da intercalação simples (monocamada) do ânion no espaço

interlamelar, a formação de uma nova fase onde ocorre a intercalação com dois ânions, sendo chamado de bicamada (Figura 5.6) ^[54,55,105,123-126].

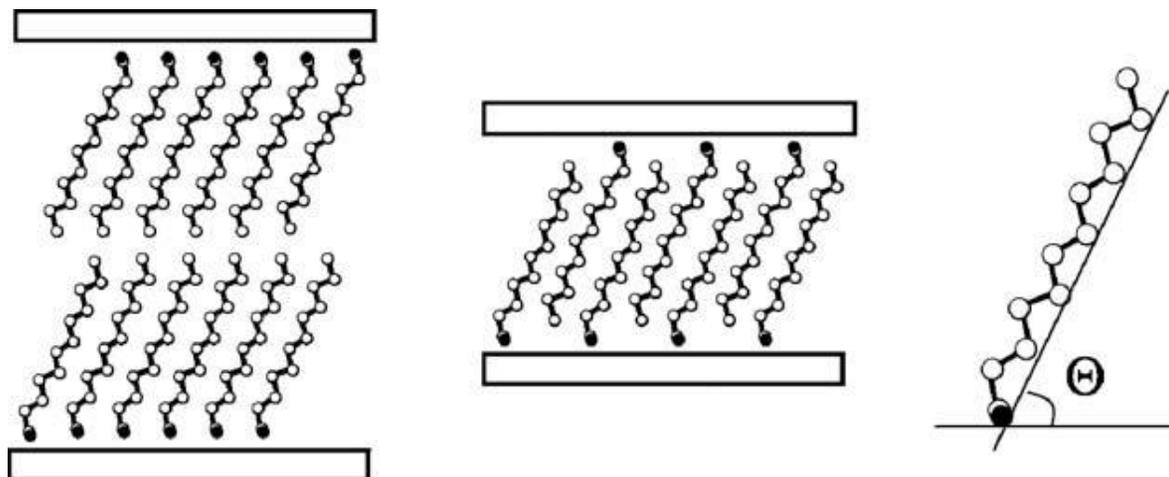


Figura 5.6: Modelo para a disposição dos ânions em monocamadas e bicamadas, adaptado ^[127].

Assim, a formação de bicamada para este trabalho mostra-se interessante, pois, com um maior espaçamento basal, as interações entre as lamelas dos HDLs diminuem e, conseqüentemente, a adsorção do monômero no espaçamento basal, teoricamente, tem maior probabilidade de ocorrer.

Analisando os difratogramas dos HDLs formados pelos cátions de ZnAl, é possível identificar que em ambos, ZnAL-L e ZnAL-P, houve a intercalação dos ânions em monocamada (I) e bicamada (II). Já o ZnAl-LP apresenta, também, dois picos, dos quais um é referente a parte intercalada com o ânion palmitato e outro com o ânion laurato, sendo que, neste caso, o palmitato se encontra em monocamada e o laurato em bicamada. A Figura 5.7 apresenta este difratograma até o valor de 15° (2θ) para uma melhor análise.

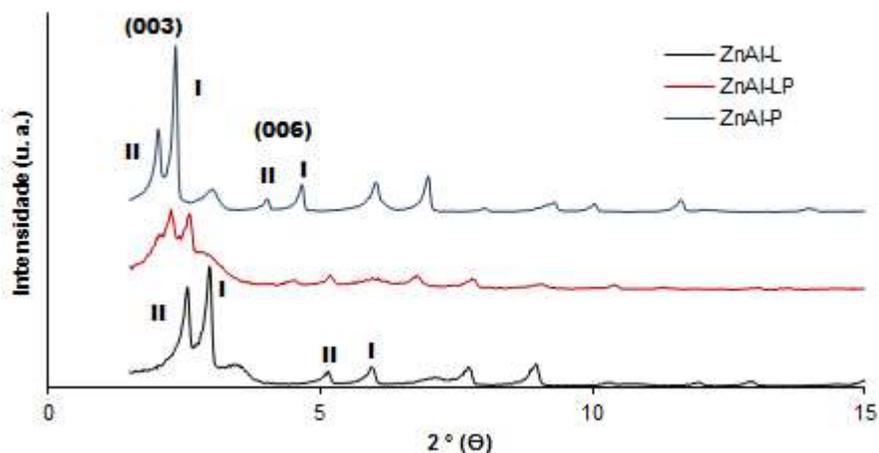


Figura 5.7: Difratomogramas de raios x até 15° (2θ) para os hidróxidos duplos lamelares de ZnAl, intercalados com ânions laurato, palmitato e laurato/palmitato.

Através do difratograma (Figura 5.7) e utilizando a lei de Bragg é possível calcular os espaçamentos basais destes HDLs. Estes resultados são apresentados na Tabela 5.2.

Os resultados obtidos para os espaçamentos basais fornecem fortes indícios de que o ZnAl-L e ZnAl-P apresentam ânions intercalados em mono e bicamadas, e estes resultados observados são consistentes, pois quando são comparados com a literatura e com modelos para cálculo de espaçamento basais, existe uma significativa similaridade^[119,123-126].

O ZnAl-LP, como pode ser observado, também apresenta dois valores de espaçamentos basais, contudo um é referente ao ânion laurato e outro ao ânion palmitato. A pequena diferença existente entre os valores dos espaçamentos basais, entre estes resultados obtidos e, os obtidos para o ZnAl-L e ZnAl-P pode ser explicada pela interação entre os ânions e as lamelas do HDL.

Para os HDLs formados pelos cátions de ZnCr também é possível observar a formação de bicamada. Todavia, esta bicamada só ocorre para o ZnCr-P. Para o ZnCr-L não ocorreu a formação de bicamada, apenas a formação de monocamada.

Tabela 5.2: Valores dos espaçamentos basais (d) para os hidróxidos duplos lamelares de ZnAl sem modificação e intercalado com laurato, palmitato e laurato/palmitato.

	Espaçamento Basal (d)			
	Monocamada (I)	Bicamada (II)	Palmitato Monocamada	Laurato Bicamada
ZnAl	7,74Å	-	-	-
ZnAl - Laurato	29,80Å	34,46Å	-	-
ZnAl - Laurato/Palmitato	-	-	38,42Å	33,942Å
ZnAl - Palmitato	37,76Å	44,14Å	-	-

Este fato ocorreu, pois como já demonstrado em estudos na síntese de HDLs que utilizam como ânions ácidos carboxílicos (em excesso), a formação de bicamada ocorre apenas em ácidos com 12 ou mais carbonos, sendo que os ácidos com 12 carbonos apresentam-se como um limiar da formação de bicamadas. Dependendo dos cátions utilizados, poderá haver a formação de bicamada ou apenas a formação de monocamada^[105,123-126].

O difratograma do ZnCr-LP apresenta dois picos basais. Assim como para o ZnAl-LP, estes picos fazem referência à intercalação com os ânions laurato e palmitato, sendo o laurato em monocamada e o palmitato em bicamada.

A Figura 5.8 apresenta o difratograma dos HDLs formados pelos cátions de ZnCr até o valor de 15° (2θ) para uma melhor análise, bem como a Tabela 5.3 apresenta os valores de espaçamentos basais encontrados.

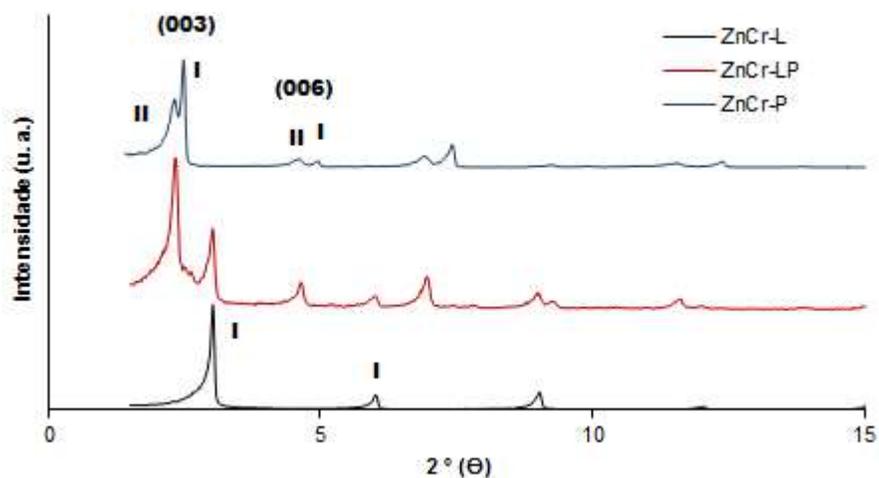


Figura 5.8: Difratogramas de raios x até 15° (2θ) para os hidróxidos duplos lamelares de ZnCr, intercalados com laurato, palmitato e laurato/palmitato.

Tabela 5.3: Valores dos espaçamentos basais (d) para os hidróxidos duplos lamelares de ZnCr sem modificação e intercalado com laurato, palmitato e laurato/palmitato.

	Espaçamento Basal (d)			
	Monocamada (I)	Bicamada (II)	Palmitato Bicamada	Laurato Monocamada
ZnCr	7,74Å	-	-	-
ZnCr – Laurato	29,18Å	-	-	-
ZnCr - Laurato/Palmitato	-	-	37,76Å	29,18Å
ZnCr - Palmitato	34,46Å	38,52Å	-	-

Assim, com estes resultados, é possível sugerir a conclusão de que os HDLs formados pelos cátions de ZnCr foram efetivamente modificados com os ânions selecionados, uma vez que, os valores encontrados de espaçamento basal são muito maiores do que o encontrado para o ZnCr sem modificação.

Em resumo, através da DRX foi possível concluir que todos os HDLs sintetizados foram efetivamente produzidos e modificados com os ânions selecionados. A afinidade entre estes materiais e o monômero provavelmente foi melhorada, possibilitando assim, a síntese de nanocompósitos poliméricos *in situ* reforçados com estes HDLs.

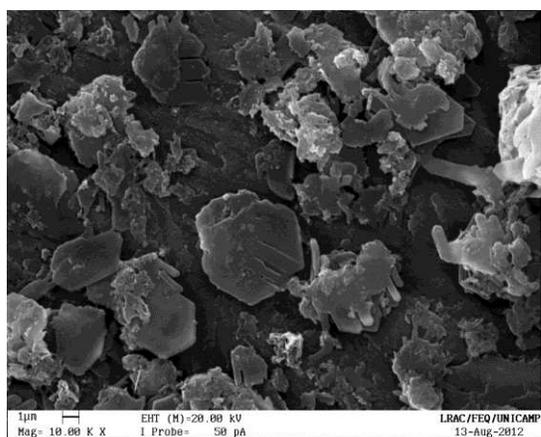
A próxima técnica utilizada para caracterização destes HDLs modificados foi o MEV. Por meio desta técnica, é possível visualizar a disposição das lamelas (morfologia) dos HDLs, que serão usados como reforços nos nanocompósitos poliméricos.

Os HDLs não modificados (naturais ou sintéticos) geralmente apresentam lamelas hexagonais com comprimento variando de 50 nm até alguns micrometros^[124]. Todavia, quando estes HDLs são sintetizados com ânions orgânicos, as interações que ocorrem entre estes ânions e os cátions durante a síntese faz com que as lamelas destes materiais apresentem algumas mudanças^[105,124-127].

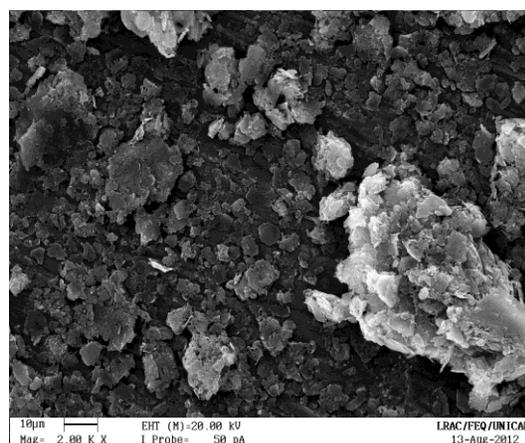
Os HDLs sintetizados com ânions orgânicos (neste caso, ácidos carboxílicos) apresentam uma forma denominada de placas como partículas, em que estas lamelas apresentam em geral formas hexagonais. Contudo, estes hexágonos não são muito bem caracterizados, apresentando formações não completas e cantos arredondados^[105,124-127].

A Figura 5.9 apresenta as imagens da análise do MEV para o ZnAl-L, ZnAl-LP e ZnAl-P. Nestas imagens é possível observar que os HDLs apresentam a forma de placas (hexagonais) como partículas, concordando assim com os resultados já relatados na literatura^[105,124-127].

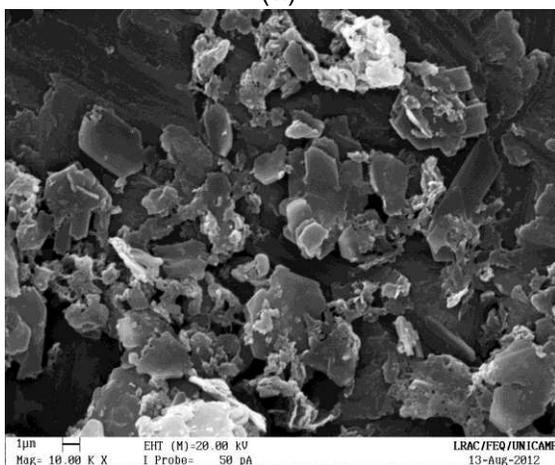
Estudando cada HDL em particular, é possível calcular o comprimento médio das lamelas de cada HDL. O ZnAl-L apresentou um valor de comprimento médio de lamela de 3,23 μm , o ZnAl-LP 3,57 μm e o ZnAl-P 7,54 μm . Assim, pode-se observar que, com a mudança do ânion intercalante, existe uma mudança no tamanho das lamelas dos HDLs sintetizados. Neste caso, com o aumento do tamanho da cadeia carbônica do ânion intercalante, maior o tamanho da lamela.



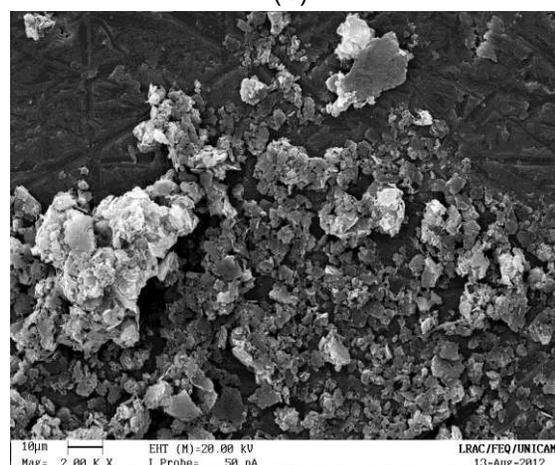
(a)



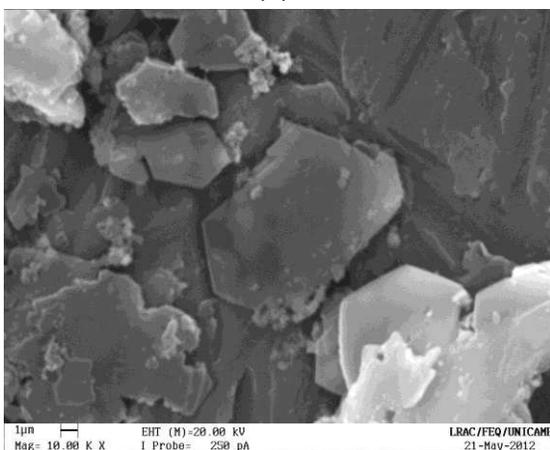
(b)



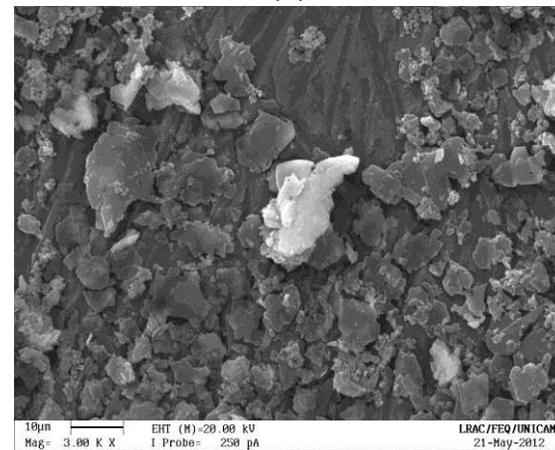
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 5.9: Imagens do MEV para os hidróxidos duplos lamelares de ZnAl-L, (a) e (b) com 1 e 10 μm , respectivamente; ZnAl-LP, (c) e (d) com 1 e 10 μm , respectivamente; ZnAl-P, (e) e (f) com 1 e 10 μm , respectivamente.

Um dado importante que pode ser obtido com os resultados dos comprimentos médios das lamelas dos HDLs é a razão de aspecto. A razão de aspecto é calculada pela simples expressão (C/E), onde C é o comprimento médio das lamelas do HDL e E é a espessura da lamela.

A relevância deste cálculo se deve ao fato de que quando materiais lamelares são utilizados como reforços para nanocompósitos, existe uma relação entre o valor da razão de aspecto e a melhora nas propriedades dos nanocompósitos sintetizados.

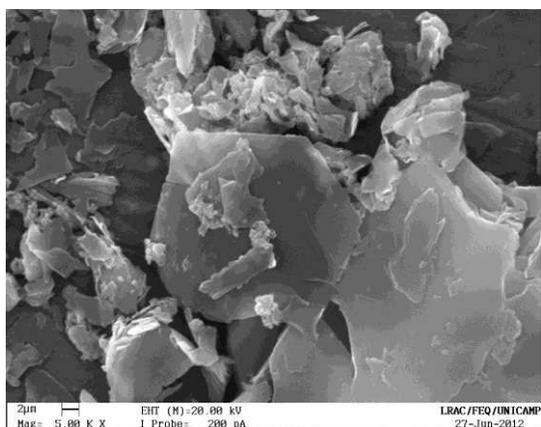
Estudos demonstram que, quando são comparados os valores de razão de aspecto em materiais com estruturas e morfologias semelhantes, maiores valores acarretam em melhores propriedades térmicas, mecânicas, de barreira a gases e resistência a flama em nanocompósitos sintetizados com compostos lamelares^[92,128-130].

Assim, como o valor da espessura das lamelas dos HDLs sintetizados pode ser considerado, em média, de 48 nm^[113,131], os valores de razão de aspecto encontrados para os ZnAl-L, ZnAl-LP e ZnAl-P foram de 67,29, 74,37 e 157,08 respectivamente.

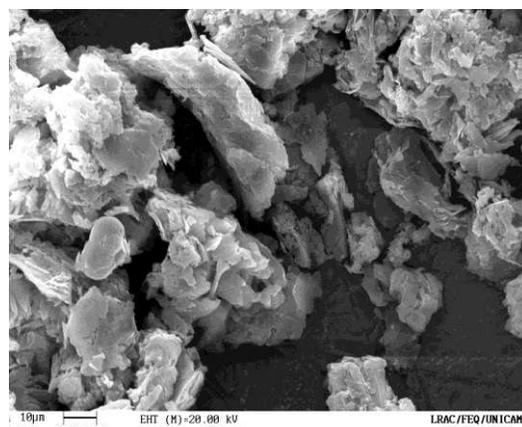
A Figura 5.10 apresenta as imagens da análise do MEV para o ZnCr-L, ZnCr-LP e ZnCr-P. Nestas imagens é possível observar que estes HDLs, assim como os dos cátions ZnAl, apresentam a forma de placas (hexagonais) como partículas. Todavia, é visível que neste caso os comprimentos das lamelas são maiores do que encontrados anteriormente.

O comprimento médio das lamelas do ZnCr-L apresentou um valor de 10,22 μm , o ZnAl-LP 11,55 μm e o ZnAl-P 15,61 μm . Assim, neste caso, torna-se evidente que com a mudança do ânion intercalante existe uma mudança no tamanho das lamelas dos HDLs sintetizados. Como anteriormente discutido, com o aumento do tamanho da cadeia carbônica do ânion intercalante, maior o tamanho da lamela.

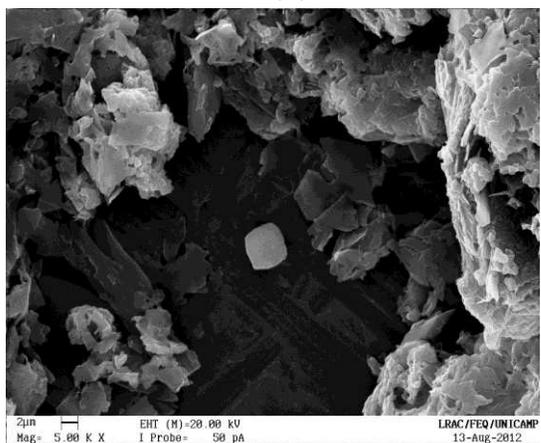
Calculando o valor da razão de aspecto para estes HDLs foram obtidos o seguinte resultados: 212,92 para o ZnCr-L, 240,62 para o ZnCr-LP e 325,21 para o ZnCr-P.



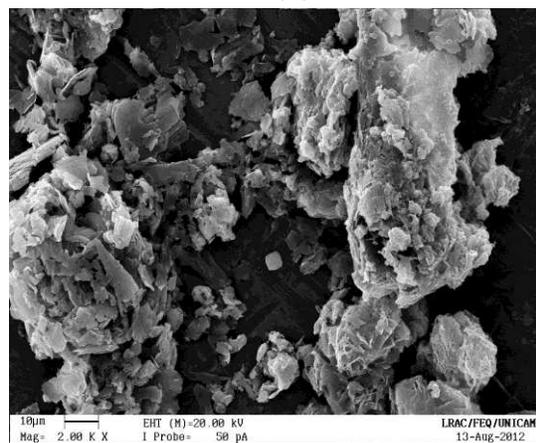
(a)



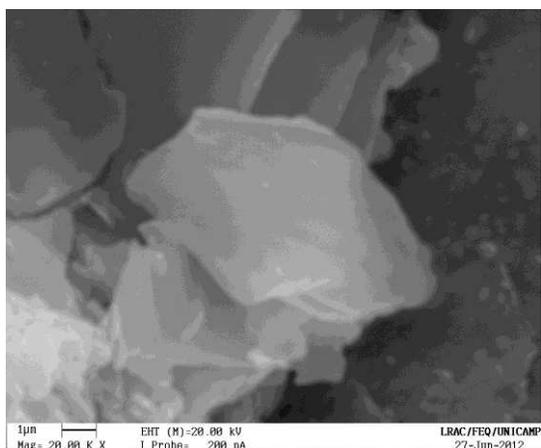
(b)



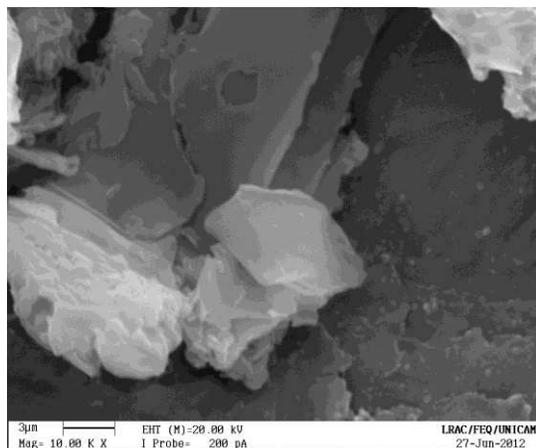
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 5.10: Imagens do MEV para os hidróxidos duplos lamelares de ZnCr-L, (a) e (b) com 2 e 10 µm respectivamente; ZnCr-LP, (c) e (d) com 2 e 10 µm respectivamente; ZnCr-P, (e) e (f) com 1 e 3 µm respectivamente.

Em resumo, por meio do MEV foi possível verificar que todos os HDLs sintetizados apresentaram uma morfologia de placas (hexagonais) como partículas. Foi possível calcular os comprimentos médios das lamelas, bem como a razão de aspecto destes materiais, evidenciando que, com o aumento do tamanho da cadeia carbônica do ânion intercalado, maior o comprimento médio das lamelas e, conseqüentemente, da razão de aspecto. Foi também verificado que os HDLs formados pelos cátions ZnCr apresentaram comprimento médio das lamelas e razão de aspecto maiores que dos formados pelo ZnAl.

A próxima técnica de caracterização utilizada nos HDLs modificados foi o FTIR. Os espectros são apresentados nas Figuras 5.11 e 5.12.

Esta técnica de caracterização foi utilizada com o objetivo de identificar os grupos funcionais existentes nestes materiais e, em conjunto com os resultados de DRX anteriormente descritos, comprovar a modificação destes HDLs com os ânions selecionados.

Quando comparamos os espectros de FTIR dos HDLs não modificados com os modificados, as diferenças são significativas e facilmente observadas.

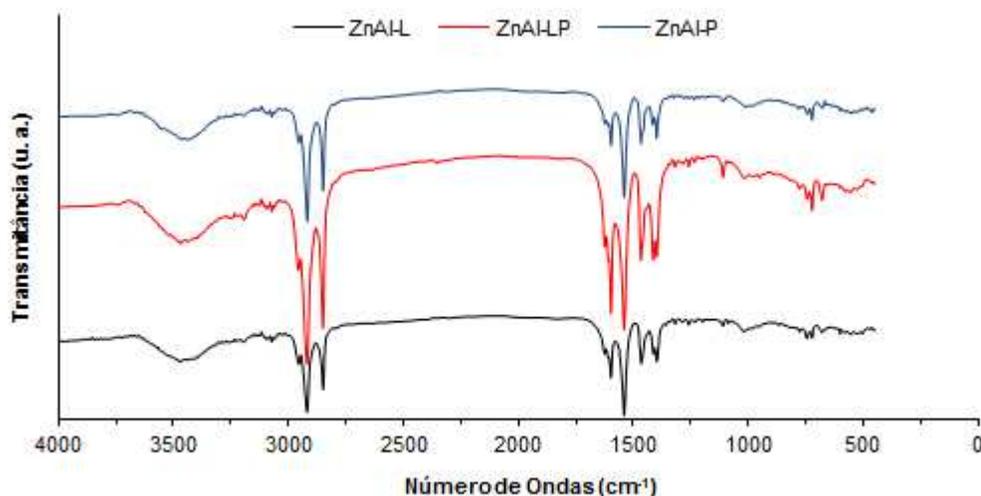


Figura 5.11: Espectros de infravermelho por transformada de Fourier para os hidróxidos duplos lamelares de ZnAl-L, ZnAl-LP e ZnAl-P.

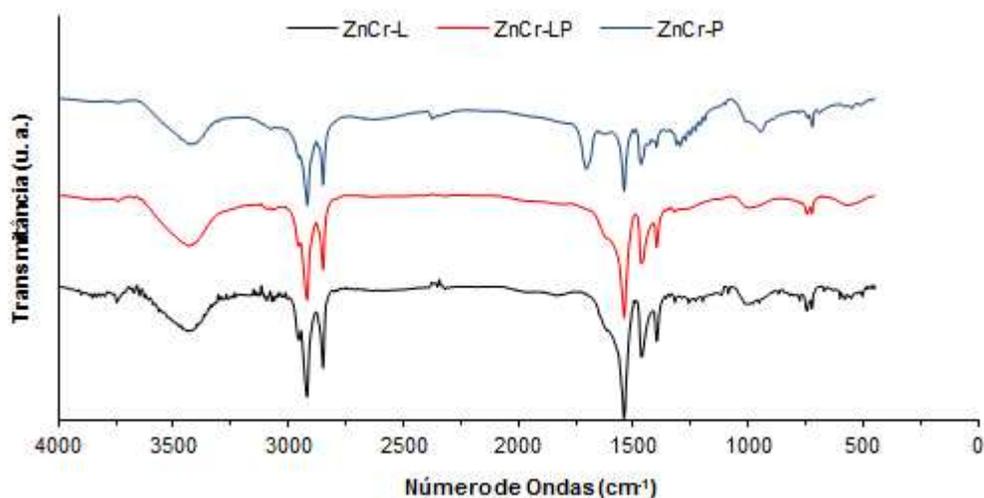


Figura 5.12: Espectros de infravermelho por transformada de Fourier para os hidróxidos duplos lamelares de ZnCr-L, ZnCr-LP e ZnCr-P.

Como pode ser observado, os espectros dos HDLs modificados apresentam grande similaridade entre eles, portanto a identificação das bandas poderá ser interpretada de uma forma geral. As bandas com seus significados são apresentadas na Tabela 5.4.

Entre as bandas encontradas é importante observar uma banda em 1708 cm^{-1} , que só pode ser observada no espectro do ZnCr-P. Esta banda corresponde à deformação axial do grupo C=O encontrado na molécula do ácido palmítico neutra. Isto ocorre devido a formação da bicamada e em alguns casos pode acontecer de moléculas do intercalante (ácido palmítico) permanecerem neutras e aprisionadas no espaçamento interlamelar, justificando assim o aparecimento deste grupo no espectro do ZnCr-P^[105,124-126,132].

Em 1595 e 1399 cm^{-1} podem ser observadas outras bandas, só observada nos HDLs formados pelos cátions de ZnAl. Estas bandas correspondem à deformação axial assimétrica e simétrica do grupo COO^- presente nos ânions intercalados, só aparecendo em casos de formação de bicamada^[124-126,133], concordando, assim, com os resultados obtidos no DRX.

Em 1544 e 1410 cm^{-1} podem ser observadas outras bandas nos espectros dos HDLs, referentes às deformações axiais simétricas e assimétricas do grupo COO^- presente nos ânions intercalados em monocamadas^[124-126,133].

Tabela 5.4: Bandas encontradas nos espectros de infravermelho por transformada de Fourier para os hidróxidos duplos lamelares formados por ZnAl e ZnCr modificados com os ânions laurato, laurato/palmitato e palmitato.

Bandas dos hidróxidos duplos lamelares do ZnAl e ZnCr modificados	Significado
Região de 3500 cm^{-1}	Deformação axial do OH presente na estrutura das lamelas
2916 e 2848 cm^{-1}	Deformação axial simétrica e assimétrica dos grupos CH_2 e CH_3 presentes nos ânions
1708 cm^{-1}	Deformação axial do grupo C=O
1595 e 1399 cm^{-1}	Deformação axial assimétrica e simétrica do grupo COO^-
1544 e 1410 cm^{-1}	Deformação axial assimétrica e simétrica do grupo COO^-
1467 cm^{-1}	Deformação angular do grupo CH_2
720 cm^{-1}	Deformação angular do grupo CH
Região de 662 - 552 cm^{-1}	Vibrações referentes as ligações entre cátions e oxigênio M - O ou O - M - O (M = Zn, Cr, Al)

Assim, utilizando a técnica de FTIR foi possível identificar os grupos funcionais existentes nestes HDLs, bem como confirmar os resultados obtidos na DRX, confirmando a intercalação destes materiais com os ânions selecionados, bem como a existência de formação de monocamadas e bicamadas.

A próxima técnica utilizada foi a TGA. Esta técnica foi utilizada para avaliar a estabilidade térmica dos HDLs modificados. Analisando os resultados obtidos para os HDLs modificados e comparando com os HDLs não modificados, nota-se que a intercalação dos ânions nestes materiais apresenta uma grande influência na sua estabilidade térmica. As Figuras 5.13 e 5.14 apresentam as curvas da TGA para os HDLs modificados sintetizados.

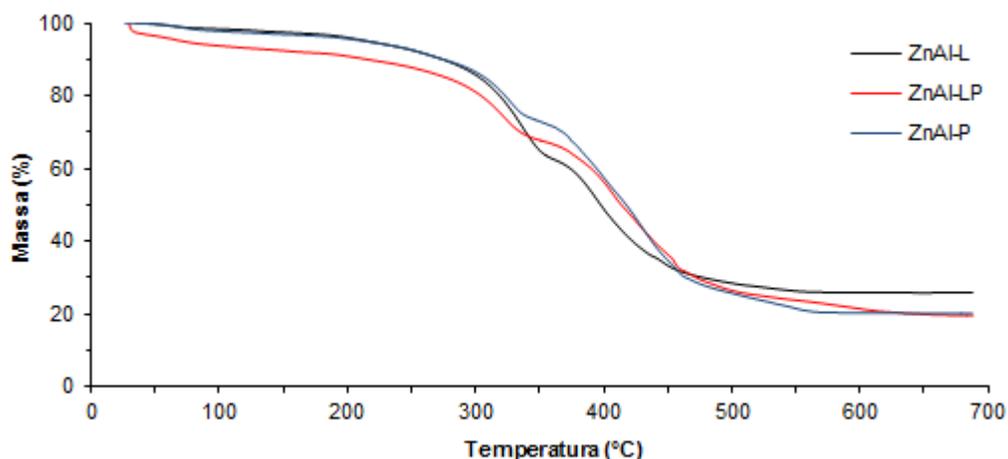


Figura 5.13: Curvas da análise termogravimétrica para os hidróxidos duplos lamelares de ZnAl-L, ZnAl-LP e ZnAl-P.

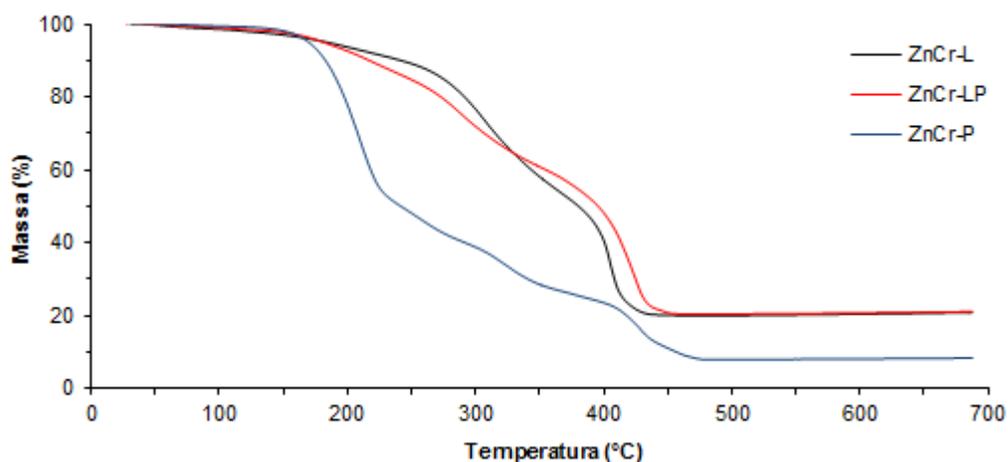


Figura 5.14: Curvas da análise termogravimétrica para os hidróxidos duplos lamelares de ZnCr-L, ZnCr-LP e ZnCr-P.

Estudando as curvas obtidas para os HDLs formados com os cátions ZnAl, é possível concluir que, de uma forma geral, estes apresentaram curvas muito similares, sendo possível identificar alguns pontos característicos.

Desde o início da análise, valores de temperatura em 25°C até aproximadamente 175°C, é possível observar uma pequena variação na perda de massa destes materiais, ocorrendo devido à desidratação destes HDLs. De ~175°C até valores em torno de ~370°C, existe outro ponto de perda de massa, devido ao início da desidroxilação dos HDLs, bem como a decomposição dos ânions orgânicos interlamelares. De ~370°C até valores em torno de ~560°C, ocorre a completa desidroxilação dos HDLs e a partir deste valor (~560°C), estes materiais atingem uma estabilidade através da formação de óxidos metálicos, mantida até o fim da análise.

Uma simples comparação da estabilidade térmica destes HDLs de ZnAl modificados com o HDL de ZnAl sem modificação observa-se que, com a intercalação destes materiais, ocorre uma perda na estabilidade térmica. O ZnAl sem modificação apresenta um primeiro platô que se estende a valores em torno de 225°C, enquanto que os ZnAl modificados apresentam este valor em torno de 175°C.

As curvas de TGA para os HDLs de ZnCr modificados apresentam o ZnCr-L e ZnCr-LP semelhantes e, de certa forma, seguem o mesmo padrão das curvas apresentadas pelos ZnAl. Todavia, o ZnCr-P apresenta diferenciação quando comparado aos demais HDLs.

Analisando o ZnCr-L e o ZnCr-LP é possível identificar uma pequena variação na perda de massa destes materiais na faixa de ~25 até 160°C, decorrente da desidratação destes HDLs. Na faixa de ~160 até 330°C existe outro ponto de perda de massa que é devido ao início da desidroxilação dos HDLs, bem como, à decomposição dos ânions orgânicos interlamelares. De ~330°C até valores em torno de ~450°C ocorre a completa desidroxilação dos HDLs, e a partir deste valor (~450°C), estes materiais atingem uma estabilidade através da formação de óxidos metálicos, mantida até o fim da análise.

Para o ZnCr-P existe uma diferença das curvas obtidas para os outros HDLs. Na curva deste material existe uma pequena variação na perda de massa na faixa de ~25 até 160°C, a qual ocorre devido à desidratação do material. A partir deste ponto, a curva apresenta uma degradação que as outras não apresentam. Este fato ocorre, provavelmente, devido à formação de bicamada, pois como observado no FTIR, existem moléculas neutras de ácido palmítico aprisionadas no espaçamento interlamelar deste material. Assim, esta degradação refere-se à degradação da molécula neutra do ácido palmítico, degradação que abrange a faixa de ~160 até 228°C, concordando com a curva de TGA do ácido palmítico puro, que inicia sua degradação em valores em torno de 160°C, e completa a 232°C.

Após esta faixa de degradação, o comportamento da curva do ZnCr-P segue o padrão dos demais HDLs, onde de 228 até 340°C existe perda de massa devido ao início da desidroxilação do HDL, bem como a decomposição dos ânions orgânicos interlamelares. De ~340°C até valores em torno de ~480°C ocorre a completa desidroxilação do HDL, e a partir deste valor (~480°C), este material atinge uma estabilidade através da formação de óxidos metálicos, mantida até o fim da análise.

Assim, fazendo uma simples comparação da estabilidade térmica dos HDLs de ZnCr com e sem modificação, com os HDLs com os cátions de ZnAl, fica claro que, com a intercalação destes materiais, ocorre uma perda na estabilidade térmica. O ZnCr sem modificação apresenta um primeiro platô que se estende a valores em torno de 275°C, enquanto que os ZnCr modificados apresentam, de uma forma geral, este valor em torno de 160°C.

Com os resultados obtidos com as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho, é possível concluir que os HDLs foram sintetizados com os ânions interlamelares selecionados e morfologia adequada. Estes HDLs apresentam uma grande expansão nos seus espaços interlamelares, possibilitando assim que sejam sintetizados *in situ* nanocompósitos poliméricos.

5.1.2 – Hidróxissais lamelares (HSLs)

O hidroxissal lamelar sintetizado neste trabalho, foi o hidroxinitrato de zinco modificado com o ânion (contraíon) palmitato (ácido palmítico). Este HSL foi produzido com o principal objetivo de ser utilizado como reforço na síntese *in situ* de nanocompósitos poliméricos.

Diferentemente dos HDLs, sintetizados em uma única etapa, este reforço foi sintetizado em duas etapas. Na primeira etapa, através do método sal-base, foi sintetizado o hidroxinitrato de zinco “puro” (NZ), utilizando nitrato como contraíon. O hidroxinitrato de zinco “puro” sintetizado passou por uma segunda etapa, a reação de troca aniônica, onde foi intercalado (modificado) com o palmitato, formando, assim, o hidroxinitrato de zinco intercalado com palmitato (NZP).

Após a síntese destes materiais, a primeira técnica de caracterização utilizada foi a DRX. Esta técnica foi utilizada com o principal objetivo de analisar a estrutura destes materiais, confirmando a síntese destes, bem como a efetiva modificação do NZ pela adição do palmitato.

A Figura 5.15 apresenta os difratogramas do NZ e NZP. Como pode ser observado, existem diferenças nos picos basais apresentados pelos materiais sintetizados.

Estudando o difratograma do NZ é possível observar uma série de picos basais, característicos para este tipo de material lamelar, com alta cristalinidade, este resultado é semelhante aos relatos encontrados sobre este material na literatura^[10,11,63].

Utilizando a lei de Bragg e o ângulo do pico (200), é possível obter o valor do espaçamento basal (d) deste material, 9,88 Å. Subtraindo o valor da lamela (~4,8 Å) é possível calcular o espaçamento interlamelar do NZ, 5,08 Å. Estes resultados podem ser considerados consistentes, e confirmados pela literatura^[10,11,63,72,134].

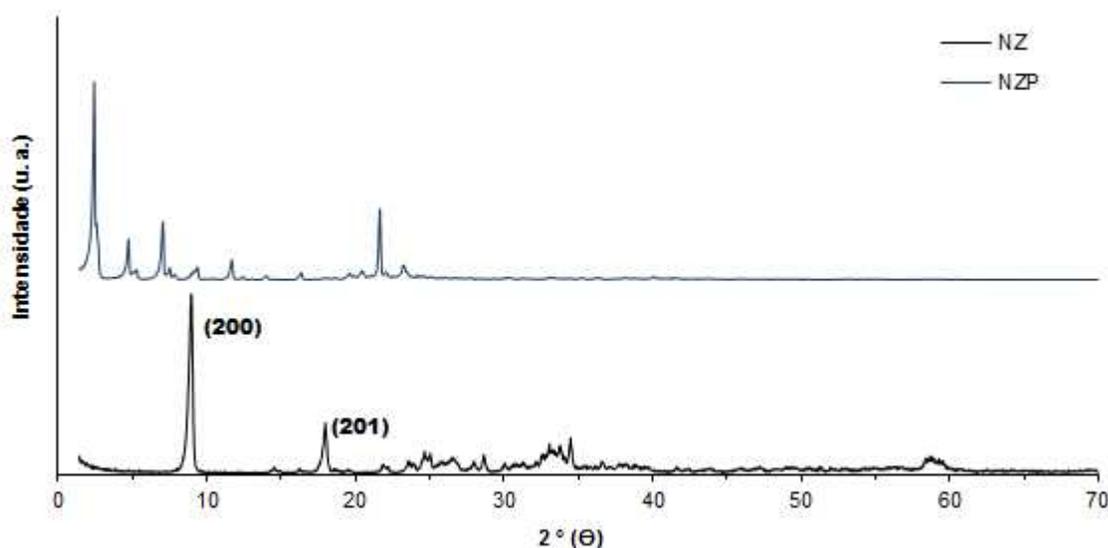


Figura 5.15: Difratoogramas de raios x para o hidroxinitrato de zinco e o hidroxinitrato de zinco modificado com ânion palmitato.

A DRX do NZ, quando comparada com o NZP, como esperado, apresenta uma maior cristalinidade, justificada com a presença de picos basais de maior ordem. Este fato ocorre devido à modificação (intercalação) do NZP com o palmitato, onde este ânion expande o espaçamento basal do NZ e, como consequência, diminui a interação entre as lamelas do NZP, diminuindo sua cristalinidade.

O DRX também apresenta um deslocamento dos picos basais do NZP quando comparados com o NZ, fato também esperado, pois devido à intercalação com o ânion e o aumento do espaçamento basal, estes picos basais poderão ser observados mais próximos do eixo y. Para o NZ, o pico (200) aparece em $8,94^\circ$ (2θ), enquanto que para o NZP este valor é de $2,42^\circ$ (2θ).

Assim como o NZ, é possível calcular o espaçamento basal do NZP. O valor encontrado para este material foi de $36,51 \text{ \AA}$, valor muito maior do que o encontrado para o NZ, sugerindo a efetiva intercalação do NZP.

Assim, com as características dos difratogramas encontrados para o NZ e NZP, é possível concluir que ambos os HSLs foram sintetizados com sucesso. O NZP foi intercalado com o ânion palmitato, possibilitando assim um aumento no

espaçamento basal destes materiais e, como consequência, a maior possibilidade de síntese de nanocompósitos poliméricos *in situ* reforçados com este HSL.

A próxima técnica utilizada para caracterização destes HSLs foi a MEV. Por meio desta técnica é possível visualizar a disposição das lamelas (morfologia) dos HSLs.

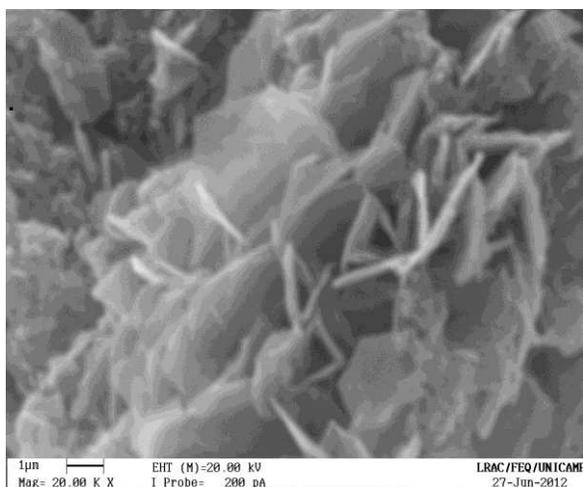
A Figura 5.16 apresenta as imagens do MEV para o NZ e NZP. Como pode ser observado, o NZ apresenta uma morfologia homogênea onde as lamelas apresentam uma forma hexagonal, com um comprimento médio de 4,32 μm .

Analisando as imagens do NZP, é possível observar que este material apresenta uma morfologia menos homogênea do que a encontrada para o NZ, onde as lamelas apresentam no geral também uma forma hexagonal. O comprimento médio das lamelas deste material, 2,13 μm , são inferiores aos encontrados para o NZ.

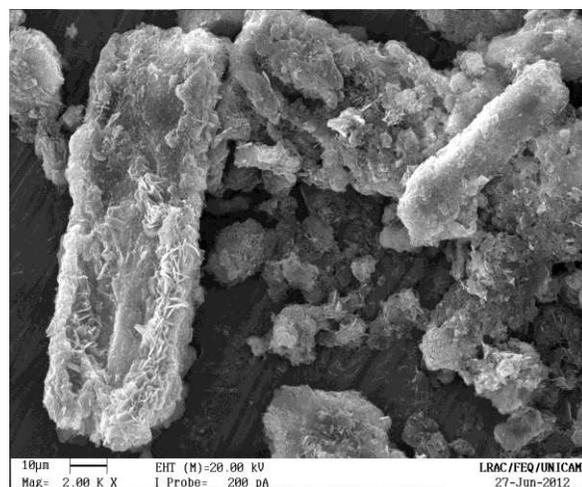
Esta diferença, entre o NZ e NZP, sugere que durante a reação de troca aniônica pode ter ocorrido o fenômeno de dissolução e recristalização deste material, fenômeno já proposto para outros materiais lamelares^[63].

Através do valor médio dos comprimentos das lamelas do NZP, é possível calcular o valor da razão de aspecto deste material, utilizando como o valor da espessura da lamela o valor da lamela da brucita 4,8 nm. Assim, o valor obtido para a razão de aspecto do NZP sintetizado neste trabalho foi de 44,37.

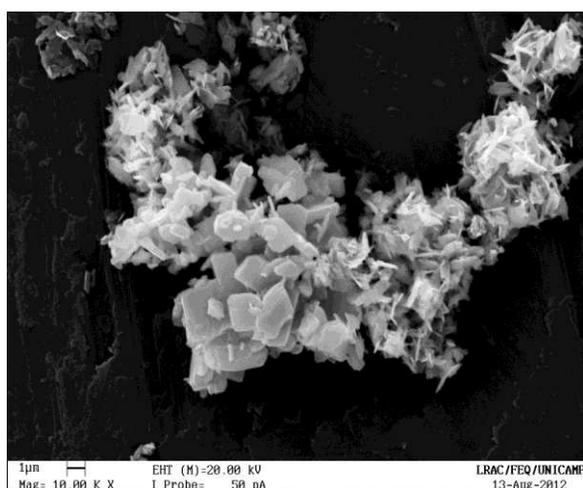
Em resumo, através do MEV, foi possível observar que ambos os NZ e NZP sintetizados apresentaram uma morfologia de lamelas em formato hexagonal. Também foi possível sugerir que, durante a reação de troca aniônica, ocorreu um fenômeno onde os comprimentos médios das lamelas diminuíram, bem como foi possível calcular o valor da razão de aspecto para o NZP.



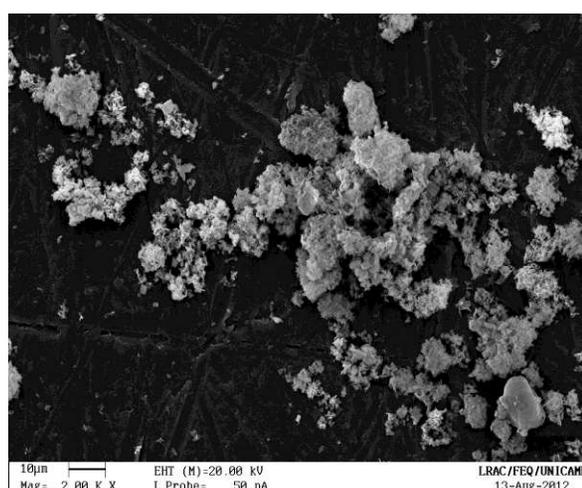
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.16: Imagens do MEV para NZ (a) e (b) com 1 e 10 μm , respectivamente e para o NZP (c) e (d) com 1 e 10 μm , respectivamente.

A próxima técnica de caracterização utilizada no NZ e NZP foi o FTIR. Os espectros são apresentados na Figura 5.17.

Esta técnica de caracterização foi utilizada com o principal objetivo de identificar os grupos funcionais existentes nestes materiais e, em conjunto com os resultados de DRX já apresentados, comprovar a modificação do NZ com o palmitato.

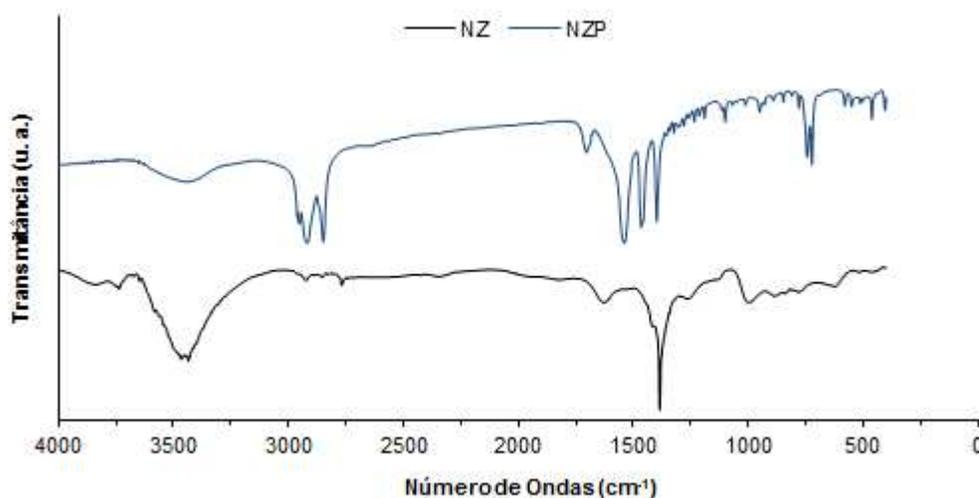


Figura 5.17: Espectros de infravermelho por transformada de Fourier para o hidroxinitrato de zinco e o hidroxinitrato de zinco modificado com o ânion palmitato.

Analisando os espectros do FTIR destes materiais é possível identificar relevantes grupos funcionais. Na região de $3800 - 3400 \text{ cm}^{-1}$, no espectro do NZ, surge a primeira banda observada neste material, decorrente da deformação axial do grupo OH presente na estrutura das lamelas do NZ, bem como das moléculas de água que hidratam este material^[10,11,63,72,135]. Esta mesma banda pode ser observada no espectro do NZN. Porém, neste caso, esta banda apresentou menor intensidade, este fato acontece principalmente pela redução da quantidade de moléculas de água presentes em seu espaçamento interlamelar.

Nos espectros as próximas bandas observadas encontram-se em 2928 e 2852 cm^{-1} . Estas bandas só ocorrem no espectro do NZN, e representam a deformação axial simétrica e assimétrica dos grupos CH_2 e CH_3 , o que justifica e confirma a intercalação (modificação) do NZN, pois estes grupos são encontrados apenas no ânion intercalado neste material.

A banda existente em 1708 cm^{-1} , que só pôde ser observada no espectro do NZN, correspondente a deformação axial do grupo $\text{C}=\text{O}$ encontrado na molécula do ácido palmítico neutra. Portanto, é possível sugerir que este material tenha algumas moléculas de ácido palmítico neutras aprisionadas em seu espaçamento interlamelar^[105,125,126].

Em 1634 cm^{-1} pode-se observar uma banda exclusivamente observada no NZ. Esta banda corresponde à deformação angular das moléculas de água (H-O-H) presentes neste material.

Em ~ 1549 e 1402 cm^{-1} observa-se outras bandas nos espectros dos NZP, referentes a deformações axiais simétricas e assimétricas do grupo COO^- presente no ânion intercalado^[125,126].

Uma outra banda, em $\sim 1458\text{ cm}^{-1}$, pode ser observada no espectro do NZP, sendo correspondente à deformação angular do grupo CH_2 ^[125,126].

A presença de uma banda estreita, em $\sim 1382\text{ cm}^{-1}$, apenas ocorre em NZ. Esta banda corresponde à deformação axial do grupo NO_3 , que encontra-se no espaço interlamelar deste material^[10,11,63,72,135].

Para o espectro no NZP, assim como para o NZ, na região abaixo do valor de $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ é visualizada uma complexa série de picos os quais são relativos aos modos vibracionais das lamelas deste material, exceção feita à região de $\sim 720\text{ cm}^{-1}$, onde existe uma banda referente à deformação angular do grupo CH do ânion intercalado^[10,11,63,72,125,126,135].

Assim, através da técnica de FTIR, foi possível identificar os grupos funcionais existentes no NZ e NZP, bem como confirmar os resultados obtidos na DRX, evidenciando a efetiva intercalação do palmitato no NZP.

A próxima técnica utilizada foi a TGA, cujo objetivo foi verificar a estabilidade térmica do NZ e NZP. A Figura 5.18 apresenta as curvas da TGA para estes materiais.

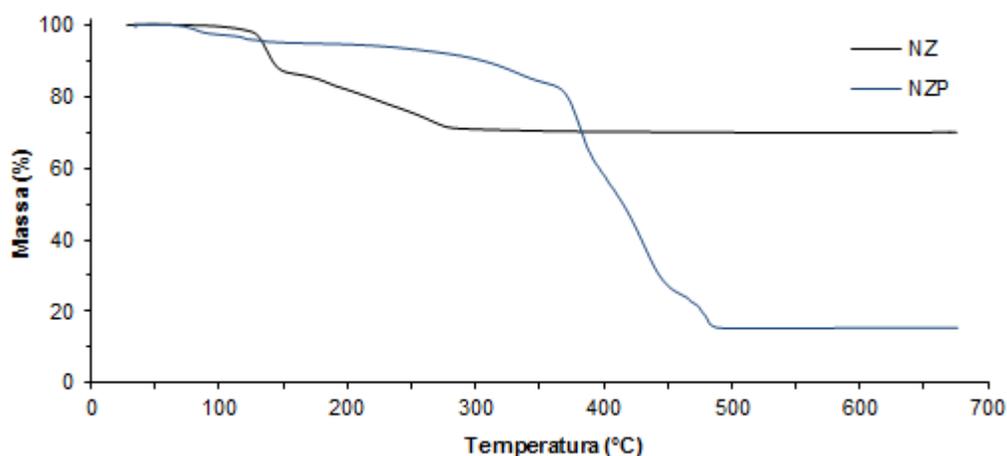


Figura 5.18: Curvas da análise termogravimétrica para o hidroxinitrato de zinco e hidroxinitrato de zinco modificado com o ânion palmitato.

Analisando a curva de TGA do NZ, é possível observar três eventos marcantes: o primeiro ocorre do início do ensaio (25°C) até valores em torno de 149°C. Esta variação na perda de massa (degradação) deste material ocorre devido à perda de moléculas de água adsorvidas e estruturais (desidratação)^[11,63,135].

A partir de ~149°C até valores em torno de ~285°C existe outro ponto de perda de massa, devido à desidroxilação e, como consequência, a decomposição dos íons nitratos presentes na estrutura deste material. Após (~285°C) este material atinge uma estabilidade térmica, através da formação de óxidos metálicos, mantida até o fim da análise^[10,11,63,135].

Quando comparamos a curva de TGA do NZP com a do NZ, é possível visualizar claramente a diferenciação entre ambas, sendo que, a curva do NZ apresenta uma degradação total muito menor que a do NZP. Um fato de extrema relevância para este trabalho é que a curva NZP apresenta um início de degradação em uma temperatura muito mais elevada do que a do NZ, característica que pode ser muito importante nos nanocompósitos sintetizados com este material, uma vez que esta estabilidade na degradação inicial poderá proteger o nanocompósito da degradação térmica.

Para o NZP, do início (25°C) até valores em torno de 371°C, existe uma pequena perda de massa (degradação) deste material, devido a uma possível desidratação. Na região de ~371°C até valores próximos a ~486°C, existe o maior ponto de perda de massa, devido a completa desidroxilação e decomposição do ânion presente neste material. A partir deste ponto (~486°C), este material atinge uma estabilidade térmica devido a formação de óxidos metálicos, mantida até o fim da análise^[10,11,37,48,125,126,134].

Após a realização de todas as técnicas de caracterização sugeridas neste trabalho, é possível, resumidamente, concluir que todos os compostos lamelares propostos para serem sintetizados foram produzidos, todas as intercalações foram efetivamente realizadas, transformando, assim, estes materiais lamelares compatíveis com o monômero e possibilitando a síntese de nanocompósitos poliméricos *in situ*. E, finalmente, a morfologia e estabilidade térmica destes compostos lamelares apresentam relevante importância, principalmente quanto à síntese dos nanocompósitos.

5.2 – Nanocompósitos de poli(estireno)/HDL

5.2.1 – Nanocompósitos de poli(estireno) – HDLs com cátions ZnAl

A etapa posterior à síntese e caracterização dos reforços, foi a síntese e caracterizações do PS puro e nanocompósitos poliméricos.

O primeiro material polimérico sintetizado foi o PS puro, produzido com o principal objetivo de comparar os resultados obtidos com os nanocompósitos sintetizados, bem como validar o processo de síntese deste material.

Os primeiros nanocompósitos poliméricos produzidos foram os de PS reforçados com ZnAl-L, ZnAl-LP e ZnAl-P. Estes nanocompósitos foram sintetizados com 0,5; 1 e 2% em peso dos reforços.

Após a síntese do PS puro e dos nanocompósitos, a primeira técnica de caracterização utilizada foi a DRX. A técnica de DRX permite identificar a estrutura do material sintetizado, demonstrando se os nanocompósitos possuem estrutura

semelhante ao do polímero puro, se existe algum tipo de estrutura cristalina do material de reforço, bem como a distribuição global do reforço na matriz polimérica.

Os difratogramas do PS puro e nanocompósitos sintetizados são apresentados nas Figuras 5.19, 5.20 e 5.21.

Analisando o difratograma do PS puro, é possível observar que este material, sendo um polímero amorfo, não apresenta nenhum pico característico na DRX, podendo ser observados apenas dois pequenos halos em torno de 10 e 20° (2 θ), confirmando assim a síntese deste material ^[23,52,53].

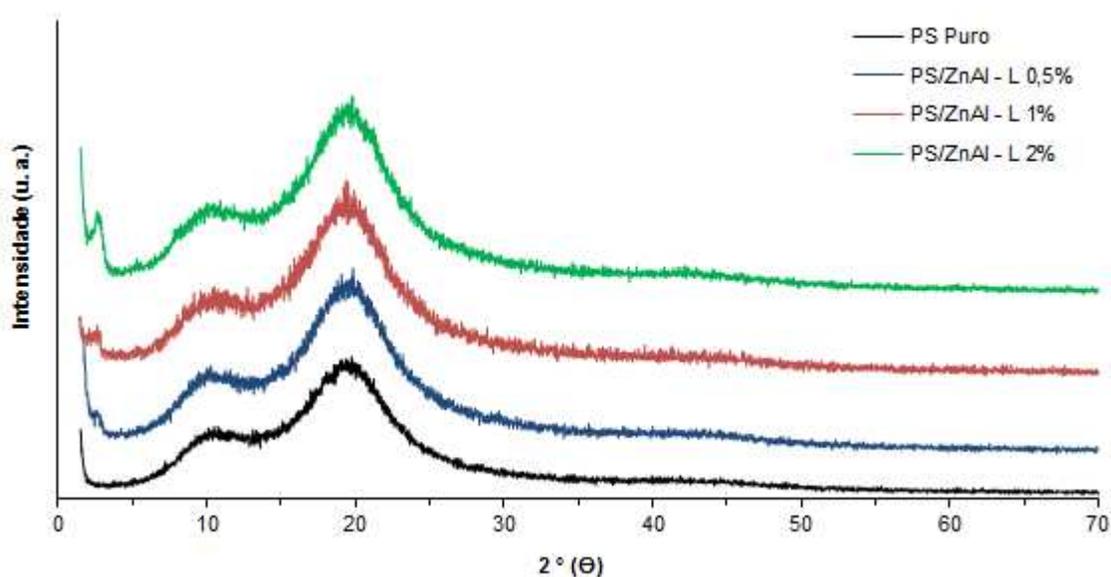


Figura 5.19: Difratogramas de raios x para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnAl-L.

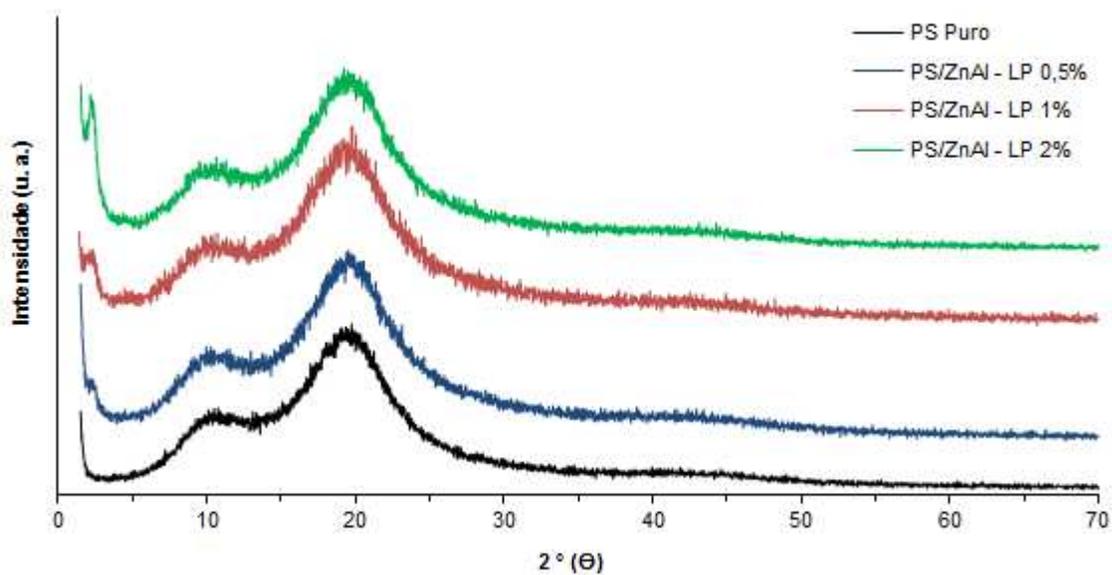


Figura 5.20: Difratomogramas de raios x para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnAl-LP.

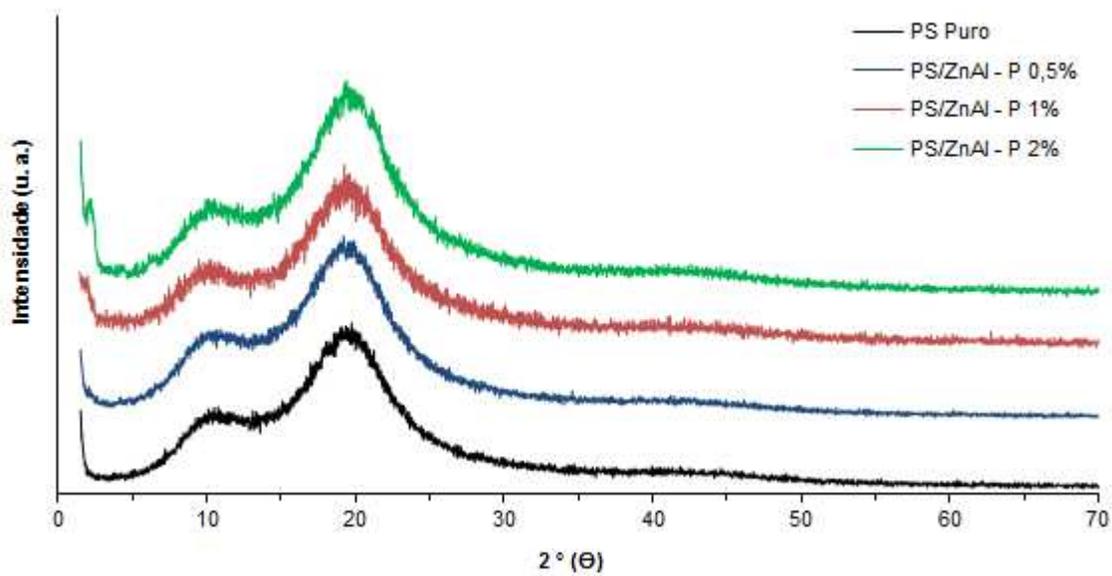


Figura 5.21: Difratomogramas de raios x para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnAl-P.

Estudando os difratogramas dos nanocompósitos, é possível concluir que estes materiais apresentam de uma forma geral, seus difratogramas muito semelhantes aos do PS puro, com dois pequenos halos em torno de 10 e 20° (2 Θ).

Descrevendo cada difratograma, para cada composição sintetizada dos nanocompósitos, é possível concluir que os nanocompósitos de PS/ZnAl-L e PS/ZnAl-LP em todas as composições apresentam grande similaridade.

Estes nanocompósitos, com 0,5% de reforços, possuem seus difratogramas idênticos ao do PS puro, não apresentando nenhum pico referêntes aos reforços, mesmo em baixos ângulos. Assim estes resultados apresentam fortes indícios de que estes nanocompósitos apresentam uma ótima distribuição global dos reforços em suas matrizes poliméricas, uma vez que a estrutura dos reforços não estão presentes (foram quebradas) durante a síntese destes materiais.

Com 1% de reforços, de uma forma geral, os materiais apresentaram seus difratogramas semelhantes ao do PS puro, todavia no início dos mesmos é possível observar um leve desvio, sugerindo o início da formação de algum pico referente aos reforços. Contudo tal desvio ainda não caracteriza um pico ou alguma formação de longo alcance nestes nanocompósitos. Assim, é possível sugerir que tais materiais possuem uma distribuição global considerada adequada/boa dos reforços em suas matrizes poliméricas.

Com adição de 2% de reforços, como pode ser observado, os materiais também possuem, de uma forma geral, seus difratogramas semelhantes ao do PS puro. Porém, nestes casos, é possível observar à existência de um pico no início dos difratogramas (baixo ângulo), correspondente a organização dos reforços nas matrizes poliméricas, ou seja, os reforços apresentam ainda algum tipo de estrutura cristalina. Assim, diferentemente das outras composições, os resultados obtidos para estes nanocompósitos sugerem uma pobre distribuição global dos reforços, pois existem estruturas cristalinas presentes nas matrizes poliméricas.

O PS/ZnAl-P, assim como o PS/ZnAl-L e o PS/ZnAl-LP, apresenta de uma forma geral seus difratogramas muito semelhantes ao do PS puro, com dois pequenos halos.

Entretanto, diferentemente dos outros nanocompósitos sintetizados, o PS/ZnAl-P 0,5% e o PS/ZnAl-P 1% não apresentam nenhum pico ou desvio que faz referência ao reforço mesmo em baixos ângulos, sugerindo assim, que estes nanocompósitos apresentaram uma ótima distribuição do reforço em suas matrizes poliméricas.

O PS/ZnAl-P com maior porcentagem de reforço (2%), como pode ser observado, apresenta um pico no início do difratograma (baixo ângulo). Este pico corresponde a uma organização do reforço na matriz polimérica, sugerindo que este nanocompósito não apresenta uma boa distribuição global.

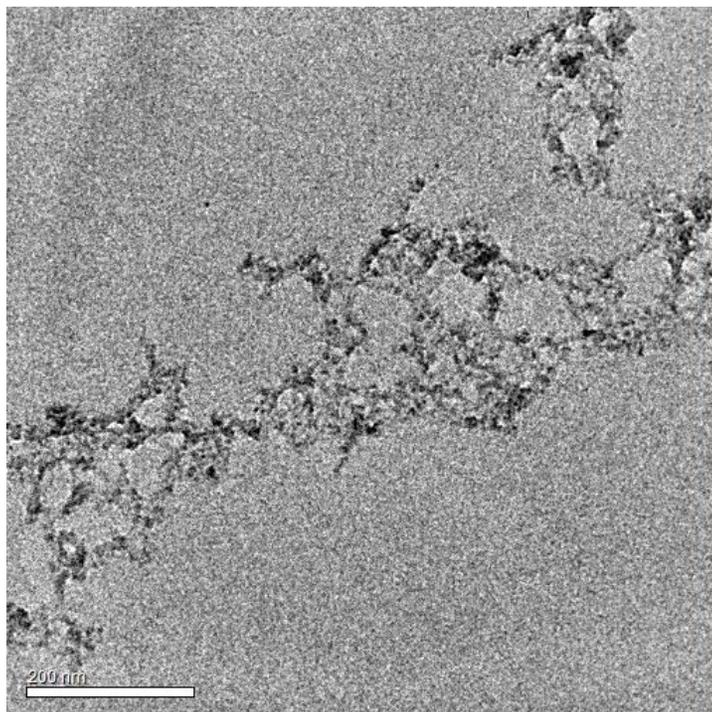
Em resumo, através da técnica de DRX, demonstra-se que os nanocompósitos de PS/ZnAl-L, PS/ZnAl-LP e PS/ZnAl-P com a menor porcentagem de reforços utilizadas (0,5%) apresentaram todos eles uma ótima distribuição global do reforço na matriz de PS. Com 1% dos reforços, apenas o nanocompósito de composição PS/ZnAl-P apresentou uma ótima distribuição global do reforço, os PS/ZnAl-L e PS/ZnAl-LP apresentaram um leve desvio no DRX, sugerindo um início de organização dos reforços e, como consequência, apresentam uma distribuição global adequada/boa.

Com a maior porcentagem de reforços (2%), todos apresentaram picos claros e bem formados em seus difratogramas, demonstrando uma pobre distribuição global destes materiais.

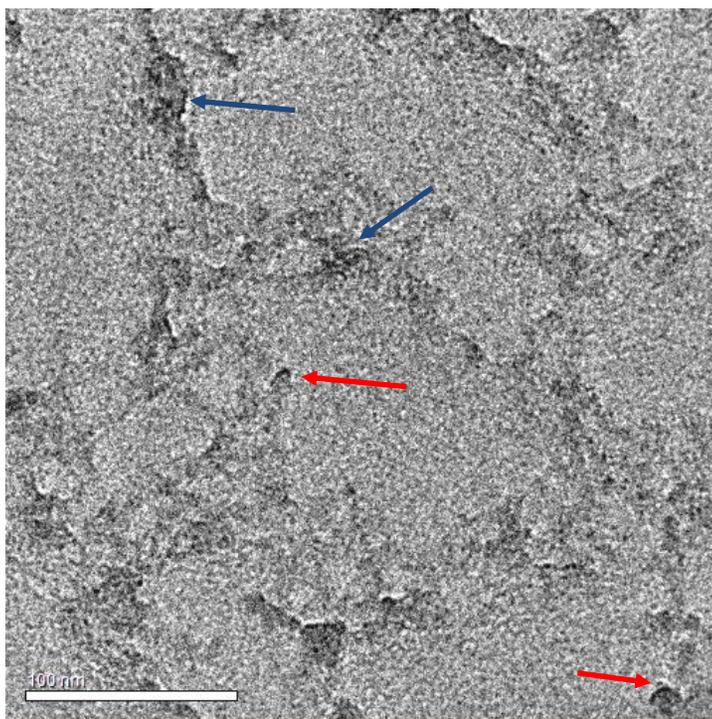
Para complementar as informações obtidas nas análises de DRX e definir quais estruturas e morfologias os nanocompósitos sintetizados possuem, estes foram caracterizados pelo MET.

Geralmente no MET são realizadas imagens em baixa resolução, para uma visualização de como o reforço está distribuído na matriz polimérica e em alta resolução para identificar a morfologia dos nanocompósitos.

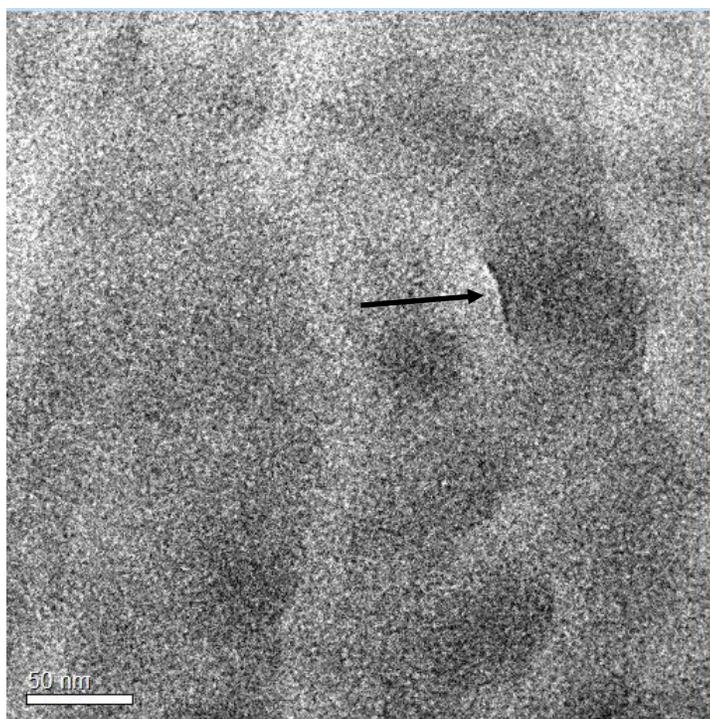
A figura 5.22 apresenta as imagens do MET para o nanocompósito de PS/ZnAl-P 2%. Como pode ser observado, a imagem em baixa resolução (Figura 5.22 (a)) deste nanocompósito, comprova o resultado obtido na DRX, em que é visualizado uma pobre distribuição global do reforço na matriz polimérica.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.22: Imagens do MET para o nanocompósito de PS/ZnAl-P 2% em (a) baixa resolução, (b) média resolução e (c) alta resolução.

O reforço, como demonstra a imagem, está formando aglomerados, tactóides, não apresentando uma distribuição aleatória destes na matriz polimérica. Tal formação foi identificada na DRX através do pico em baixo ângulo.

Quando é analisada a imagem do MET, em média resolução (Figura 5.22 (b)), é possível identificar que, apesar da pobre distribuição do reforço na matriz polimérica, são identificadas regiões com lamelas intercaladas (setas azuis) e regiões com lamelas esfoliadas (setas vermelhas). Uma imagem em baixa resolução (Figura 5.22 (C)) comprova que existem lamelas esfoliadas na matriz polimérica.

Assim, através da MET é possível concluir que este nanocompósito apresenta uma pobre distribuição global, todavia mesmo com essa pobre distribuição global o material apresenta em sua matriz polimérica lamelas intercaladas, em maior quantidade, e lamelas esfoliadas, caracterizando uma morfologia intercalada/esfoliada para os nanocompósitos de PS/ZnAl.

Realizadas a DRX e o MET a próxima técnica de caracterização utilizada foi a FTIR, utilizada com o principal intuito de identificar os grupos funcionais existentes nos nanocompósitos e PS puro, bem como comprovar a síntese dos nanocompósitos poliméricos.

As Figuras 5.23, 5.24 e 5.25 apresentam os espectros da FTIR para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnAl-L, ZnAl-LP, ZnAl-P.

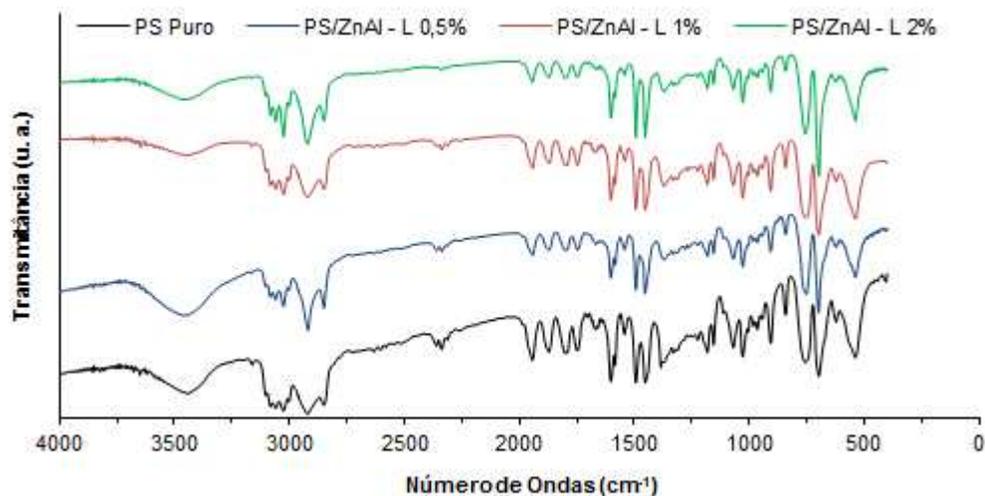


Figura 5.23: Espectros de infravermelho por transformada de Fourier para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnAl-L.

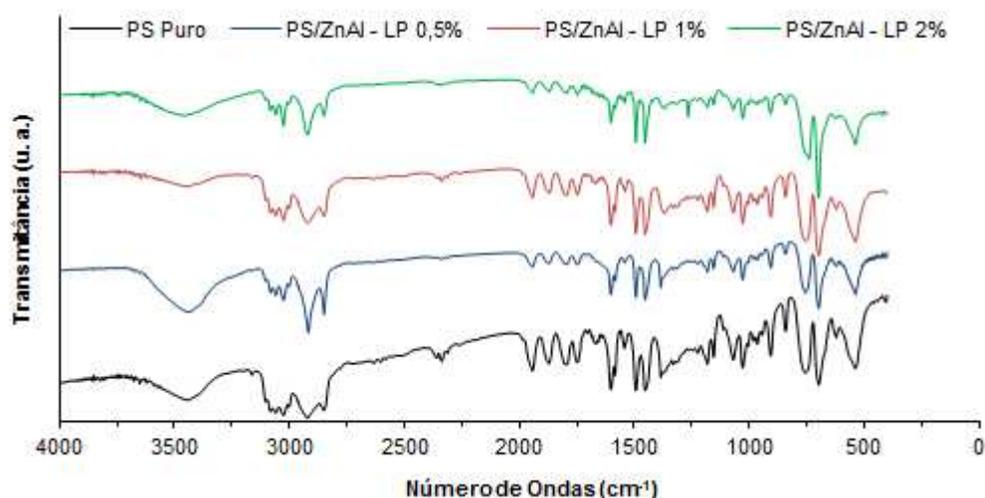


Figura 5.24: Espectros de infravermelho por transformada de Fourier para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnAl-LP.

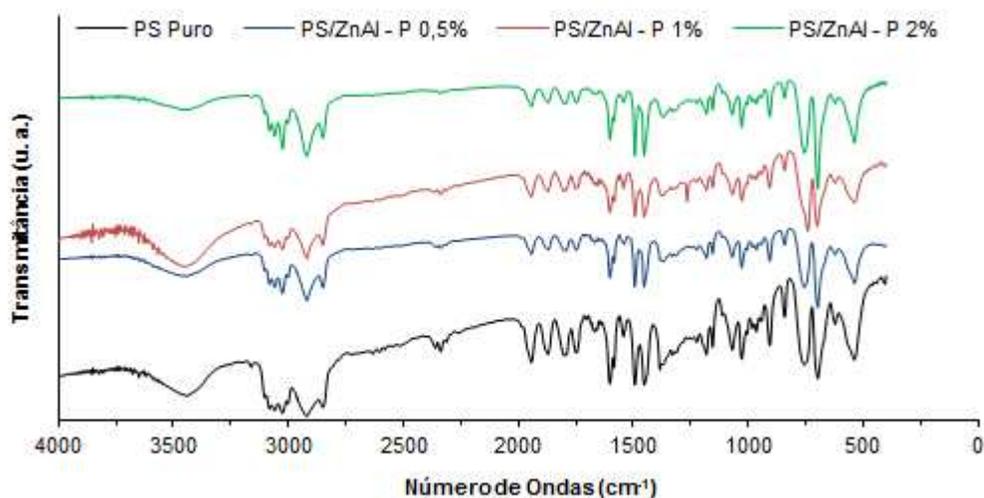


Figura 5.25: Espectros de infravermelho por transformada de Fourier para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnAl-P.

Na Tabela 5.5 são apresentadas as bandas encontradas nos espectros da FTIR do PS puro e seus respectivos significados.

Os espectros da FTIR para todos os nanocompósitos, em todas as composições apresentados nas Figuras 5.23, 5.24 e 5.25 são idênticos, não apresentando assim nenhuma diferenciação entre eles, bem como quando comparados ao PS puro. Assim, as descrições das bandas apresentadas para o PS puro são as mesmas para os nanocompósitos sintetizados.

Comparando os espectros da FTIR dos HDLs de ZnAl modificados, do PS puro com os dos nanocompósitos, é possível observar que estes nanocompósitos apresentam bandas bem características do PS puro, que não estão presentes nos espectros dos HDLs (ZnAl modificados), como na região de 3085 cm^{-1} , banda característica do grupo C – H e na região $2000 - 1690\text{ cm}^{-1}$, bandas características das ligações (combinações) encontradas no anel aromático.

Bandas observadas nos espectros da FTIR para os HDLs (ZnAl modificados), como as em 1544 e 1403 cm^{-1} referentes às deformações axiais simétricas e assimétricas do grupo COO^- presente nos ânions intercalados, não são observadas nos espectros dos nanocompósitos.

Assim, através da técnica de FTIR, foi possível identificar os grupos funcionais existentes no PS puro e nanocompósitos sintetizados.

Tabela 5.5: Bandas encontradas nos espectros de infravermelho por transformada de Fourier para o PS puro e nanocompósitos de PS/HDL^[52,53,57].

Bandas do PS puro e nanocompósitos de PS/HDL	Significado
Região de 3600 - 3300 cm^{-1}	Deformação axial do grupo OH
Região de 3085 - 2842 cm^{-1}	Deformação axial do grupo CH
Região de 2000 - 1690 cm^{-1}	Ligações (combinações) encontradas no anel aromático
1598 e 1491 cm^{-1}	Deformação axial do grupo C=C
1454 e 1365 cm^{-1}	Deformação angular do grupo CH ₂
748 e 695 cm^{-1}	Deformação angular do grupo CH no anel aromático
536 cm^{-1}	Deformação axial do grupo CH no anel aromático

Realizadas as técnicas de caracterizações morfológicas e estruturais dos nanocompósitos, as próximas técnicas utilizadas foram as de caracterizações térmicas.

A análise de DSC foi realizada neste trabalho com o objetivo de verificar a temperatura de transição vítrea destes novos nanocompósitos sintetizados e comparar com a do PS puro.

As Figuras 5.26, 5.27 e 5.28 apresentam as curvas da DSC obtidas para os materiais sintetizados.

O valor da transição vítrea encontrado para PS puro foi de 103°C. Em comparação com os demais nanocompósitos sintetizados com os cátions ZnAl, como demonstrado nas Figuras 5.28, 5.29 e 5.30, os resultados obtidos são muito próximos.

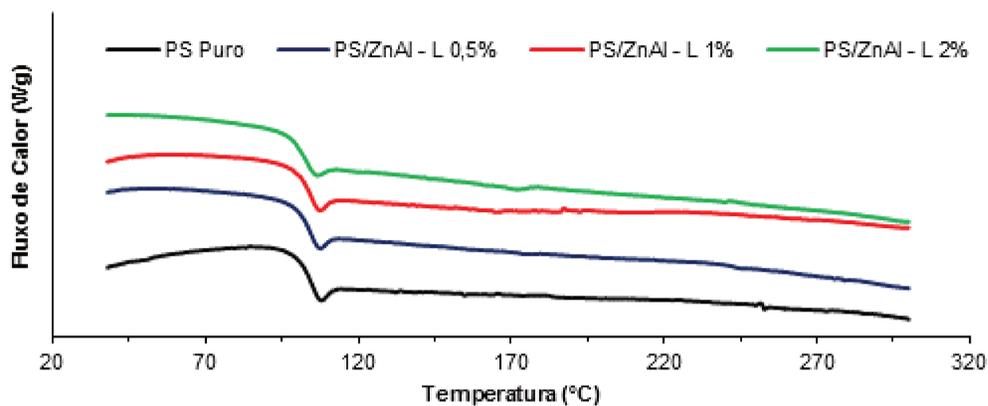


Figura 5.26: Curvas da calorimetria exploratória diferencial para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnAl-L.

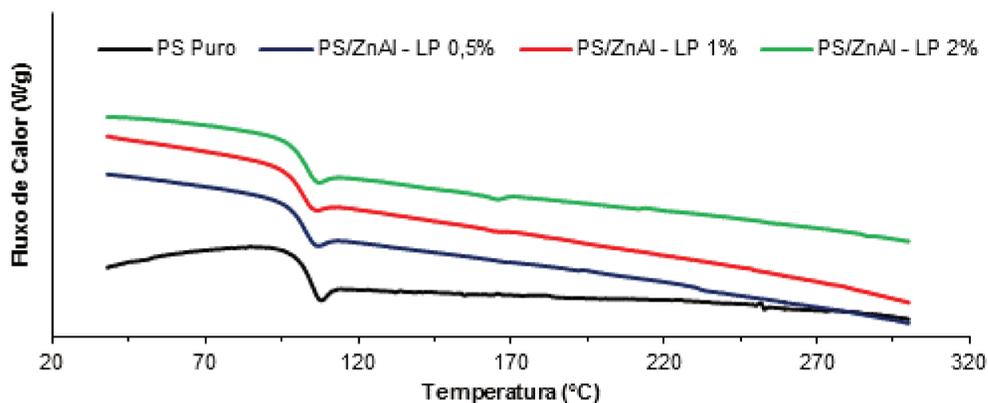


Figura 5.27: Curvas da calorimetria exploratória diferencial para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnAl-LP.

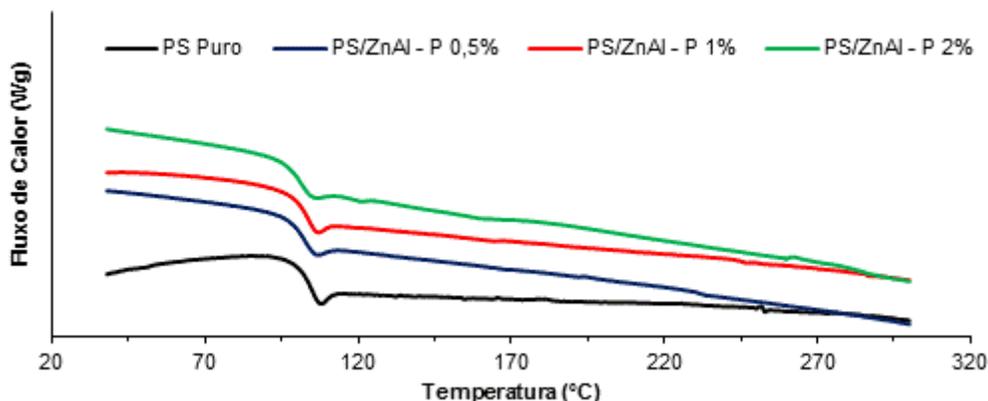


Figura 5.28: Curvas da calorimetria exploratória diferencial para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnAl-P.

Para os PS/ZnAl-L 0,5; 1 e 2%, os valores de transição vítrea encontrados foram de 103, 103 e 102°C, respectivamente.

Os valores encontrados para os PS/ZnAl-LP 0,5; 1 e 2%, foram de 101, 101 e 101°C, respectivamente. Já para os PS/ZnAl-P 0,5; 1 e 2%, foram de 101, 101 e 100°C, respectivamente.

Estes resultados demonstram que estes novos nanocompósitos sintetizados apresentam uma leve diminuição na temperatura da transição vítrea, quando comparados com o PS puro, bem como é possível observar este mesmo comportamento com o aumento da quantidade de ZnAl nos nanocompósitos. Porém os valores observados podem ser considerados baixos, com valores de diferença não superiores a 3°C.

Assim, é possível concluir que, para os valores de transição vítrea, a morfologia intercada/esfoliada dos nanocompósitos sintetizados não apresenta grande influência.

Esta característica que os nanocompósitos apresentaram com valores de transição vítrea similares aos dos PS puro, é muito interessante do ponto de vista tecnológico e industrial. Para o processamento destes materiais, não será necessário modificar os parâmetros das máquinas que processam PS puro, prolongando a vida útil destes equipamentos. Geralmente, quando se trabalha com materiais com

propriedades melhores é necessário modificar parâmetros (aumentar temperatura, pressão) diminuindo a vida útil destes equipamentos.

Após a análise de DSC, a próxima técnica utilizada para caracterização do PS puro e dos nanocompósitos sintetizados foi a TGA, utilizada para verificar a estabilidade térmica destes nanocompósitos e comparar os resultados obtidos com o do PS puro.

A estabilidade térmica é uma propriedade com grande relevância para as diversas aplicações dos materiais poliméricos. As Figuras 5.29, 5.30 e 5.31 apresentam as curvas para o PS puro e para os nanocompósitos de PS e ZnAl-L, ZnAl-LP, ZnAl-P.

O PS puro, como pode ser observado, apresentou uma característica muito marcante e conhecida neste ensaio. Este material começou a se degradar, ou seja perder massa, a uma temperatura em torno de $\sim 300^{\circ}\text{C}$ e a partir deste ponto, as cadeias poliméricas do PS são degradadas até valores de temperatura em torno de $\sim 385^{\circ}\text{C}$, temperatura na qual quase a totalidade do material foi consumido.

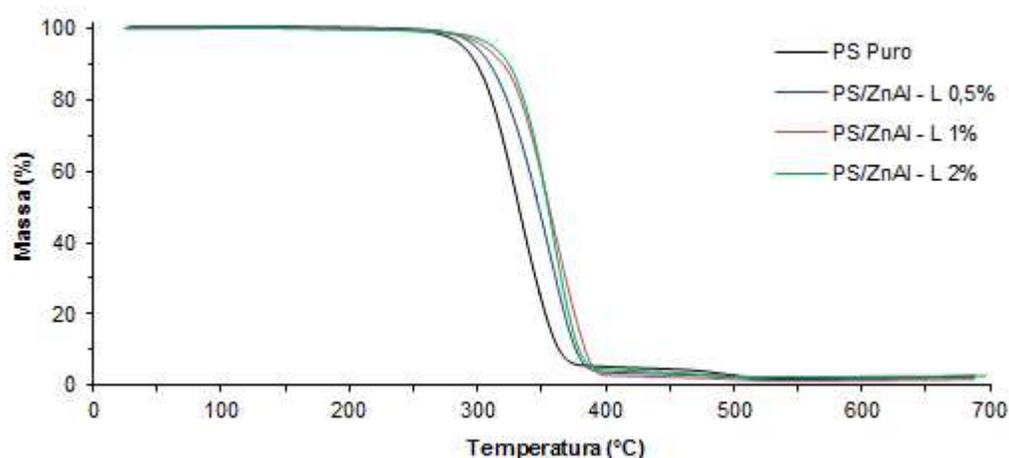


Figura 5.29: Curvas da análise termogravimétrica para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnAl-L.

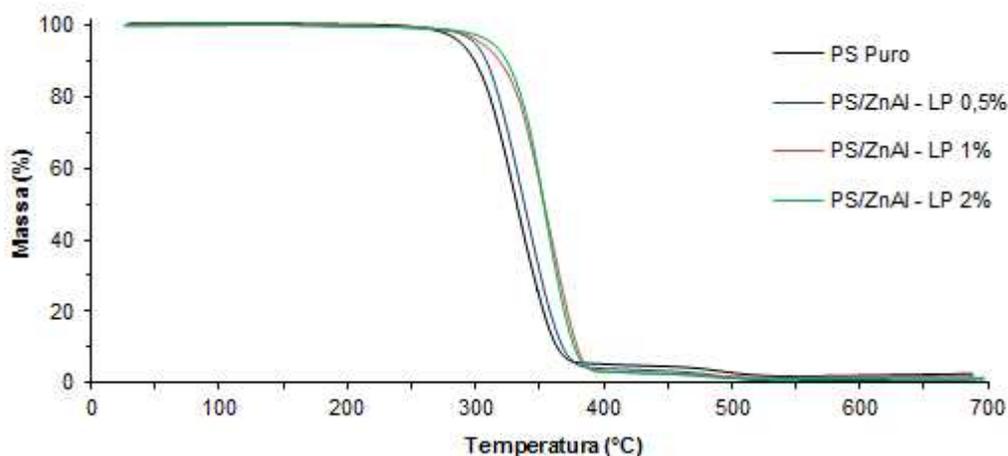


Figura 5.30: Curvas da análise termogravimétrica para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnAl-LP.

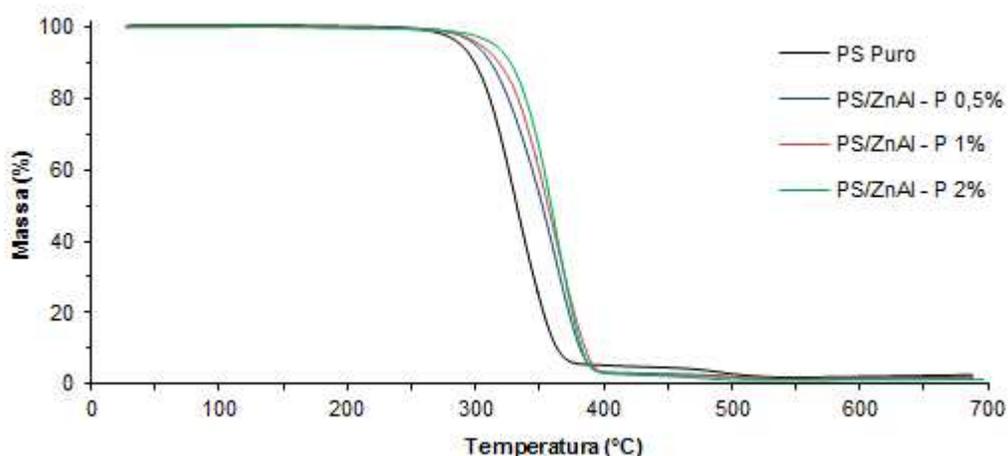


Figura 5.31: Curvas da análise termogravimétrica para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnAl-P.

As curvas de TGA de todos os nanocompósitos, como podem ser observadas, seguem o mesmo padrão do PS puro, em que estes materiais começam a degradar a uma temperatura acima de $\sim 310^{\circ}\text{C}$ e a partir deste ponto, os nanocompósitos são degradadas até valores de temperatura em torno de $\sim 390^{\circ}\text{C}$, temperatura na qual quase a totalidade destes materiais foram consumidos.

É importante ressaltar que, mesmo seguindo o padrão do PS puro, todas as curvas dos nanocompósitos sintetizados apresentaram uma degradação mais lenta

quando comparados com o PS puro, demonstrando que estes novos nanocompósitos apresentaram uma melhora em suas estabilidades térmicas.

Esta melhora na estabilidade térmica deve-se, primordialmente, à interação que ocorre entre o polímero e os HDLs. Nestes nanocompósitos existem partículas nanométricas, criando uma grande área superficial de contato entre HDLs e PS. Com esta grande área de contato, a mobilidade das cadeias poliméricas fica mais difícil, o que acarreta, de forma geral, esta degradação mais lenta apresentada pelos nanocompósitos^[52-55].

Para um estudo mais completo do comportamento térmico do PS puro e nanocompósitos, valores específicos obtidos nestas curvas foram analisados.

O primeiro ponto de análise será a temperatura de início da degradação (T_{ini}), definida como a temperatura onde começa a degradação do material polimérico ou nanocompósito e obtida na curva de TGA, quando 10% do material foi degradado.

O segundo ponto é a temperatura da metade da degradação (T_{me}), definida como a temperatura onde ocorre metade da degradação do material polimérico ou nanocompósito, e obtida na curva de TGA quando 50% do material foi degradado.

O terceiro ponto é a temperatura final da degradação do material (T_{fin}), sendo definida como a temperatura onde quase todo o material foi degradado, e obtida na curva de TGA, quando 90% do material foi degradado.

Os valores obtidos para estas temperaturas são apresentados na Tabela 5.6.

Comparando os resultados do PS puro com o nanocompósito de PS/ZnAl-L, é possível observar que em todas as composições sintetizadas este novo nanocompósito apresentou uma melhora na estabilidade térmica. Com 0,5% foi obtida uma melhora de 11, 16 e 14 °C nas temperaturas de T_{ini} , T_{me} , e T_{fin} , respectivamente. Para o nanocompósito com 1% esta melhora foi ainda maior com 21, 24 e 21 °C nas temperaturas de T_{ini} , T_{me} , e T_{fin} , respectivamente.

Para o nanocompósito com 2%, quando comparado com o PS puro, ocorreu também uma melhora, todavia, como pode ser observado, esta melhora foi muito próximo à melhora obtida com 1%. Apenas na T_{ini} o com 2% apresentou melhores

resultados que o com 1%. Este fato ocorre, provavelmente, devido à distribuição global/estrutura (morfologia) obtidas para este dois nanocompósitos. Assim como demonstrado pela (DRX), para o nanocompósito com 1% foi obtida uma distribuição adequada/boa do reforço na matriz polimérica, enquanto que para o com 2% esta distribuição foi pobre. Para o nanocompósito com 2%, os resultados obtidos de melhora, quando comparado com o PS puro, foram de 25, 23 e 17 °C nas temperaturas de T_{ini} , T_{me} , e T_{fin} , respectivamente.

Tabela 5.6: Temperaturas para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnAl, intercalado com laurato, palmitato e laurato/palmitato.

Materiais	Temperaturas (°C)		
	T_{ini}	T_{me}	T_{fin}
PS Puro	299	332	363
PS/ZnAl-L 0,5%	310	348	377
PS/ZnAl-L 1%	320	356	384
PS/ZnAl-L 2%	324	355	380
PS/ZnAl-LP 0,5%	308	338	368
PS/ZnAl-LP 1%	319	354	379
PS/ZnAl-LP 2%	324	354	377
PS/ZnAl-P 0,5%	312	352	381
PS/ZnAl-P 1%	319	357	386
PS/ZnAl-P 2%	327	359	383

Realizando a comparação dos resultados do PS puro com o nanocompósito de PS/ZnAl-LP, é possível observar, também neste caso, que em todas as composições sintetizadas este novo nanocompósito apresentou uma melhora na estabilidade térmica. Com 0,5% foi obtida uma melhora de 9, 6 e 5 °C nas temperaturas de T_{ini} , T_{me} , e T_{fin} respectivamente. Para o nanocompósito com 1% esta melhora foi de 20, 22 e 16 °C nas temperaturas de T_{ini} , T_{me} , e T_{fin} respectivamente.

Para o nanocompósito com 2%, assim como ocorreu para o PS/ZnAl-L, quando comparado com o PS puro houve também uma melhora, todavia como pode ser observado esta melhora foi muito próximo à melhora obtida com 1%. Apenas na T_{ini} o com 2% apresentou melhores resultados que o com 1%. Este fato ocorre, provavelmente devido à estrutura (morfologia) obtida para este dois nanocompósitos. Como demonstrado através da (DRX), para o nanocompósito com 1% foi obtida uma distribuição adequada/boa do reforço na matriz polimérica, enquanto que para o com 2% esta distribuição foi pobre. Para o nanocompósito com 2% os resultados obtidos de melhora quando comparado com o PS puro foram de 25, 22 e 14 °C nas temperaturas de T_{ini} , T_{me} , e T_{fin} respectivamente.

Quando é feita a comparação dos resultados do PS puro com o nanocompósito de PS/ZnAl-P é possível observar, também neste caso, que em todas as composições utilizadas este novo nanocompósito apresentou uma significativa melhora na estabilidade térmica. Com 0,5% foi obtida uma melhora de 13, 20 e 18 °C nas temperaturas de T_{ini} , T_{me} , e T_{fin} respectivamente. Para o nanocompósito com 1% esta melhora foi de 20, 25 e 23 °C nas temperaturas de T_{ini} , T_{me} , e T_{fin} respectivamente.

Para o nanocompósito com 2%, diferentemente do que ocorreu para os outros, houve uma melhora quando comparado com o nanocompósito com 1%, bem como com o PS puro. Para o nanocompósito com 2% os resultados obtidos de melhora quando comparado com o PS puro foram de 28, 27 e 20 °C nas temperaturas de T_{ini} , T_{me} , e T_{fin} respectivamente.

Assim, com os resultados obtidos é possível observar a melhora obtida nas propriedades térmicas destes novos nanocompósitos quando comparados com o PS puro. Quando são comparados os resultados obtidos entre os nanocompósitos, o reforçado com ZnAl-P apresentou melhores resultados em todas as composições.

Realizada a caracterização das propriedades térmicas destes materiais, a próxima técnica de caracterização utilizada neste trabalho foi o teste de flamabilidade. Neste ensaio, o material é submetido a condições extremas, sendo colocado em contato direto com a chama e, a partir de um tempo de ignição, é

medido o tempo de combustão da amostra. Este ensaio foi realizado com o objetivo de comparar a flamabilidade do PS puro e nanocompósitos sintetizados.

As Figuras 5.32, 5.33 e 5.34 apresentam os resultados obtidos para o PS puro e nanocompósitos.

Os resultados apresentados nos gráficos demonstram que a diferença encontrada para o PS puro e nanocompósitos de PS/ZnAl laurato, laurato/palmitato e palmitato em todas as composições foram muito pequenas, onde a maioria dos valores médios estão dentro ou muito próximos a variação dos resultados.

Porém, é possível observar uma tendência de comportamento para estes nanocompósitos, onde o aumento na porcentagem dos reforços tende aumentar a taxa de queima, ou seja, uma queima mais rápida.

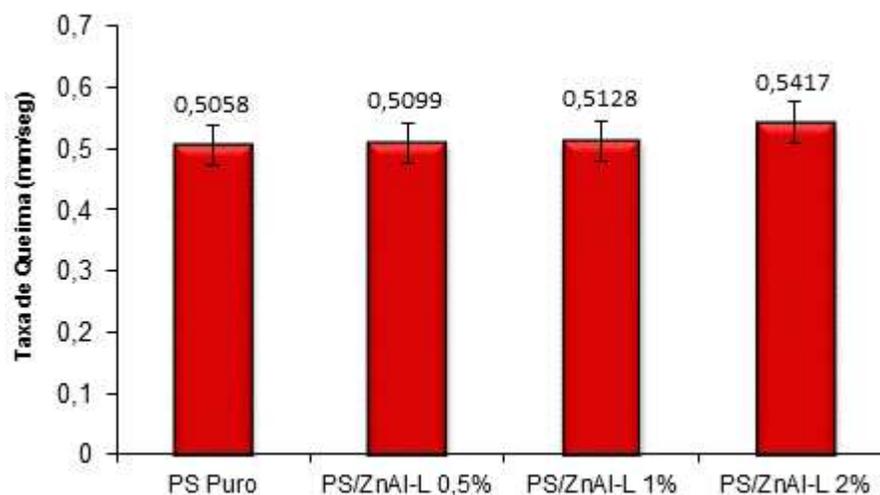


Figura 5.32: Resultado da taxa de queima para o ensaio de flamabilidade do PS puro e nanocompósitos de PS e ZnAl-L.

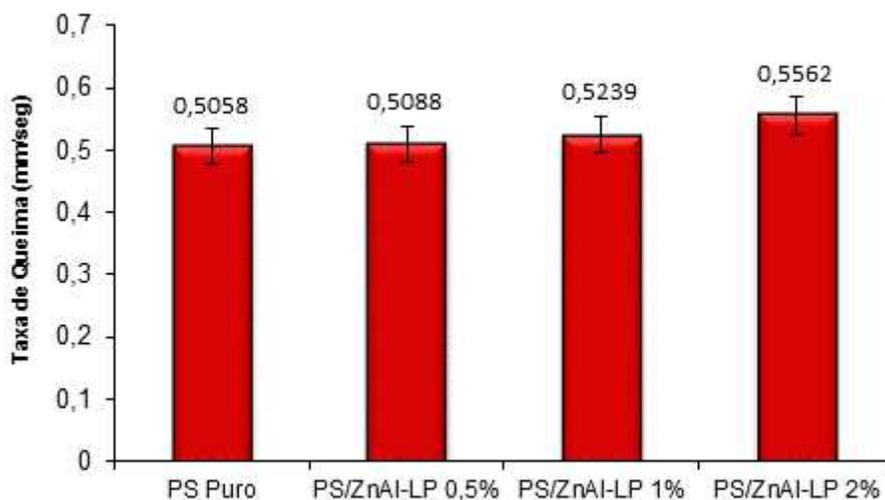


Figura 5.33: Resultado da taxa de queima para o ensaio de flamabilidade do PS puro e nanocompósitos de PS e ZnAl-LP.

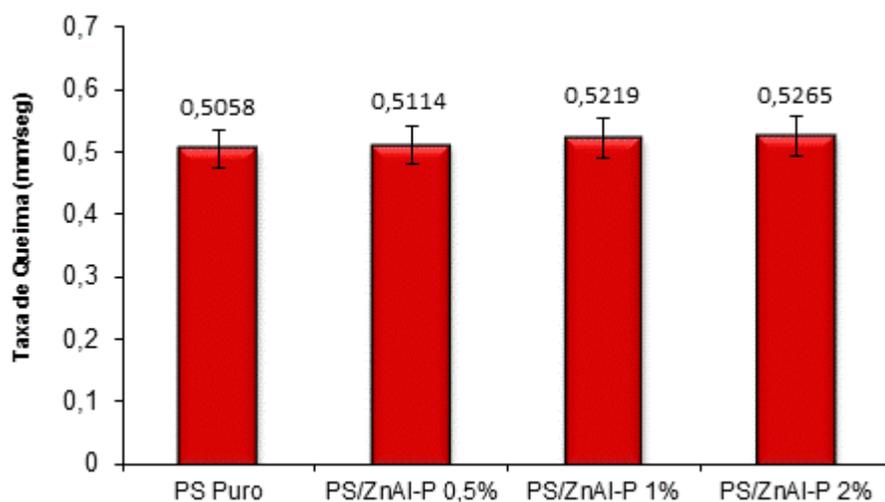


Figura 5.34: Resultado da taxa de queima para o ensaio de flamabilidade do PS puro e nanocompósitos de PS e ZnAl-P.

Observando individualmente cada nanocompósito, é possível identificar que os nanocompósitos com 0,5% de reforços apresentam resultados similares ao do PS puro, para os com 1% ocorreu um aumento no valor da taxa quando comparados ao de 0,5%, porém este aumento é muito pequeno, em média 0,0095 mm/seg ou 1,86%.

Os nanocompósitos com 2% apresentam leve aumento, quando comparados com os de 1% e com o PS puro. O nanocompósito de PS/ZnAl-P 2% apresentou o menor aumento de todos os reforços.

Assim, é possível concluir que não houve diferenças consideráveis na propriedade de inflamabilidade quando comparamos o PS puro e os nanocompósitos sintetizados.

Outros fatores relevantes que podem ser observados neste ensaio são o fenômeno de gotejamento e a emissão de fuligem (fumaça), os quais foram avaliados através de observação visual. Estes fatores são muito importantes em situações de risco, pois através do gotejamento o fogo é espalhado para outros materiais, bem como a emissão da fuligem (fumaça) em grandes quantidades é considerada tóxica, podendo levar à parada respiratória, além de diminuir a visibilidade.

Assim quanto menor o gotejamento e a emissão de fuligem mais seguro o material, em situações de perigo. O PS puro tem como característica apresentar um gotejamento moderado e a emissão de um grande volume de fuligem.

Quando comparamos os resultados do PS puro com os nanocompósitos sintetizados não foi identificada nenhuma diferença. Estes nanocompósitos com todos os reforços e todas as composições sintetizados apresentaram, assim como o PS puro, um gotejamento moderado e a emissão de muita fuligem durante a combustão.

Após a realização das caracterizações térmicas e testes de inflamabilidade dos nanocompósitos, a próxima propriedade avaliada foi a mecânica.

A propriedade mecânica dos materiais sintetizados neste trabalho foi obtida através do ensaio de flexão. O ensaio de flexão foi escolhido devido à fragilidade do PS puro e seus nanocompósitos, o que impossibilita resultados confiáveis no ensaio de tração.

As Figuras 5.35, 5.36 e 5.37 apresentam as curvas do ensaio de flexão para o PS puro e nanocompósitos.

Importante salientar que nas curvas do ensaio de flexão para o PS puro e nanocompósitos, em todos os casos ocorreu o rompimento, ou quebra, do material no valor máximo de tensão de flexão. A continuação da linha após o rompimento foi mantida para melhor identificação dos materiais^[134].

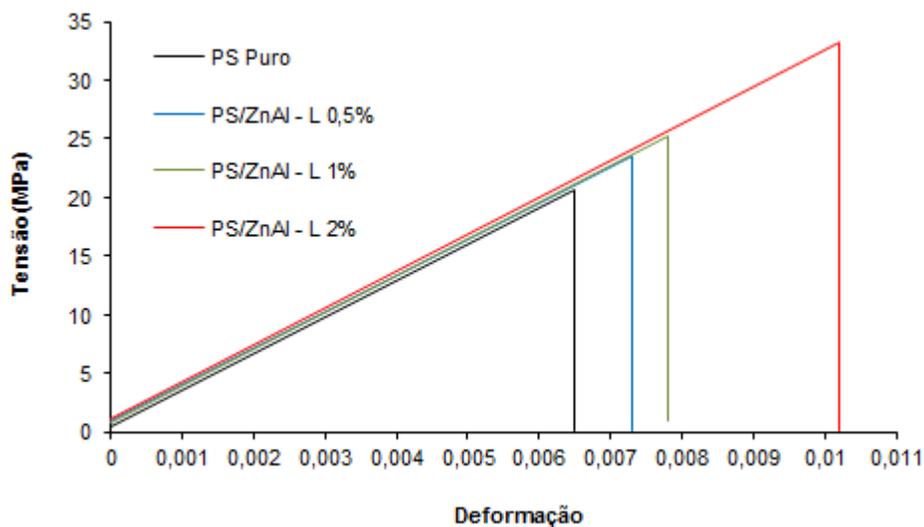


Figura 5.35: Curvas do ensaio de flexão para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnAl-L.

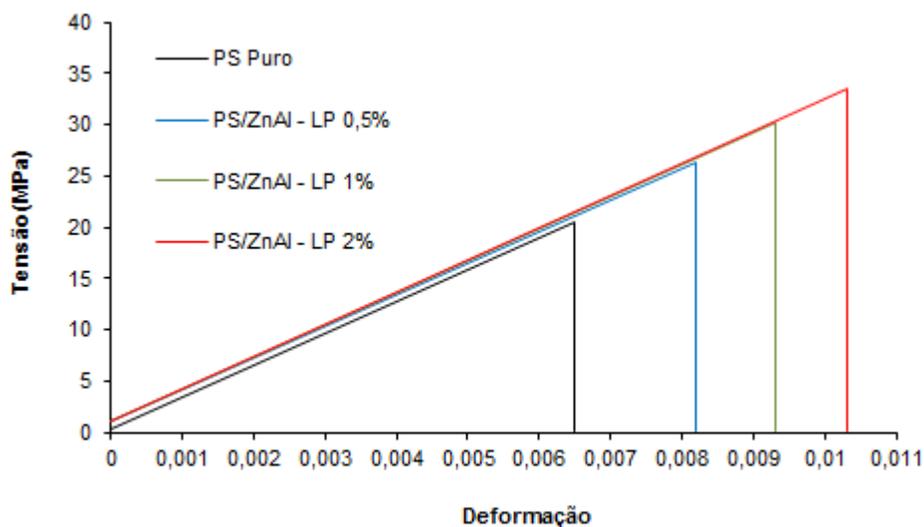


Figura 5.36: Curvas do ensaio de flexão para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnAl-LP.

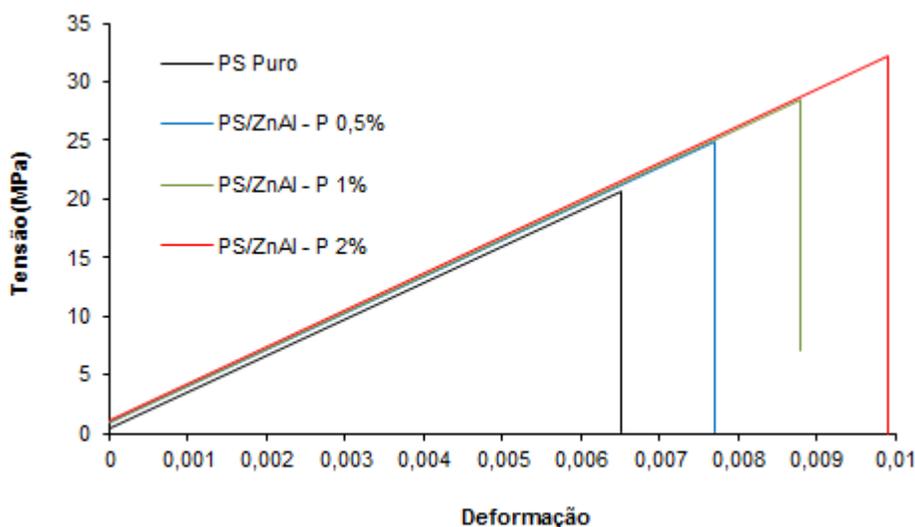


Figura 5.37: Curvas do ensaio de flexão para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnAl-P.

As Tabelas 5.7 e 5.8 mostram os valores encontrados para a tensão de flexão, deformação na quebra e módulo de flexão do PS puro e nanocompósitos de PS/ZnAl modificados com laurato, laurato/palmitato e palmitato. Os resultados apresentados são a média dos resultados obtidos (três ensaios) com os seus desvios percentuais ($\pm\%$)^[134].

Estudando os resultados obtidos, é possível observar que todos os nanocompósitos sintetizados em todas as composições, apresentaram aumento das propriedades mecânicas quando comparados ao PS puro.

Para os valores obtidos de tensão de flexão e deformação na quebra é possível observar um padrão em todos os nanocompósitos, com o aumento da quantidade de HDL ocorre um aumento nos valores destas propriedades. Para os valores de tensão de flexão, os valores médios numéricos entre todos os nanocompósitos são similares, sendo apresentados na Tabela 5.7.

Comparando o resultado obtido para o PS puro com os dos nanocompósitos com 0,5% de reforços, é possível observar que estes materiais apresentaram, em média, um valor 21% maior. Este valor, para o nanocompósito com 1% aumenta para 35% e para os nanocompósitos com 2% ocorreu um aumento médio de 60%.

Estes resultados demonstram que os novos nanocompósitos sintetizados apresentaram ganhos consideráveis nas propriedades mecânicas quando comparados com o PS puro. Este ganho pode ser explicado pela grande área superficial de contato entre HDLs e PS. Com maior área de contato, a mobilidade das cadeias poliméricas fica mais difícil, uma vez que os HDLs agem como barreira ao movimento destas cadeias, melhorando assim suas propriedades mecânicas^[136-138].

Neste caso, cabe ressaltar que mesmo com uma morfologia intercalada/esfoliada os nanocompósitos sintetizados apresentaram ganhos consideráveis em suas propriedades mecânicas.

Tabela 5.7: Valores da tensão de flexão e deformação na quebra para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnAl, intercalado com laurato, palmitato e laurato/palmitato.

Materiais	Tensão de flexão (MPa) (%)	Deformação na quebra (%)
PS Puro	20,62 ± 3,59	0,65 ± 1,51
PS/ZnAl-L 0,5%	23,51 ± 4,09	0,73 ± 2,67
PS/ZnAl-L 1%	25,18 ± 8,39	0,78 ± 8,33
PS/ZnAl-L 2%	33,30 ± 6,25	1,02 ± 6,62
PS/ZnAl-LP 0,5%	26,37 ± 7,83	0,82 ± 8,14
PS/ZnAl-LP 1%	30,13 ± 8,45	0,93 ± 8,73
PS/ZnAl-LP 2%	33,49 ± 3,98	1,03 ± 4,25
PS/ZnAl-P 0,5%	24,90 ± 9,12	0,77 ± 9,02
PS/ZnAl-P 1%	28,41 ± 4,37	0,88 ± 3,53
PS/ZnAl-P 2%	32,17 ± 8,57	0,99 ± 7,61

A Tabela 5.8 apresenta os resultados do módulo de flexão dos materiais sintetizados. Como a tensão de flexão e deformação na quebra, esta propriedade dos nanocompósitos apresentou melhora quando comparada com o PS puro, todavia esta melhora não foi tão relevante.

Tabela 5.8: Valores do módulo de flexão para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnAl, intercalado com laurato, palmitato e laurato/palmitato.

Materiais	Módulo de flexão (MPa) (%)	Razão (Módulo/Módulo PS)
PS Puro	3.186 ± 0,81	1,000
PS/ZnAl-L 0,5%	3.214 ± 0,69	1,009
PS/ZnAl-L 1%	3.234 ± 0,86	1,015
PS/ZnAl-L 2%	3.247 ± 0,89	1,019
PS/ZnAl-LP 0,5%	3.231 ± 0,56	1,014
PS/ZnAl-LP 1%	3.241 ± 1,25	1,017
PS/ZnAl-LP 2%	3.243 ± 1,09	1,018
PS/ZnAl-P 0,5%	3.227 ± 0,89	1,013
PS/ZnAl-P 1%	3.235 ± 1,14	1,015
PS/ZnAl-P 2%	3.240 ± 1,00	1,017

Com o ensaio de flexão realizado, a próxima e última técnica de caracterização realizada no PS puro e novos nanocompósitos foi o estudo ou análise da fratura.

Através deste estudo, é possível confirmar e expandir o entendimento dos resultados obtidos para as propriedades mecânicas encontradas.

A fratura, ou quebra do material, é a separação deste em dois ou mais pedaços em resposta a uma solicitação. Resumidamente, a ciência dos materiais classifica as fraturas em dois tipos: frágil ou dúctil. A fratura frágil ocorre quando os materiais rompem antes de ocorrer à deformação plástica, enquanto a fratura dúctil se caracteriza pela existência do escoamento e conseqüentemente a deformação plástica antes do rompimento do material.

O mecanismo principal de fratura no PS puro esta baseado no microfissuramento “*crazing*”. Este processo pode ser definido como um processo conjunto de escoamento localizado e de início de fratura. Quando este material é submetido a uma tensão, pequenos buracos se formam produzindo uma trinca inicial.

Todavia ao invés de os buracos (trincas) coalescerem para formar uma verdadeira trinca, eles são estabilizados por fibrilas do material polimérico orientado^[15-138].

A figura 5.38 apresenta as imagens da fratura do PS puro observadas pelo MEV.

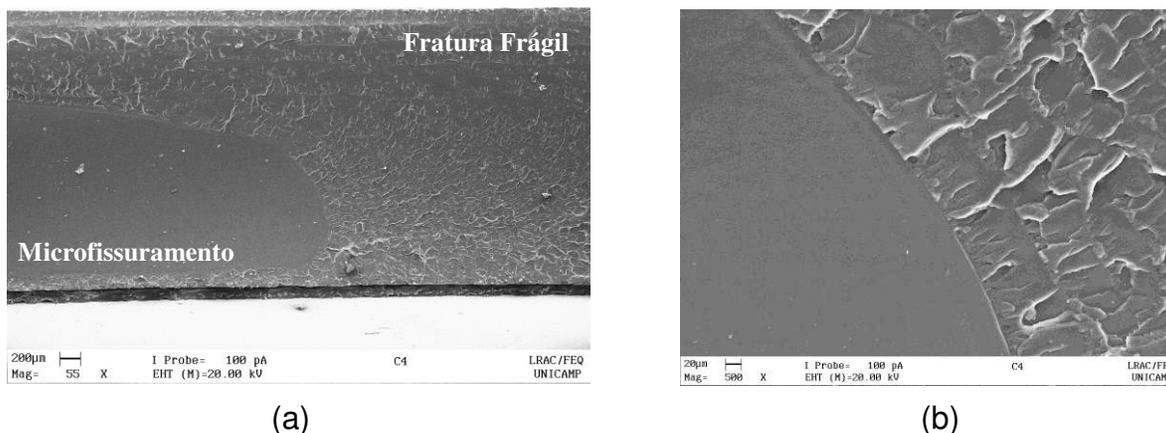


Figura 5.38: Imagens do MEV para a fratura do PS puro, (a) uma visão geral e (b) uma visão mais detalhada da região de transição da fratura.

Através das imagens obtidas pelo MEV para a fratura do PS puro, é possível identificar que a fratura deste material apresenta duas áreas bem identificadas e definidas.

Como descrito anteriormente, a mecânica principal da fratura para o PS puro, pode ser entendida pelo microfissuramento. Esta mecânica é identificada na fratura do material, porém além do microfissuramento, a fratura deste material também apresenta uma parte em fratura frágil. A região de transição entre estes dois tipos de fratura é bem identificado pelas imagens apresentadas na Figura 5.38^[138].

Assim a fratura do PS puro, apresenta um tipo de fratura dúctil (microfissuramento) seguida de uma fratura frágil. Neste material a fratura se inicia pela mecânica do microfissuramento, a partir do momento que as fibrilas do material não conseguem mais estabilizar a formação das trincas e estas conseguem se agrupar formando uma trinca verdadeira, o material passa a uma fratura frágil até que atinja o rompimento, tal transição é bem indentificada na fratura.

Quando comparamos a fratura do PS puro com os dos nanocompósitos de PS e ZnAl com laurato, laurato/palmitato e palmitato, em todas as composições sintetizadas não são identificados diferenças significativas. Todos os materiais apresentam basicamente a mesma mecânica do PS puro, começando a fraturar pelo microfissuramento, passando a fratura frágil até o seu rompimento.

A Figura 5.39 apresenta a fratura destes nanocompósitos, com as maiores proporções de refoços, 2%.

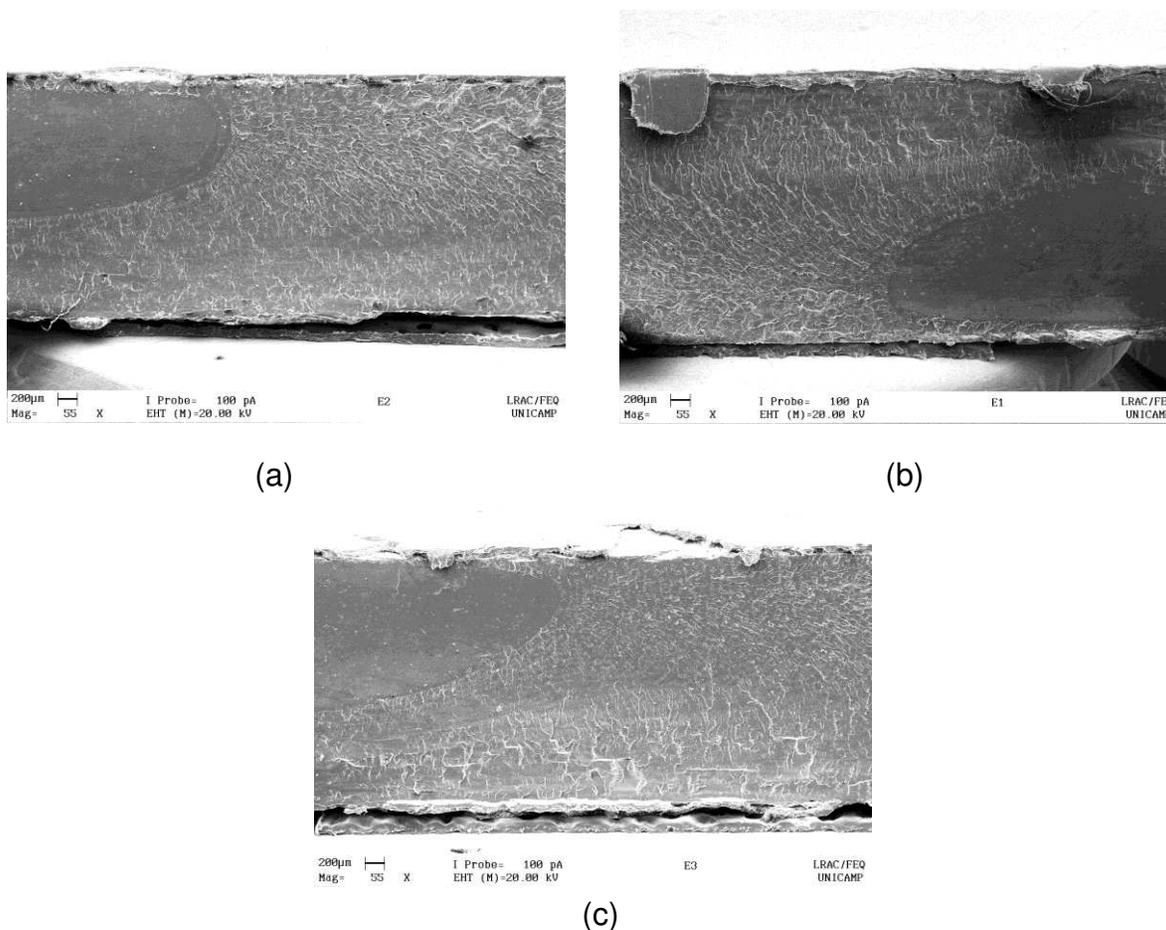


Figura 5.39: Imagens do MEV para a fratura dos nanocompósitos de PS/ZnAl, (a) PS/ZnAl-L 2%, (b) PS/ZnAl-LP 2% e (c) PS/ZnAl-P 2%.

Como os nanocompósitos e o PS puro apresentaram, basicamente, o mesmo mecanismo de fratura e as propriedades mecânicas obtidas para os nanocompósitos

foram superiores ao do PS puro, é possível sugerir que ocorreu alguma diferenciação na fase do microfissuramento.

Na fase do microfissuramento existe a estabilização das trincas, por meio das fibrilas do material polimérico, fazendo com que o material suporte uma determinada sollicitação até que passe a fratura frágil e, após, seu rompimento. Nesta fase, provavelmente, os nanocompósitos estabilizaram com maior eficiência as pequenas trincas e, conseqüentemente, suportaram maiores sollicitações que o PS puro.

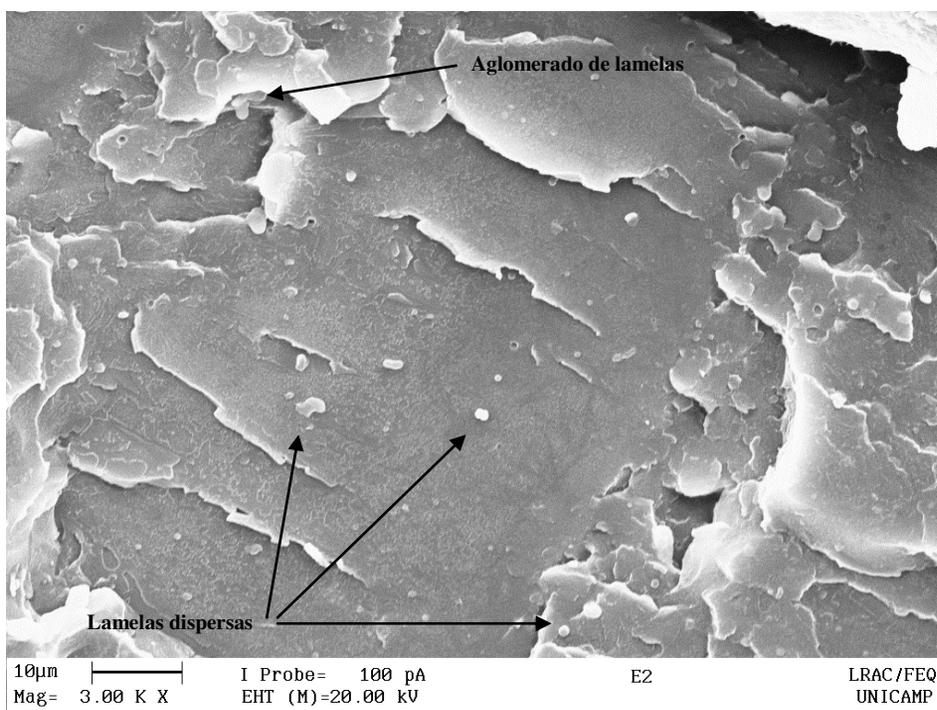
Esta maior estabilização para os nanocompósitos, pode ser explicada pela existência de lamelas distribuídas em escala nanométrica na matriz polimérica, funcionando como barreiras às movimentações e coalescimento de trincas, assim como as fibrilas, fazendo com que estes materiais suportem maiores valores de sollicitações.

Mecanismo semelhante ao proposto neste trabalho, já foi observado em poli(estireno) de alto impacto, todavia, neste caso o material distribuído na matriz polimérica é uma borracha e não está em escala nanométrica^[139].

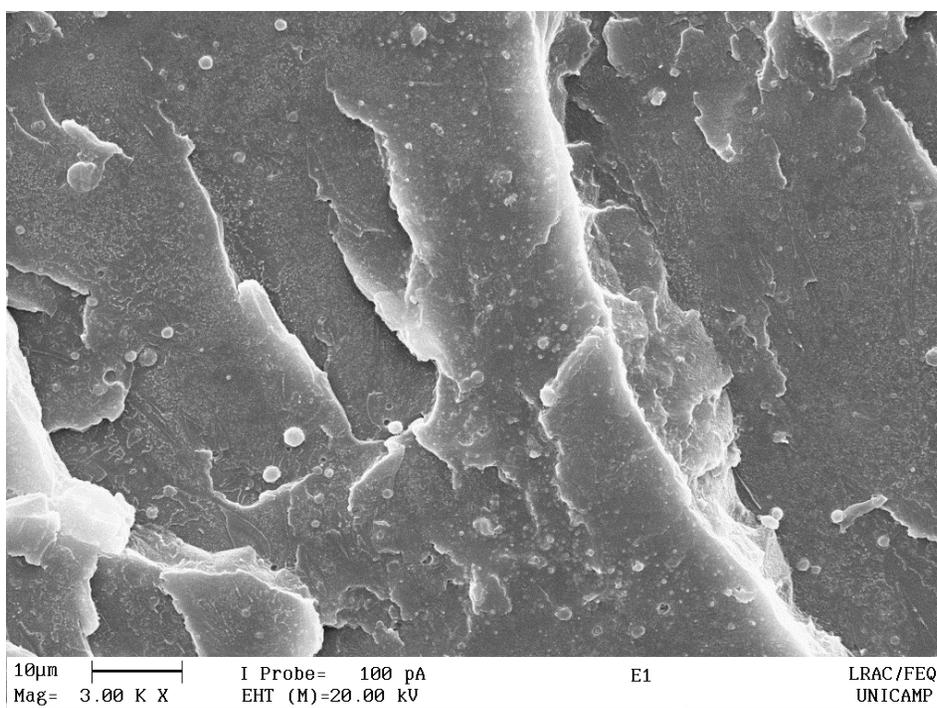
Outro item importante, observado através da alta resolução do MEV, foi a visualização das lamelas dos HDLs com maior porcentagem de reforço (2%). A Figura 5.40 apresenta essas imagens.

Como pode ser observado, as lamelas com seus formatos de placas como partículas são bem características, como apresentado na seção 5.1.1. Estas lamelas apresentam, em algum ponto, uma forma de aglomeração nestas fraturas, confirmando assim os resultados obtidos pela DRX e MET, de que estes materiais não apresentam uma ótima distribuição global dos reforços com uma estrutura intercalada/esfoliada.

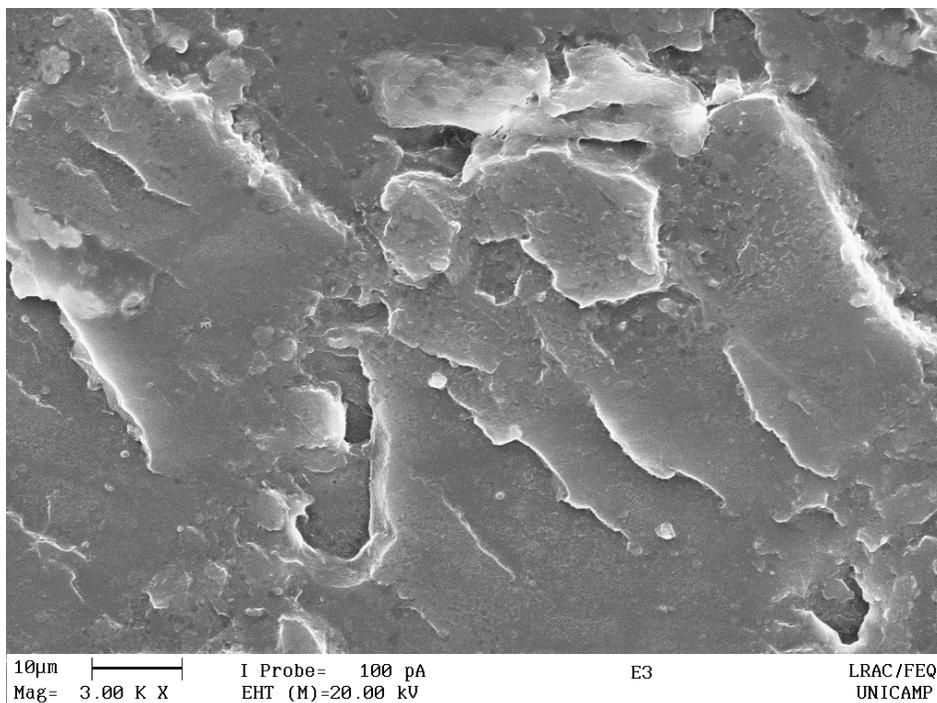
Assim através da análise da fratura foi finalizada as técnicas utilizadas para caracterizações do PS puro e nanocompósitos de PS/ZnAl modificados com laurato, laurato/palmitato e palmitato.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.40: Imagens do MEV em alta resolução para a fratura dos nanocompósitos de PS/ZnAl, (a) PS/ZnAl-L 2%, (b) PS/ZnAl-LP 2% e (c) PS/ZnAl-P 2%.

Estes novos nanocompósitos foram efetivamente sintetizados com todos os reforços e proporções definidas no trabalho, apresentando, de forma geral, ótima distribuição global com 0,5% e pobre distribuição com o máximo de reforço, 2%. A morfologia destes materiais foi confirmada pelo MET, sendo do tipo intercalada/esfoliada.

Estes nanocompósitos não apresentaram valores de transições vítreas consideravelmente diferentes do encontrado para o PS puro. Entretanto quando analisamos e comparamos suas estabilidades térmicas com o PS puro, estes materiais, apresentaram ganhos interessantes.

Para o estudo de flamabilidade, os nanocompósitos apresentaram um leve aumento na queima, ou seja, estes materiais apresentam uma propagação da chama levemente superior ao PS puro.

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos sintetizados apresentaram, em todas as composições e proporções, consideráveis ganhos, possibilitando o uso destes materiais em aplicações onde maiores solicitações são necessárias. A mecânica da fratura dos nanocompósitos e PS puro seguem um mesmo padrão, onde na fase de microfissuramento os nanocompósitos conseguem estabilizar com maior eficiência a propagação das trincas.

Quando comparamos os ânions utilizados no reforço, fica evidente que o palmitato apresentou melhores resultados em todas as técnicas de caracterização utilizadas, comprovando assim que quanto maior for o espaçamento conseguido no HDL melhor serão as propriedades obtidas, bem como a razão de aspecto.

5.2.2 – Nanocompósitos de poli(estireno) – HDLs com cátions ZnCr

Após a realização das sínteses e as caracterizações dos nanocompósitos com HDLs com cátions de ZnAl, o próximo passo foi a síntese e caracterizações dos nanocompósitos poliméricos com HDLs com cátions de ZnCr. Os nanocompósitos poliméricos sintetizados foram os de PS reforçados com ZnCr-L, ZnCr-LP e ZnCr-P. Estes nanocompósitos foram sintetizados com 0,5; 1 e 2% em peso dos reforços.

Sintetizados estes nanocompósitos, a primeira técnica de caracterização utilizada foi a DRX. Os difratogramas dos nanocompósitos sintetizados são apresentados nas Figuras 5.41, 5.42 e 5.43.

Como já descrito anteriormente, o PS puro é um polímero amorfo onde o seu difratograma não apresenta nenhum pico característico na DRX, existindo apenas dois pequenos halos em torno de 10 e 20° (2 θ). Estudando os difratogramas dos nanocompósitos sintetizados nesta etapa do trabalho, é possível concluir que todos os nanocompósitos sintetizados apresentam de uma forma geral seus difratogramas muito semelhantes aos do PS puro, com dois pequenos halos.

Diferentemente dos nanocompósitos previamente sintetizados (HDLs com cátions de ZnAl), todos os difratogramas que utilizaram como reforço HDLs com cátions ZnCr em todas as composições são idênticos ao do PS puro, não apresentando nenhum pico relativo ao reforço mesmo em baixos ângulos, sugerindo

assim, que estes nanocompósitos apresentam uma ótima distribuição global dos reforços em suas matrizes poliméricas.

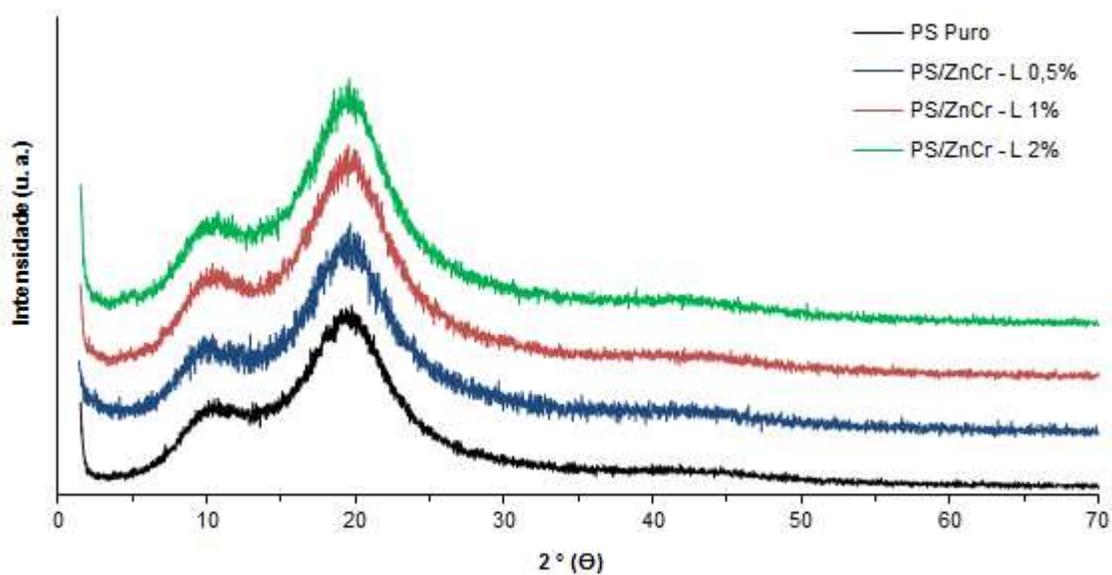


Figura 5.41: Difratoograma de raios x para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnCr-L.

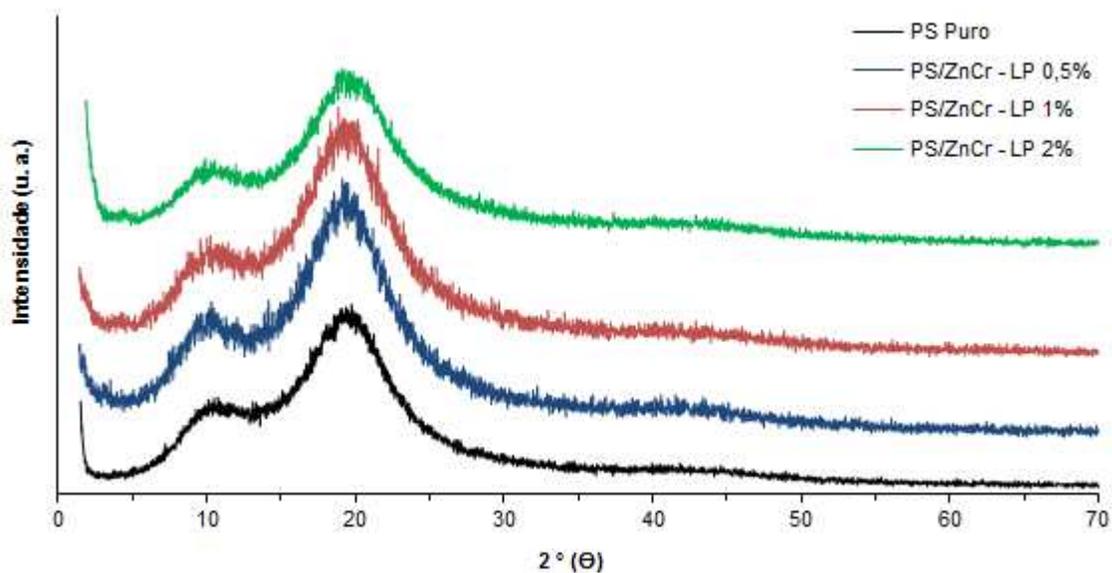


Figura 5.42: Difratograms de raios x para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnCr-LP.

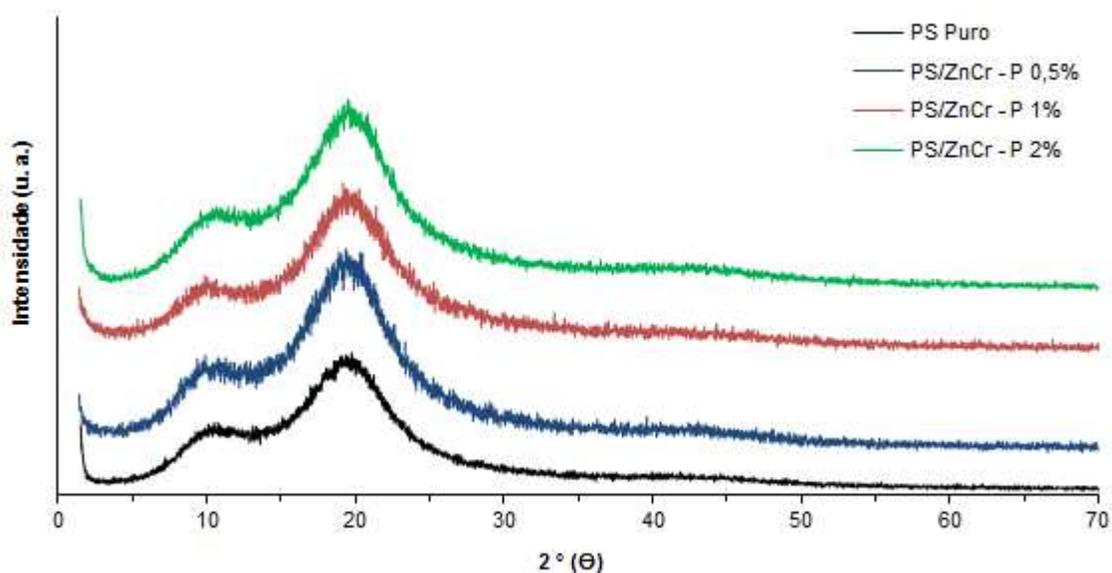


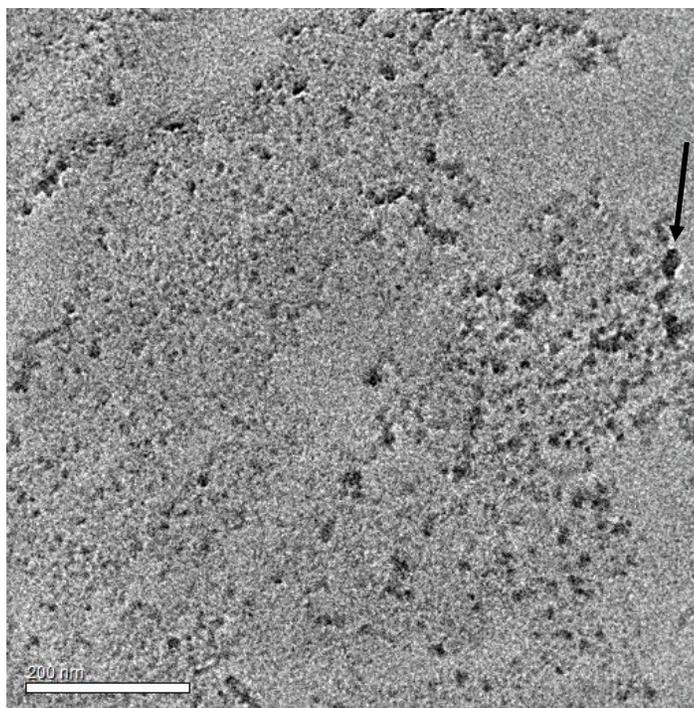
Figura 5.43: Difrátogramas de raios x para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnCr-P.

Em resumo, através da técnica de DRX ficou demonstrado que os nanocompósitos de PS/ZnCr-L, PS/ZnCr-LP e PS/ZnCr-P, em todas as composições sintetizadas, apresentam fortes indícios de possuírem uma ótima distribuição global dos reforços na matriz de PS.

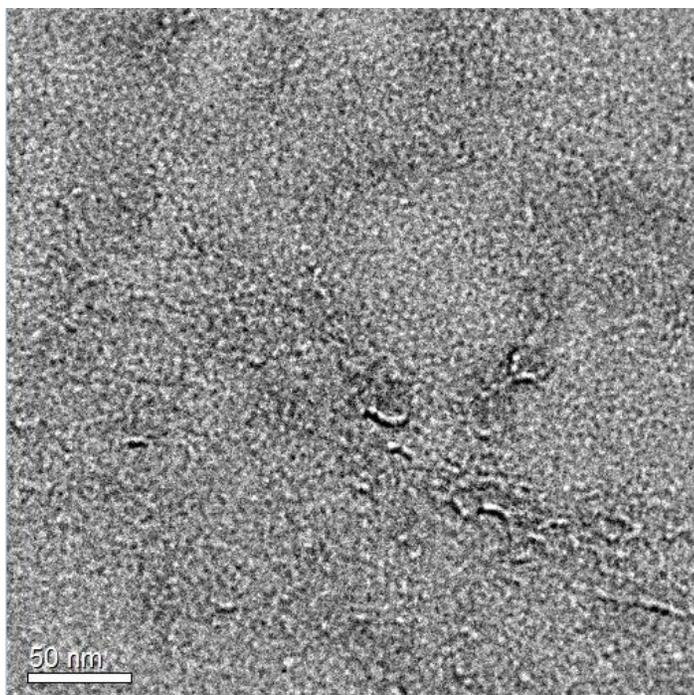
Com o objetivo de confirmar as informações obtidas nas análises de DRX e definir quais estruturas e morfologias os nanocompósitos sintetizados possuem, estes foram caracterizados pelo MET.

A Figura 5.44 apresenta as imagens de MET para o nanocompósito de PS/ZnCr-P 2%.

A imagem em baixa resolução (Figura 5.44 (a)) deste nanocompósito comprova o resultado obtido na DRX, sendo possível identificar uma ótima distribuição do reforço na matriz polimérica. Os reforços estão distribuídos aleatoriamente por toda a matriz polimérica. Porém é possível identificar em alguns pontos a existência de uma estrutura do HDL mais grosseira, sugerindo a existência de pequenos aglomerados (tactóides) na matriz (indicado pela seta).



(a)



(b)

Figura 5.44: Imagens do MET para o nanocompósito de PS/ZnCr-P 2% em (a) baixa resolução e (b) alta resolução.

Quando é observada a imagem do MET em alta resolução (Figura 5.44 (b)) é possível observar, comprovar, a existência de lamelas esfoliadas sem nenhum tipo de organização na matriz polimérica.

Assim, através da MET, é possível concluir que este nanocompósito apresenta uma ótima distribuição global do reforço na matriz polimérica, porém em alguns pontos é possível identificar pequenos aglomerados sugerindo a existência de poucos pontos, mas existentes, de morfologia intercalada. Portanto, com uma pequena parte intercalada e uma maior parte de lamelas esfoliadas, a morfologia destes nanocompósitos de PS/ZnCr pode ser definida como esfoliada/intercalada.

Realizadas a DRX e o MET, a próxima técnica de caracterização utilizada foi a FTIR. As Figuras 5.45, 5.46 e 5.47 apresentam os espectros da FTIR para o PS puro e para os nanocompósitos de PS e ZnCr-L, ZnCr-LP, ZnCr-P.

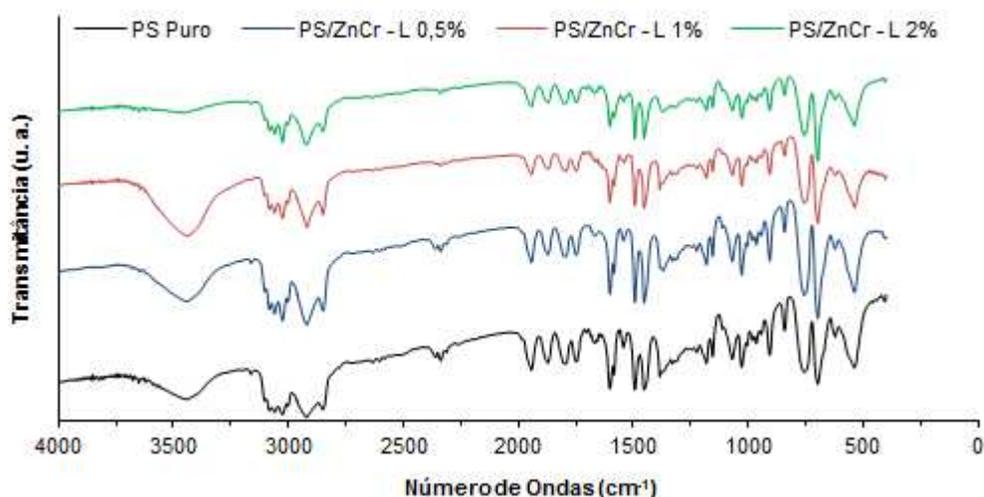


Figura 5.45: Espectros de infravermelho por transformada de Fourier para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnCr-L.

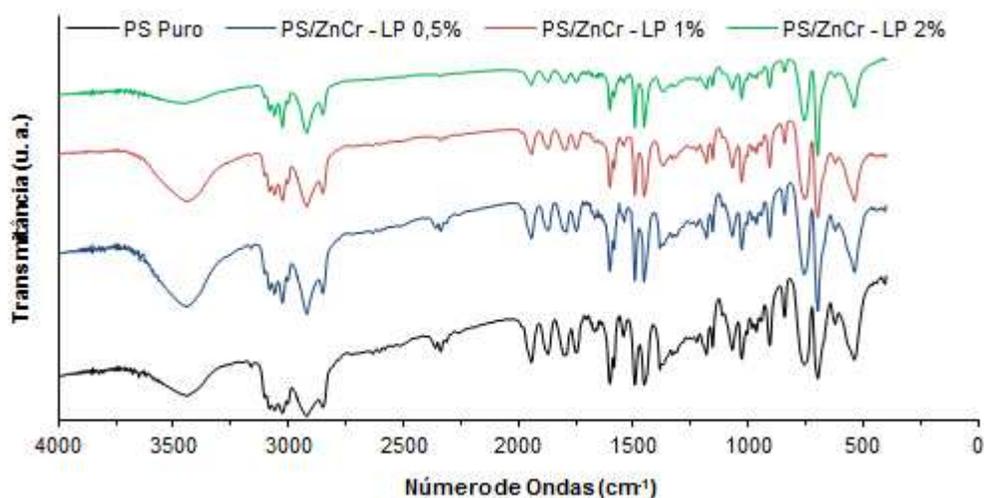


Figura 5.46: Espectros de infravermelho por transformada de Fourier para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnCr-LP.

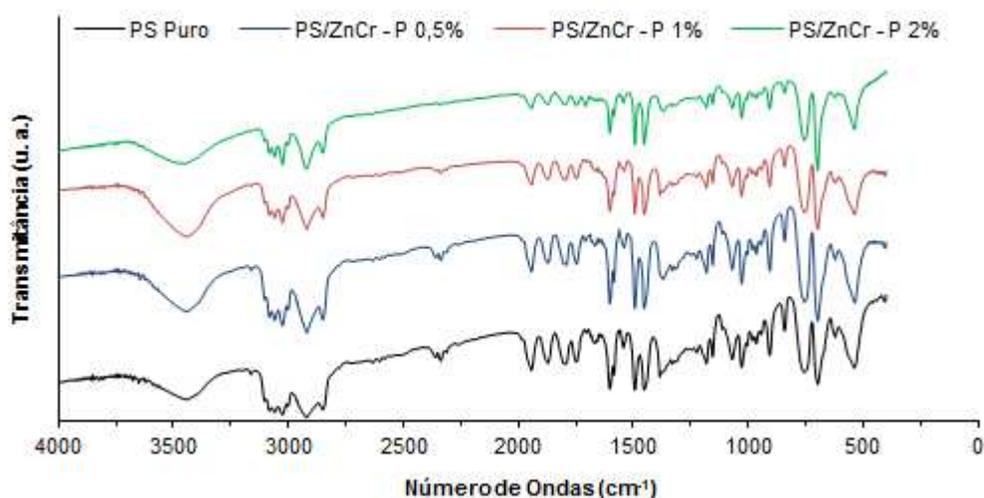


Figura 5.47: Espectros de infravermelho por transformada de Fourier para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnCr-P.

Analisando os espectros dos nanocompósitos sintetizados e do PS puro é possível concluir, que em todas as composições sintetizadas, os espectros dos nanocompósitos são idênticos aos do PS puro. Os espectros destes nanocompósitos são também idênticos aos obtidos para os nanocompósitos de PS/ZnAl modificado com laurato, laurato/palmitato e palmitato. Assim, a identificação e descrição das bandas encontradas podem ser observadas na Tabela 5.5.

A comparação e as conclusões sobre os espectros da FTIR dos HDLs formados por ZnCr, do PS puro com os dos nanocompósitos, também são idênticas as apresentadas na sessão anterior.

Realizadas as técnicas de caracterizações morfológicas e estruturais dos nanocompósitos, as próximas técnicas utilizadas foram as de caracterização térmicas.

A primeira análise térmica realizada foi a DSC. As Figuras 5.48, 5.49 e 5.50 apresentam as curvas da DSC obtidas para os materiais sintetizados.

O valor da transição vítrea encontrado para PS puro como já descrito no nanocompósito sintetizado anteriormente foi de 103°C. Comparando este resultado com todos os nanocompósitos sintetizados com os cátions ZnCr, é possível observar comportamento similar obtido para os nanocompósitos reforçados com ZnAl, onde estes nanocompósitos apresentam valores muito similares entre eles e uma leve queda no valor da transição vítrea, quando comparados ao PS puro e com aumento no valor percentual de reforço. Todavia, os valores encontrados para estas leves mudanças são considerados muito baixos, com valores de diferença não superiores a 3°C.

Para os PS/ZnCr-L 0,5; 1 e 2%, os valores de transição vítrea encontrados foram de 103, 102 e 101°C, respectivamente.

Os valores encontrados para os PS/ZnCr-LP 0,5; 1 e 2%, foram de 102, 102 e 101°C, respectivamente. Já para os PS/ZnCr-P 0,5; 1 e 2%, foram de 103, 101 e 100°C, respectivamente.

Assim, é possível concluir que para os valores de transição vítrea a morfologia esfoliada/intercalada dos nanocompósitos sintetizados não apresenta grande influência.

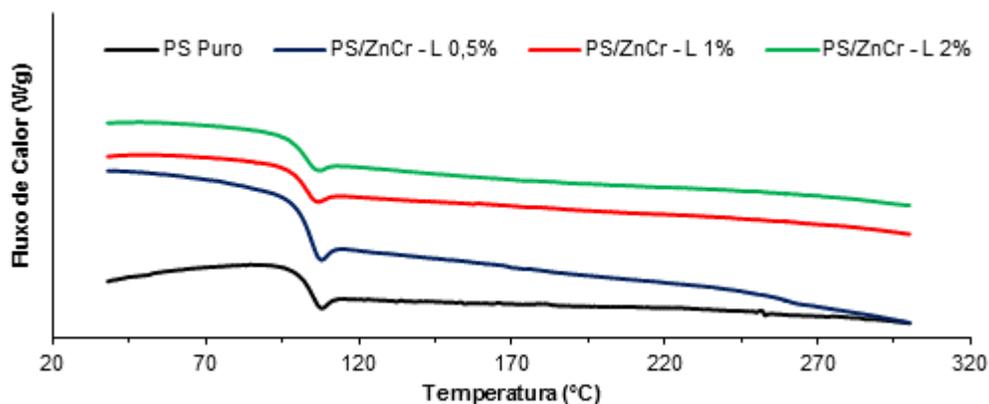


Figura 5.48: Curvas da calorimetria exploratória diferencial para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnCr-L.

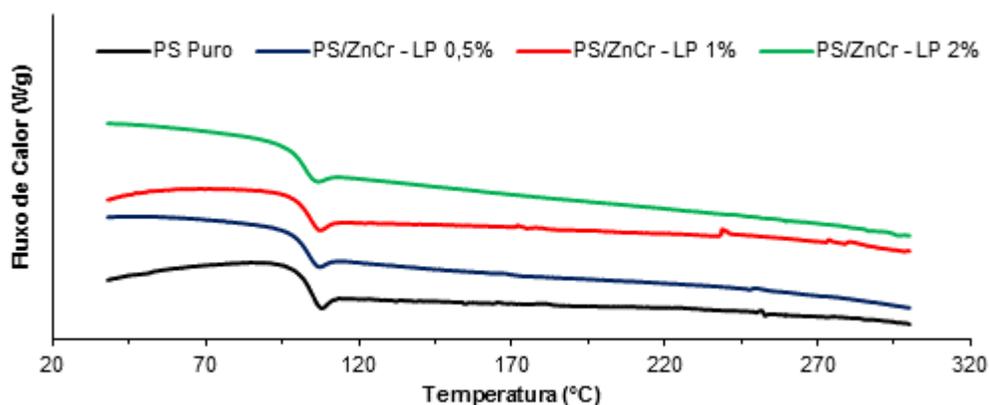


Figura 5.49: Curvas da calorimetria exploratória diferencial para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnCr-LP.

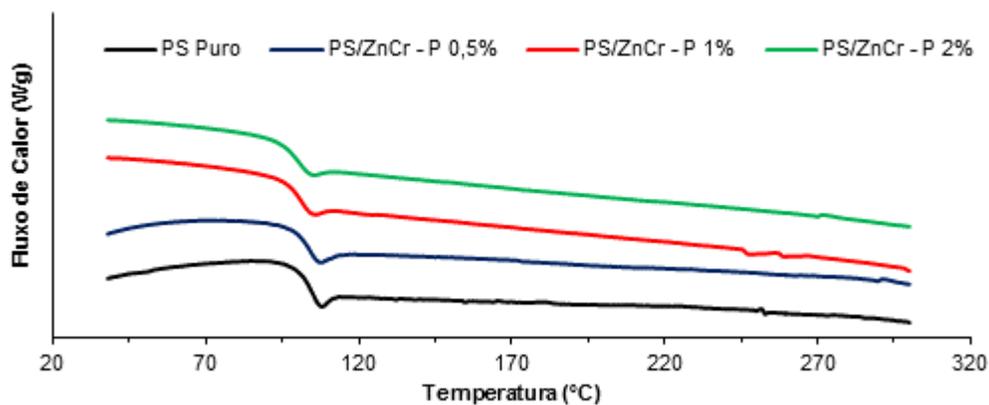


Figura 5.50: Curvas da calorimetria exploratória diferencial para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnCr-P.

O fato de os nanocompósitos apresentarem valores de transição vítrea muito similares aos dos PS puro é muito interessante, pois como descrito para os nanocompósitos reforçados com ZnAl, para o processamento destes materiais, não será necessário modificar os parâmetros das máquinas que os processam, assim a vida útil destas máquinas será poupada.

Após a análise de DSC, a próxima técnica utilizada para caracterização do PS puro e dos nanocompósitos sintetizados foi a TGA.

A estabilidade térmica é uma propriedade muito importante em diversas aplicações para os materiais poliméricos. As figuras 5.51, 5.52 e 5.53 apresentam as curvas para o PS puro e para os nanocompósitos de PS e ZnCr-L, ZnCr-LP, ZnCr-P.

O PS puro, como já descrito, apresenta uma característica muito marcante e conhecida neste ensaio. Este material começou a se degradar (perder massa) a uma temperatura em torno de $\sim 300^{\circ}\text{C}$, a partir deste ponto, o PS e suas cadeias são degradadas até valores de temperatura em torno de $\sim 385^{\circ}\text{C}$, onde quase a totalidade do material foi consumido.

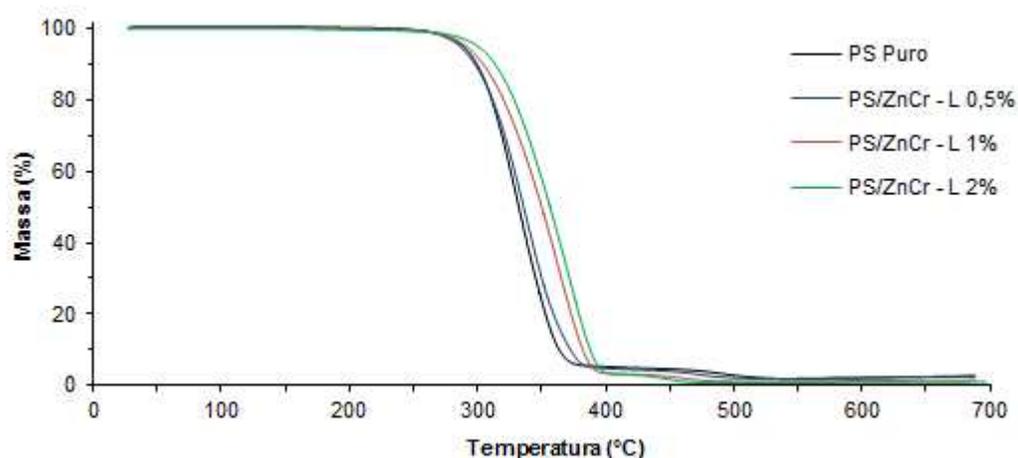


Figura 5.51: Curvas da análise termogravimétrica para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnCr-L.

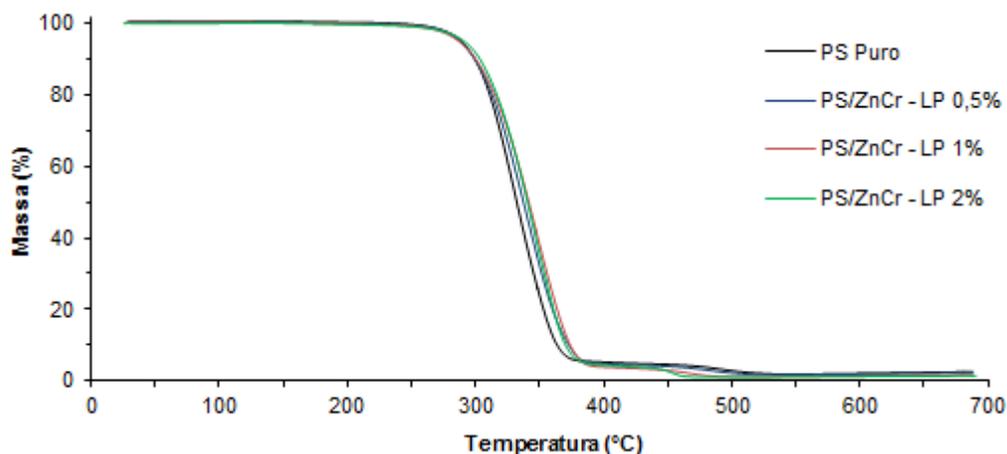


Figura 5.52: Curvas da análise termogravimétrica para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnCr-LP.

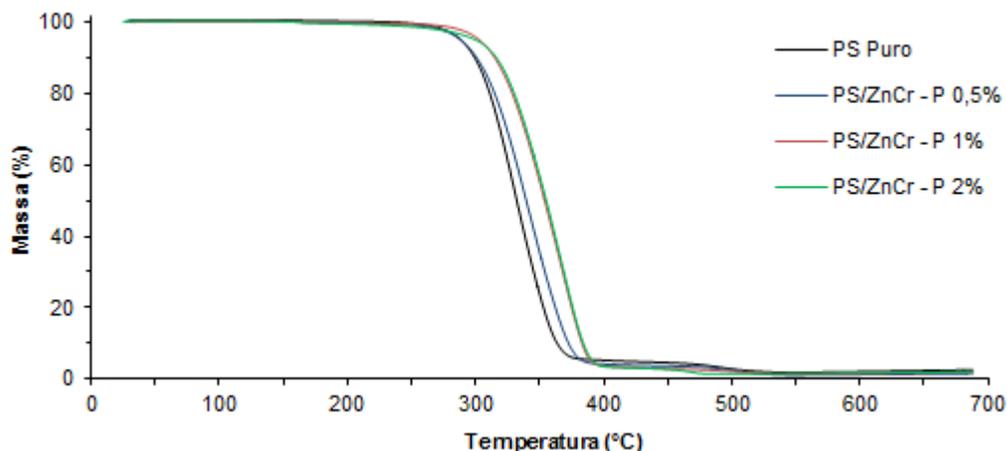


Figura 5.53: Curvas da análise termogravimétrica para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnCr-P.

As curvas de TGA de todos os nanocompósitos, como podem ser observadas, seguem o mesmo padrão do PS puro, em que estes materiais começam a degradar, (perder massa) a uma temperatura acima de $\sim 300^{\circ}\text{C}$ e, a partir deste ponto, os nanocompósitos são degradadas até valores de temperatura em torno de $\sim 395^{\circ}\text{C}$, onde quase a totalidade destes materiais foram consumidos.

Deve-se observar que, mesmo seguindo o padrão do PS puro, todas as curvas dos nanocompósitos sintetizados apresentaram uma degradação mais lenta

quando comparadas com o PS puro, demonstrando que estes novos nanocompósitos também apresentaram uma melhora em suas estabilidades térmicas.

Para um estudo mais completo do comportamento térmico do PS puro e nanocompósitos, os valores de T_{ini} , T_{me} , e T_{fin} são apresentados na Tabela 5.9.

Comparando os resultados do PS puro com o nanocompósito de PS/ZnCr-L é possível observar que, em todas as composições sintetizados este novo nanocompósito apresentou uma melhora na estabilidade térmica. Com 0,5% foi obtida uma melhora de 0, 4 e 9 °C nas temperaturas de T_{ini} , T_{me} , e T_{fin} respectivamente. Para o nanocompósito com 1% esta melhora foi maior com 6, 18 e 19 °C nas temperaturas de T_{ini} , T_{me} , e T_{fin} , respectivamente.

Para o nanocompósito com 2% foi obtido o melhor resultado, estes valores foram de 15, 25 e 25 °C nas temperaturas de T_{ini} , T_{me} , e T_{fin} , respectivamente.

Os resultados obtidos para o nanocompósito de PS/ZnCr-LP, quando comparados com os do PS puro, apresentaram um comportamento muito próximo ao apresentado pelo PS/ZnCr-L, porém os resultados de melhora obtidos foram inferiores. Com 0,5% de PS/ZnCr-LP foi obtido uma melhora de 0, 5 e 10 °C nas temperaturas de T_{ini} , T_{me} , e T_{fin} , respectivamente. Para o nanocompósito com 1% a melhora foi maior, com 2, 10 e 11 °C nas temperaturas de T_{ini} , T_{me} , e T_{fin} respectivamente. Para o nanocompósito com 2% foram obtidos os valores de 5, 10 e 8 °C nas temperaturas de T_{ini} , T_{me} , e T_{fin} , respectivamente.

Realizando a comparação dos resultados do PS puro com o nanocompósito de PS/ZnCr-P, é possível observar, também neste caso, que em todas as composições sintetizadas este novo nanocompósito apresentou uma melhora na estabilidade térmica. Com 0,5% foi obtida uma melhora de 2, 8 e 10 °C nas temperaturas de T_{ini} , T_{me} , e T_{fin} respectivamente. Para o nanocompósito com 1% esta melhora foi de 16, 22 e 20 °C nas temperaturas de T_{ini} , T_{me} , e T_{fin} , respectivamente.

Tabela 5.9: Temperaturas para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnCr, intercalado com laurato, palmitato e laurato/palmitato.

Materiais	Temperaturas (°C)		
	T _{ini}	T _{me}	T _{fin}
PS Puro	299	332	363
PS/ZnCr-L 0,5%	299	336	372
PS/ZnCr-L 1%	305	350	382
PS/ZnCr-L 2%	314	357	388
PS/ZnCr-LP 0,5%	299	337	373
PS/ZnCr-LP 1%	301	342	374
PS/ZnCr-LP 2%	304	342	371
PS/ZnCr-P 0,5%	301	340	373
PS/ZnCr-P 1%	315	354	383
PS/ZnCr-P 2%	317	356	385

Para o nanocompósito com 2% foram obtidos os melhores resultados, onde os valores de 18, 24 e 22 °C foram observados nas temperaturas de T_{ini}, T_{me}, e T_{fin}, respectivamente.

Assim, através destes resultados nota-se, claramente, a melhora obtida nas propriedades destes novos nanocompósitos, quando comparados com o PS puro. Porém, diferentemente dos nanocompósitos reforçados com ZnAl, os reforçados com ZnCr não apresentaram um nanocompósito com melhores resultados e os resultados obtidos para o ZnCr-L e ZnCr-P foram semelhantes.

Quando comparamos os resultados obtidos entre os reforços utilizados, é possível perceber que, apesar de ambos seguirem o padrão do PS puro, cada reforço apresentou uma tendência, onde os reforços com HDLs de cátions ZnAl apresentam uma melhora mais expressiva logo na T_{ini} e menos expressiva na T_{fin}. Já

nos reforçados com HDLs de cátions ZnCr, esta tendência é oposta, ou seja, estes materiais apresentam melhora inferior na T_{ini} e uma melhora maior na T_{fin} .

Assim, apesar destas variações obtidas entre os nanocompósitos, é possível concluir que todos os nanocompósitos, em todas as composições sintetizadas, apresentaram uma melhora nas propriedades térmicas quando comparados com o PS puro.

Realizadas as caracterizações das propriedades térmicas destes materiais a próxima técnica de caracterização utilizada nestes nanocompósitos foi o teste de flamabilidade. Este ensaio foi realizado com o objetivo de comparar a flamabilidade do PS puro e dos nanocompósitos sintetizados.

As Figuras 5.54, 5.55 e 5.56 apresentam os resultados obtidos para o PS puro e nanocompósitos.

Os resultados apresentados nos gráficos demonstram as diferenças encontradas para o PS puro e nanocompósitos de PS/ZnCr laurato, laurato/palmitato e palmitato. Assim como para os nanocompósitos de PS/ZnAl, os de PS/ZnCr apresentaram em todas as composições diferenças muito sutis, onde a maioria dos valores médios estão dentro ou muito próximos a variação dos resultados.

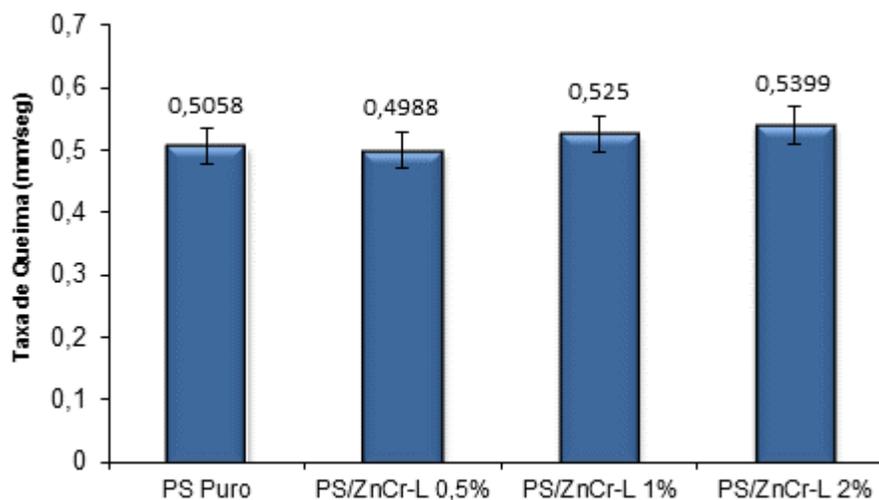


Figura 5.54: Resultado da taxa de queima para o ensaio de flamabilidade do PS puro e nanocompósitos de PS e ZnCr-L.

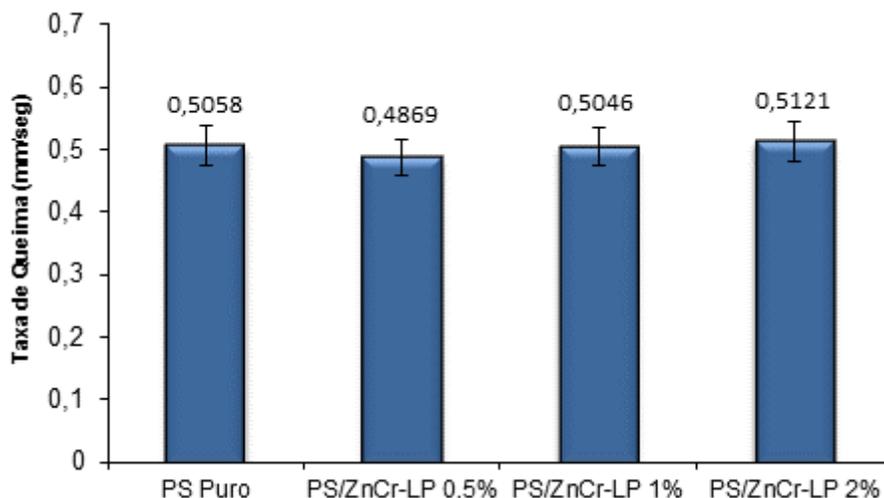


Figura 5.55: Resultado da taxa de queima para o ensaio de flamabilidade do PS puro e nanocompósitos de PS e ZnCr-LP.

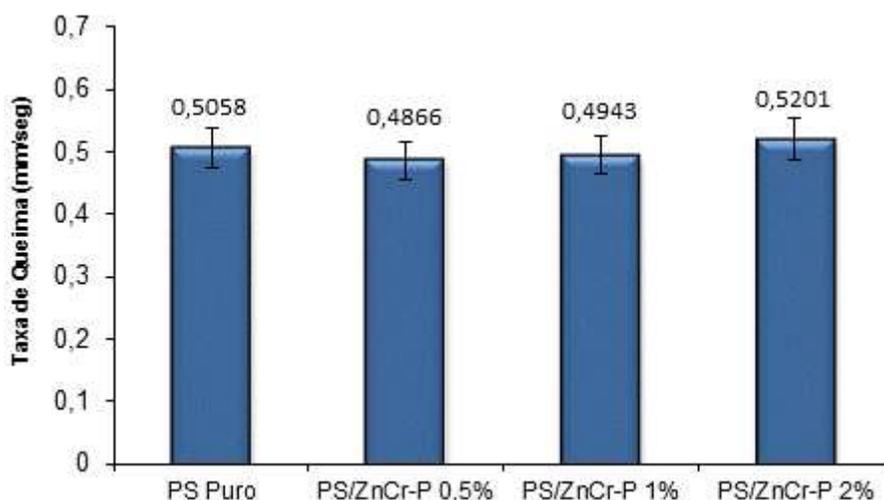


Figura 5.56: Resultado da taxa de queima para o ensaio de flamabilidade do PS puro e nanocompósitos de PS e ZnCr-P.

É possível observar uma tendência de comportamento para estes nanocompósitos, onde o aumento na porcentagem de reforços tende a aumentar a taxa de queima, ou seja, queima mais rápido.

Analisando individualmente cada nanocompósito, é possível identificar que os nanocompósitos com 0,5% de reforços apresentaram resultados inferiores ao do PS puro, ou seja, queimam mais lentamente.

Para os nanocompósitos 1%, apenas o PS/ZnCr-L apresentou um valor maior que o PS puro. PS/ZnCr-LP e PS/ZnCr-P apresentaram, apesar de grande similaridade, resultados menores que o PS puro.

Todos os nanocompósitos com 2% apresentaram, quando comparados ao PS puro, um leve aumento na taxa de queima. O nanocompósito de PS/ZnAl-LP 2% apresentou o menor aumento de todos os reforços.

Assim para os nanocompósitos reforçados com os cátions ZnCr, assim como para os com ZnAl, não houve diferenças consideráveis na propriedade de inflamabilidade, quando comparamos com o PS puro.

Quando comparamos os resultados de gotejamento e emissão de fuligem do PS puro com os nanocompósitos sintetizados com cátions ZnCr, não foi identificada nenhuma diferença. Estes nanocompósitos com todos os reforços e todas as composições sintetizados apresentaram, assim como o PS puro, um gotejamento moderado e a emissão de muita fuligem durante a combustão.

Após a realização das caracterizações térmicas e do teste de inflamabilidade dos nanocompósitos, a próxima propriedade avaliada foi a mecânica. Esta propriedade apresenta grande importância no estudo de novos materiais.

A propriedade mecânica dos materiais sintetizados neste trabalho foi obtida através do ensaio de flexão. As Figuras 5.57, 5.58 e 5.59 apresentam as curvas do ensaio de flexão para o PS puro e nanocompósitos.

As Tabelas 5.10 e 5.11 mostram os valores encontrados para a tensão de flexão, deformação na quebra e módulo de flexão do PS puro e nanocompósitos de PS/ZnCr modificados com laurato, laurato/palmitato e palmitato.

Analisando os resultados obtidos, é possível observar que todos os nanocompósitos sintetizados, assim como os sintetizados anteriormente com ZnAl, em todas as composições, apresentaram melhora nas propriedades mecânicas

quando comparados ao PS Puro. Porém, estes nanocompósitos apresentaram um comportamento distinto dos ZnAl, bem como, entre eles.

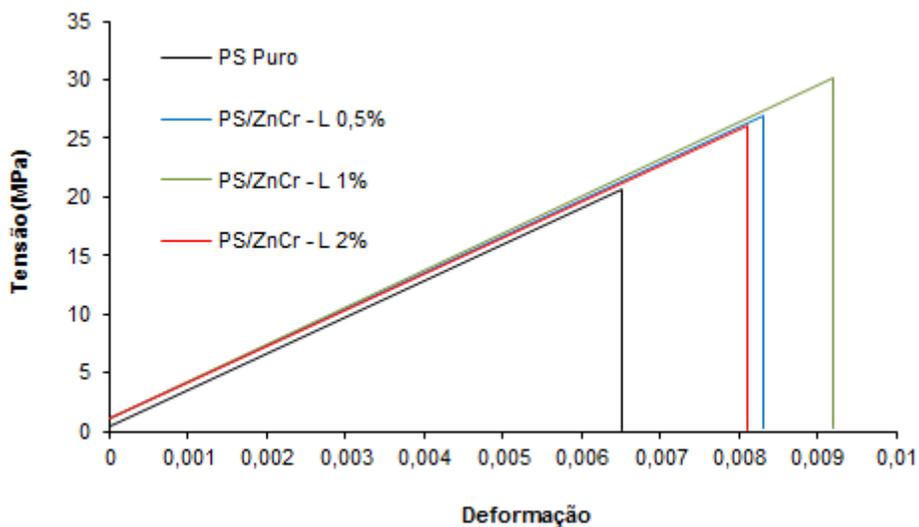


Figura 5.57: Curvas do ensaio de flexão para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnCr-L.

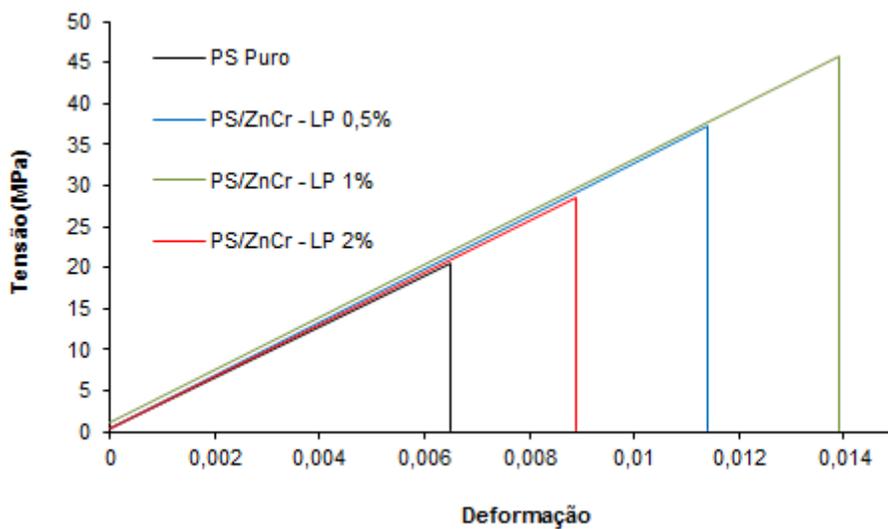


Figura 5.58: Curvas do ensaio de flexão para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnCr-LP.

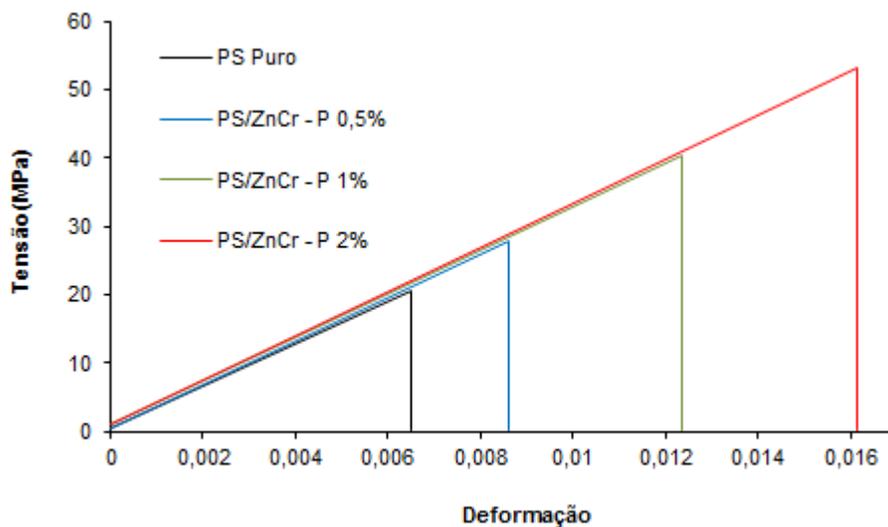


Figura 5.59: Curvas do ensaio de flexão para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnCr-P.

Para a tensão de flexão e deformação na quebra dos nanocompósitos reforçados com ZnAl é possível observar um padrão, em que com o aumento da quantidade de HDL ocorre um aumento nos valores destas propriedades.

Para os nanocompósitos reforçados com ZnCr este padrão não ocorre em todos. Análisisando os nanocompósitos de PS/ZnCr-L é possível observar que sua propriedade de tensão de flexão quando utilizado 0,5% de reforço aumenta, este mesmo comportamento acontece para o com 1%, porém quando analisamos este valor para o com 2% ocorre um declínio, o valor encontrado é maior que para o PS puro, todavia é menor que o com 1%. Este mesmo comportamento é observado para deformação na quebra.

Assim, é possível sugerir que o sistema de PS/ZnCr-L apresenta uma saturação prejudicando as propriedades mecânicas avaliadas neste trabalho, quando a proporção de reforço é maior que 1%. Este mesmo comportamento não é observado para as propriedades térmicas. Os valores, em média, quando comparados ao PS puro destes nanocompósitos foram melhoradas em 31% para o com 0,5% de reforço, 47% para o com 1% e 26% para com 2%.

Tabela 5.10: Valores da tensão de flexão e deformação na quebra para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnCr, intercalado com laurato, palmitato e laurato/palmitato.

Materiais	Tensão de flexão (MPa) (%)	Deformação na quebra (%)
PS Puro	20,62 ± 3,59	0,65 ± 1,51
PS/ZnCr-L 0,5%	26,93 ± 8,57	0,83 ± 8,73
PS/ZnCr-L 1%	30,22 ± 6,63	0,92 ± 5,75
PS/ZnCr-L 2%	26,07 ± 6,41	0,81 ± 6,58
PS/ZnCr-LP 0,5%	37,22 ± 8,41	1,14 ± 7,87
PS/ZnCr-LP 1%	45,75 ± 9,25	1,39 ± 9,85
PS/ZnCr-LP 2%	28,65 ± 5,95	0,89 ± 4,77
PS/ZnCr-P 0,5%	27,84 ± 4,86	0,86 ± 4,88
PS/ZnCr-P 1%	40,32 ± 6,22	1,23 ± 5,95
PS/ZnCr-P 2%	53,14 ± 1,75	1,62 ± 2,25

Este mesmo comportamento é observado para os nanocompósitos de PS/ZnCr-LP, todavia os resultados obtidos para estes nanocompósitos foram melhores que os obtidos para o PS/ZnCr-L. Os valores médios encontrados foram de 80% para o com 0,5% de reforço, 122% para o com 1% e 39% para com 2% melhores.

Esta melhora nos resultados obtidos para o PS/ZnCr-LP, quando comparado ao PS/ZnCr-L, pode ser explicada pela parte deste material intercalada com o palmitato, assim como apresentado na tabela 5.10, possui os melhores resultados.

Avaliando os resultado obtidos para o nanocompósito de PS/ZnCr-P, é possível identificar que o comportamento apresentado pelos outros não ocorre neste caso. Nestes nanocompósitos, com o aumento da proporção de refoço, melhores são as propriedades obtidas, não existindo assim um ponto de saturação como o apresentado pelos outros nanocompósitos.

As causas deste comportamento podem ser explicadas pelos resultados obtidos pelo espaçamento basal destes HDLs e a razão de aspecto, apesar de os mesmos apresentarem uma distribuição global ótima do reforço na matriz polimérica e estrutura esfoliada/intercalada, como demonstrado pelo DRX e MET. O maior espaçamento basal e razão de aspecto apresentado pelo ZnCr-P, provavelmente, possibilitou uma maior interação entre reforço e matriz polimérica, explicando assim a diferença de comportamento entre o PS/ZnCr-P e os outros nanocompósitos, bem como entre o PS/ZnCr-LP e PS/ZnCr-L.

Os valores médios encontrados para os nanocompósitos de PS/ZnCr-P, quando comparados com o PS puro e, até com os outros nanocompósitos sintetizados com HDL foi consideravelmente melhor, principalmente o com 2% de reforço. Os valores encontrados foram de 35% para o com 0,5% de reforço, 96% para o com 1% e 158% para com 2% em média.

A Tabela 5.11 apresenta os resultados do módulo de flexão dos nanocompósitos de PS/ZnCr sintetizados. Os valores encontrados para esta propriedade seguem o mesmo padrão apresentado pela tensão de flexão e deformação na quebra. Porém, os valores encontrados para esta propriedade apresentam um pequeno ganho, assim como para os nanocompósitos sintetizados com ZnAl.

É interessante observar que os resultados obtidos para estes nanocompósitos confirmam a teoria de que, apesar de os dois reforços de ZnAl e ZnCr serem da classe de HDLs, a combinação de cátions e ou ânions distintos, resulta na síntese de nanocompósitos com resultados e características de propriedades distintas.

Neste trabalho os nanocompósitos formados por PS/ZnAl laurato, laurato/palmitato e palmitato apresentaram uma estrutura com maior tendência a ser intercalada do que esfoliada (intercalada/esfoliada). Além disso, apresentaram um maior ganho, quanto maior a quantidade de HDL, sem haver saturação, já os nanocompósitos formados por PS/ZnCr laurato, laurato/palmitato e palmitato apresentaram em todas as composições uma ótima distribuição global, com morfologia tendendo a esfoliada do que intercalada (esfoliada/intercalada). Porém, os

nanocompósitos modificados com laurato e laurato/palmitato apresentaram um ponto de saturação onde os materiais com 1% de reforços apresentaram melhores ganhos que os com 2%, já o modificado com palmitato apresentou um ganho contínuo com o aumento do reforço e significativa melhora quando comparado com todos os nanocompósitos com HDLs.

Tabela 5.11: Valores do módulo de flexão para o PS puro e nanocompósitos de PS e ZnCr, intercalado com laurato, palmitato e laurato/palmitato.

Materiais	Módulo de flexão (MPa) (%)	Razão (Módulo/Módulo PS)
PS Puro	3.186 ± 0,81	1,000
PS/ZnCr-L 0,5%	3.247 ± 1,09	1,019
PS/ZnCr-L 1%	3.275 ± 1,06	1,028
PS/ZnCr-L 2%	3.240 ± 0,82	1,017
PS/ZnCr-LP 0,5%	3.263 ± 0,73	1,024
PS/ZnCr-LP 1%	3.288 ± 1,86	1,032
PS/ZnCr-LP 2%	3.244 ± 1,91	1,018
PS/ZnCr-P 0,5%	3.235 ± 1,41	1,015
PS/ZnCr-P 1%	3.277 ± 1,17	1,027
PS/ZnCr-P 2%	3.281 ± 1,33	1,030

O nanocompósitos reforçado com ZnCr-P, diferentemente dos sintetizados com ZnAl, apresentou uma melhora em suas propriedades mecânicas, destacada quando comparados com o ZnCr-L e ZnCr-LP.

Com o ensaio de flexão realizado, a próxima e última técnica de caracterização realizada no PS puro e novos nanocompósitos reforçados com ZnCr, foi o estudo ou análise da fratura.

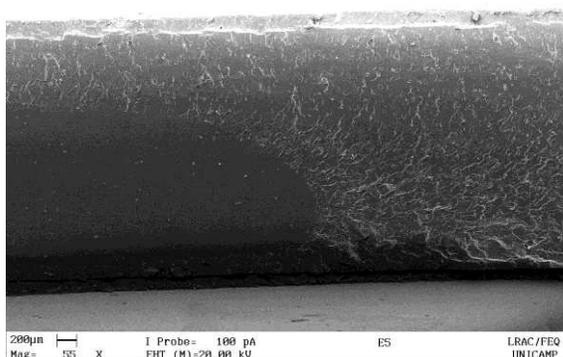
Através deste estudo, como anteriormente citado, é possível confirmar e expandir o entendimento dos resultados obtidos para as propriedades mecânicas

encontradas. A Figura 5.38 apresenta as imagens da fratura do PS puro observadas pelo MEV.

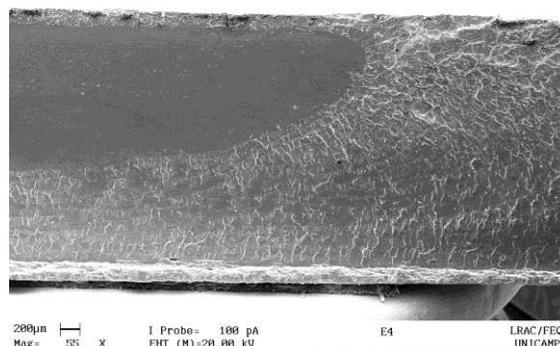
A fratura do PS puro, como já descrita anteriormente, apresenta um tipo de fratura dúctil (microfissuramento) seguida de uma fratura frágil.

Quando comparamos a fratura do PS puro com os dos nanocompósitos de PS e ZnCr com laurato, laurato/palmitato e palmitato algumas diferenças podem ser observadas.

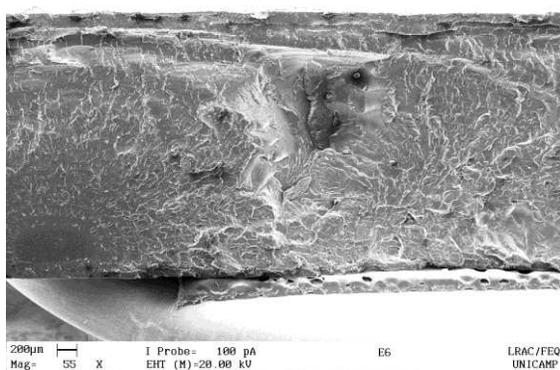
A Figura 5.60 apresenta a fratura deste nanocompósitos, com as maiores proporções de reforços, 2%.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.60: Imagens do MEV para a fratura dos nanocompósitos de PS/ZnCr, (a) PS/ZnCr-L 2%, (b) PS/ZnCr-LP 2% e (c) PS/ZnCr-P 2%.

Comparando a fratura do PS puro com os dos nanocompósitos de PS e ZnCr com laurato e laurato/palmitato em todas as composições sintetizadas, não são identificadas diferenças significativas, onde todos estes materiais apresentam basicamente a mesma mecânica do PS Puro, começando a fraturar pelo microfissuramento, passando a fratura frágil até o seu rompimento.

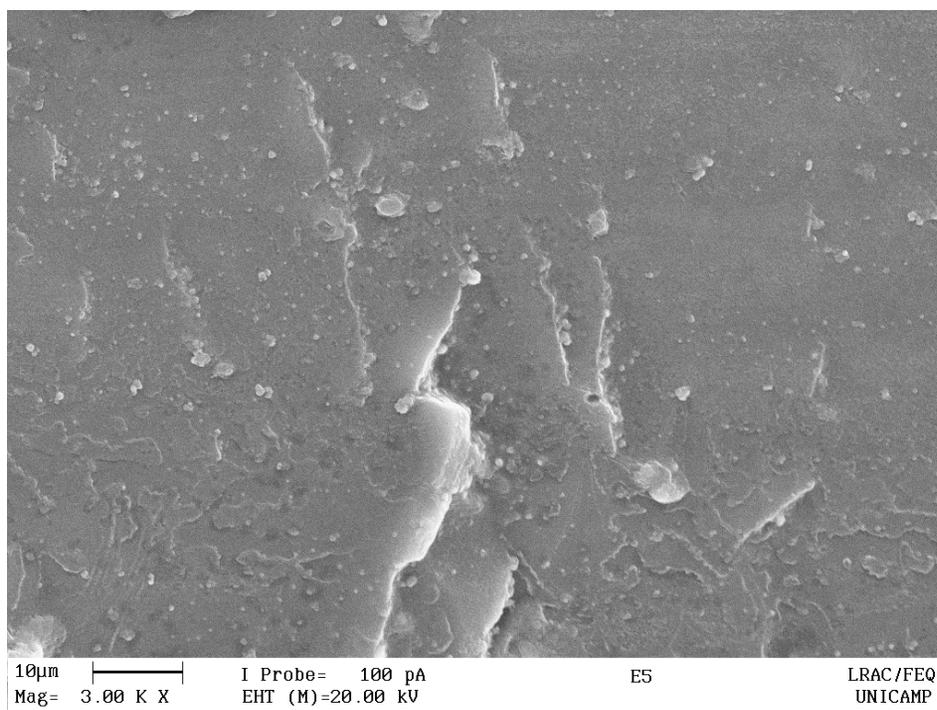
Como os nanocompósitos e o PS puro apresentaram, de acordo com as fraturas, basicamente, o mesmo mecanismo e as propriedades mecânicas obtidas para os nanocompósitos foram diferentes ao do PS puro, é possível sugerir que ocorreu alguma diferenciação na fase do microfissuramento. Nesta fase, provavelmente, os nanocompósitos estabilizaram com maior eficiência as pequenas trincas e, conseqüentemente, suportaram maiores solicitações que o PS puro.

Entretanto, como pode ser avaliado nos resultados no ensaio de flexão, a maior estabilização para estes nanocompósitos, PS/ZnCr-L e PS/ZnCr-LP ocorreu principalmente para as composições de 0,5 e 1% de reforços, com 2% houve um declínio quando comparado com o de 1%. Este resultado sugere que com 2%, ocorreu de, alguma forma, uma saturação do sistema e os reforços passam a não mais estabilizar as trincas com a mesma eficiência.

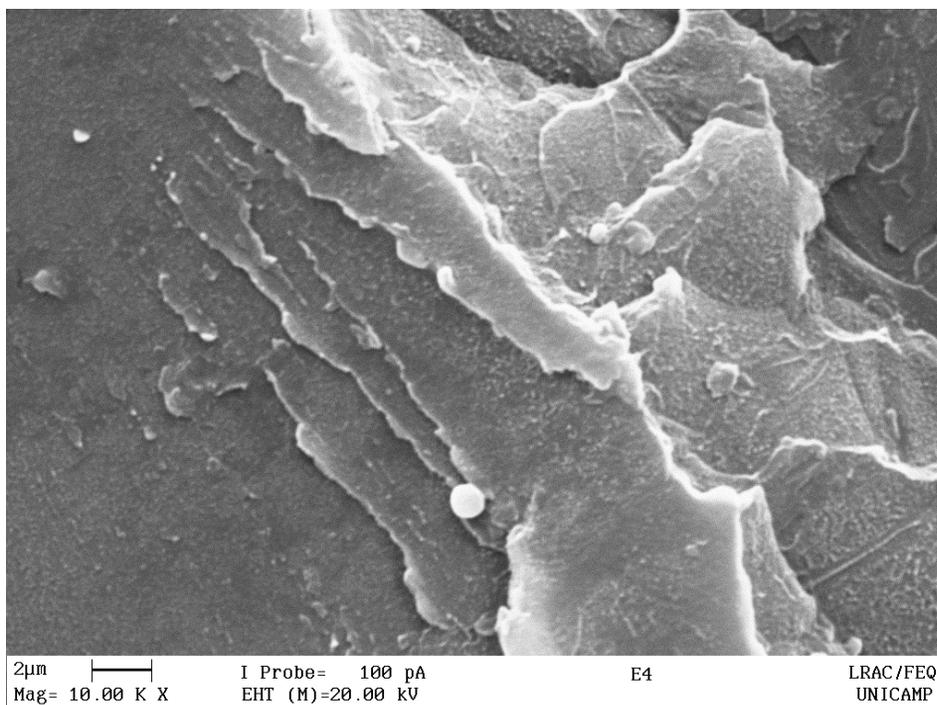
Quando comparamos a mecânica da fratura do PS puro com o nanocompósito de PS/ZnCr-P, é possível observar algumas diferenças. Neste nanocompósito, a região de microfissuramento foi menor do que a apresentada para o PS puro, bem como ao longo da fratura em sua região frágil, são observadas descontinuidades sugerindo a existência de outro ponto de fratura dúctil.

Assim a diferenciação observada na fratura do nanocompósito de PS/ZnCr-P, sugere que, além da maior estabilização das trincas obtidas pelas lamelas em escalas nanométricas, a descontinuidade na região da fratura frágil corroborou para o aumento na valor de solicitação suportada por este nanocompósito, comprovando os resultados obtidos para estes materiais.

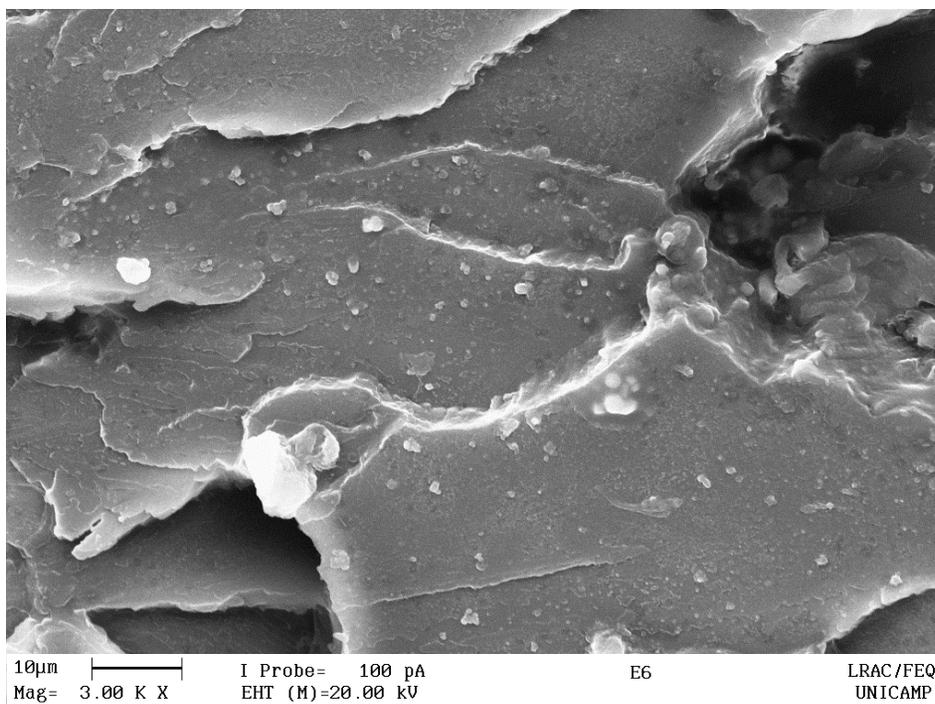
Através da alta resolução do MEV, é possível destacar a visualização das lamelas do HDLs nos nanocompósitos com maior porcentagem de reforço (2%). A Figura 5.61 apresenta as imagens de alta resolução do MEV.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.61: Imagens do MEV em alta resolução para a fratura dos nanocompósitos de (a) PS/ZnCr-L 2%, (b) PS/ZnCr-LP 2% e (c) PS/ZnCr-P 2%.

Como pode ser observado, as lamelas são características, com seus formatos de placas como partículas, como apresentado na seção 5.1.1. Estas lamelas não apresentam, em nenhum ponto das fraturas, alguma forma de aglomeração, confirmando assim os resultados obtidos pela DRX e MET, de que estes materiais apresentam uma ótima distribuição global do reforço com uma estrutura esfoliada/intercalada.

Assim, através da análise da fratura foi finalizada as técnicas utilizadas para caracterização do PS puro e dos nanocompósitos de PS/ZnCr modificados com laurato, laurato/palmitato e palmitato.

Estes novos nanocompósitos foram efetivamente sintetizados com todos os reforços e proporções definidas no trabalho. Apresentaram, de forma geral, ótima distribuição global em todas as composições com a morfologia do tipo esfoliada/intercalada, confirmada pelo MET.

Estes nanocompósitos não apresentaram valores de transições vítreas significativamente diferentes do encontrado para o PS puro, entretanto quando analisamos e comparamos suas estabilidades térmicas com o PS puro, estes materiais, apresentaram melhora.

Para o estudo de flamabilidade, os nanocompósitos apresentaram um leve aumento na taxa de queima, ou seja, estes materiais apresentam uma propagação da chama pouco maior que o PS puro.

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos sintetizados apresentaram em todas as composições e proporções melhora. Porém, para os nanocompósitos com ânions de laurato e laurato/palmitato, o sistema apresentou uma saturação com valores de reforços maiores que 1%. A mecânica da fratura dos nanocompósitos confirmam os resultados obtidos para propriedades mecânicas, onde o PS/ZnCr-P com 2% de reforço apresenta os melhores resultados e, como consequência, uma diferenciação em sua fratura.

Quando comparamos os ânions utilizados no reforço, podemos ressaltar que o palmitato apresentou melhores resultados em todas as técnicas de caracterizações utilizadas, comprovando que quanto maior for o espaçamento, bem como a razão de aspecto do HDL, melhores serão as propriedades obtidas.

Após a síntese dos nanocompósitos reforçados com HDLs realizados neste trabalho, é possível traçar um paralelo entre estes materiais. De acordo com os resultados obtidos torna-se evidente que a matriz de PS apresenta uma maior afinidade com os HDLs formados por ZnCr do que o com ZnAl. Os nanocompósitos com ZnCr apresentaram, em todos os casos, uma ótima distribuição global, com uma morfologia esfoliada/intercalada. Os nanocompósitos formados com ZnAl apresentaram, dependendo da composição ótima, adequada e pobre distribuição global e sua morfologia apresentou, em sua maioria, o tipo intercalada, porém também apresentou parte esfoliada, caracterizando-se como intercalada/esfoliada.

Nas caracterizações das propriedades térmicas, apesar da diferenciação na morfologia, os resultados foram muito similares entre si, tendo uma única diferenciação observada nas curvas de TGA, onde os nanocompósitos com ZnAl

apresentaram uma melhora mais pronunciada logo no início da curva, enquanto os nanocompósitos com ZnCr esta melhora foi obtida ao final da curva.

As propriedades mecânicas apresentaram diferenciação entre os nanocompósitos, para os com ZnAl foi observada um melhora nas propriedades com o aumento da proporção dos reforços, já para os com ZnCr este resultado foi observado só para o com ZnCr-P. Os resultados obtidos com os nanocompósitos ZnCr-L e ZnCr-LP apresentaram saturação do sistema. Todavia, os resultados obtidos para estes materiais, antes da saturação, são similares aos encontrados para os com maiores composições dos nanocompósitos formados com PS/ZnAl.

5.3 – Nanocompósitos de poli(estireno)/HSL

Realizadas as sínteses e as caracterizações, com sucesso, de todos os nanocompósitos de PS reforçados com HDLs, a próxima etapa deste trabalho foi sintetizar e caracterizar nanocompósitos de PS com outra classe de composto lamelar, o HSL.

O HSL utilizado como reforço, neste trabalho, foi o hidroxinitrato de zinco modificado com palmitato (ácido palmítico), NZP. Este nanocompósito de PS/NZP foi sintetizado com 0,5; 1; 2; 3; 4 e 5% em peso do reforço.

Após a síntese deste nanocompósito, a primeira técnica de caracterização utilizada foi a DRX. A técnica de DRX permite identificar a estrutura do material sintetizado, demonstrando se os nanocompósitos sintetizados possuem estrutura semelhante ao polímero puro, se existe algum tipo de estrutura cristalina do material de reforço, bem como a distribuição global do reforço na matriz polimérica.

Os difratogramas dos nanocompósitos sintetizados são apresentados na Figura 5.62.

O difratograma do PS puro, como anteriormente descrito, não apresenta nenhum pico característico na DRX, existem apenas dois pequenos halos em torno de 10 e 20° (2 θ) devido à sua natureza amorfa.

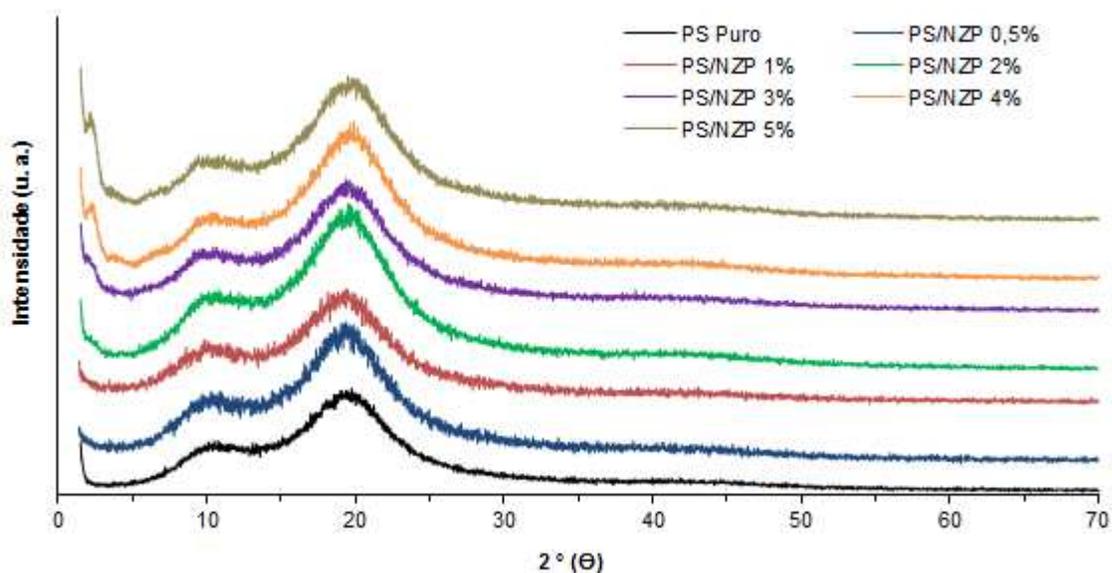


Figura 5.62: Difratoograma de raios x para os nanocompósitos de PS/NZP e PS puro.

Analisando os difratogramas dos nanocompósitos de PS/NZP (Figura 5.62), é possível concluir que todos os nanocompósitos sintetizados apresentaram, de uma forma geral, seus difratogramas muito semelhantes aos do PS puro, com dois pequenos halos em torno de 10 e 20° (2θ).

Os nanocompósitos de PS/NZP com 0,5, 1 e 2% de reforço possuem seus difratogramas idênticos ao do PS puro, não apresentando nenhum pico correspondente aos picos cristalinos do reforço, mesmo em baixos ângulos. Portanto, é possível sugerir que estes nanocompósitos apresentam uma ótima distribuição global do reforço na sua matriz polimérica.

O PS/NZP com 3%, de uma forma geral, apresentou seu difratograma muito semelhante ao do PS puro, todavia, no início do seu difratograma, é possível observar um leve desvio, sugerindo o início da formação de algum pico correspondente à estrutura cristalina do reforço. Porém, tal desvio ainda não caracteriza um pico e/ou alguma formação de longo alcance neste nanocompósito, podendo-se concluir que tal material apresenta forte indicio de uma distribuição global ótima/boa do reforço na matriz polimérica.

Os nanocompósitos de PS/NZP com 4 e 5%, como pode ser observado, também possuem, de uma forma geral seus difratogramas semelhantes aos do PS puro, porém, nestes casos, é nítida a existência de um pico no início de seus difratogramas (baixo ângulo), correspondente a uma organização do reforço na matriz polimérica, ou seja, o reforço apresenta ainda algum tipo de estrutura cristalina a qual é capturada pela DRX. Portanto, diferentemente das outras composições estes nanocompósitos apresentam indícios de possuir uma pobre distribuição global do reforço, pois existe alguma estrutura cristalina na matriz polimérica.

Assim, através da técnica de DRX ficou demonstrado que os nanocompósitos de PS/NZP foram efetivamente sintetizados. Os PS/NZP com 0,5; 1 e 2% apresentaram uma ótima distribuição global do reforço na matriz de PS. Com 3% de reforço, o nanocompósito apresentou um leve desvio no DRX, sugerindo um início de organização do reforço e, como consequência, uma distribuição global ótima/boa.

Os difratogramas dos nanocompósitos de PS/NZP com 4 e 5% de reforço, apresentaram picos muito claros e bem formados no início de seus difratogramas, evidenciando assim, que estes nanocompósitos apresentam fortes indícios de uma pobre distribuição global.

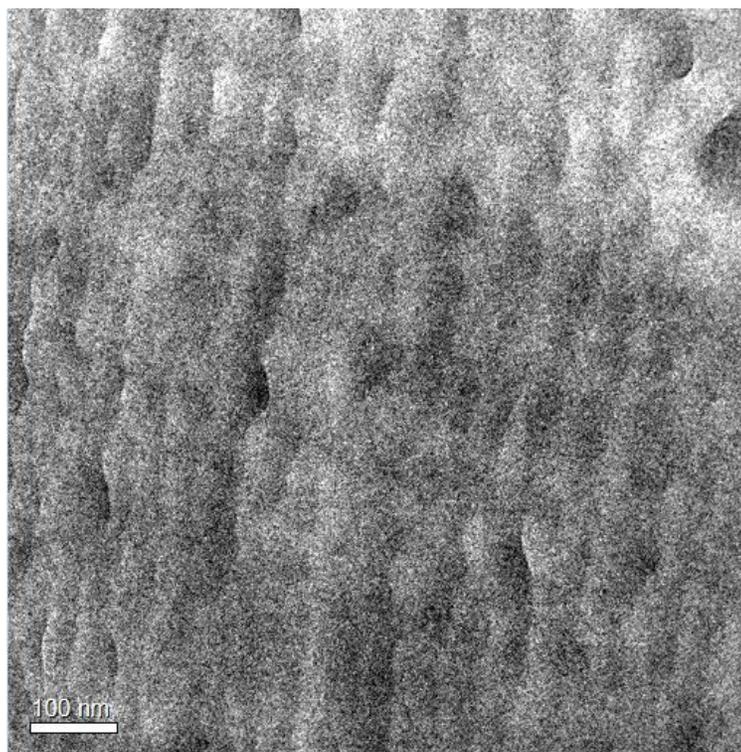
Para complementar as informações obtidas nas análises de DRX e definir quais estruturas e morfologias os nanocompósitos sintetizados possuem, estes foram caracterizados pelo MET.

As Figuras 5.63 e 5.64 apresentam as imagens de MET para o nanocompósito de PS/NZP 3% e PS/NZP 5%. Estes dois nanocompósitos foram selecionados, pois como descrito, para as análises de DRX, o com 3% é o limiar do início da formação do pico nos difratogramas e o com 5% é o de maior composição sintetizada com um pico em seu difratograma.

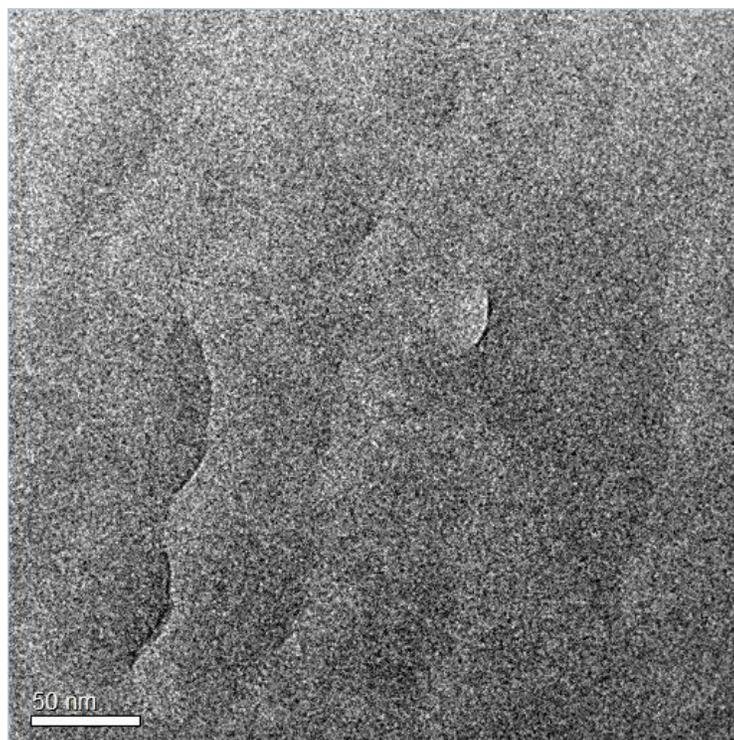
A imagem em baixa resolução para o PS/NZP 3% (Figura 5.63 (a)) demonstra que este nanocompósito possui uma ótima distribuição global do reforço na matriz polimérica. Portanto o leve desvio encontrado no DRX deste material não caracteriza alguma organização do reforço na matriz polimérica.

Para identificação da morfologia as imagens em alta resolução (Figura 5.63 (b, c e d)) apresentaram, as lamelas dos reforços esfoliadas na matriz do PS. Assim a morfologia destes nanocompósitos até 3% de reforços é caracterizada como esfoliada.

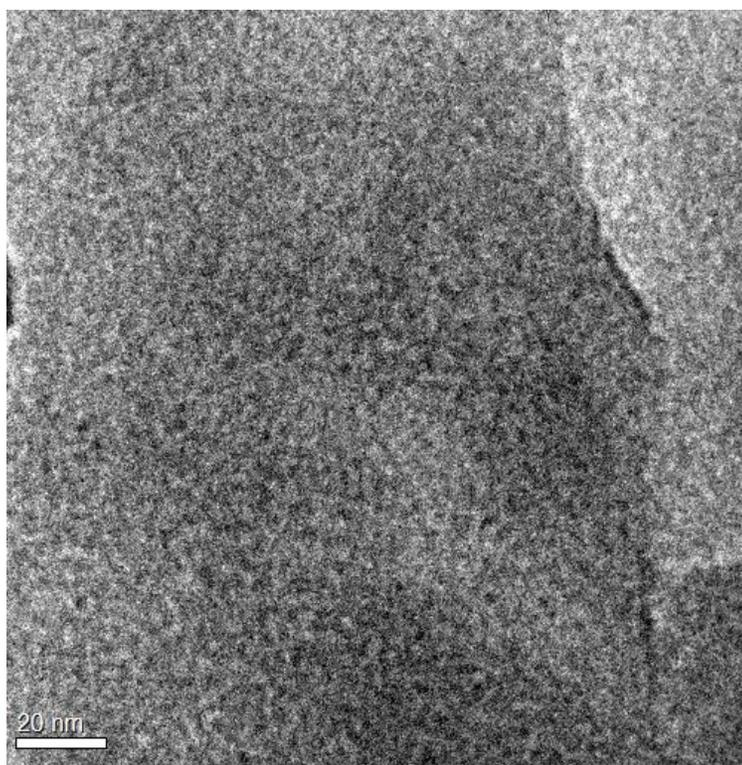
A Figura 5.64 apresenta as imagens do MET para o PS/NZP 5%, evidenciando o fato de que mesmo com seu difratograma apresentando um pico no seu início, a sua distribuição global é boa (Figura 5.64 (a)). A imagem em alta resolução demonstra que as lamelas deste nanocompósito estão, em sua maioria, na forma intercalada, porém, também é possível identificar lamelas esfoliadas, caracterizando a estrutura do PS/NZP 5% como intercalada/esfoliada.



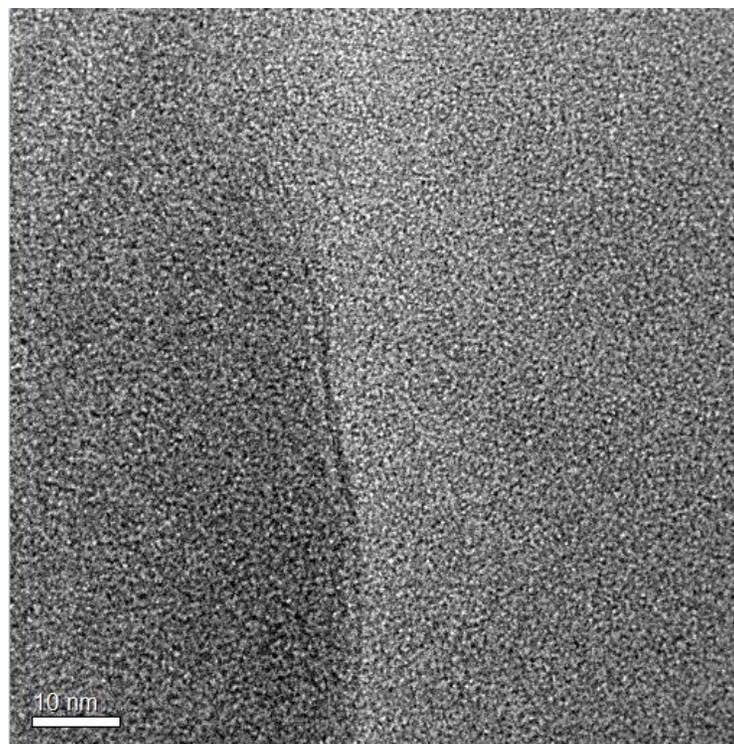
(a)



(b)

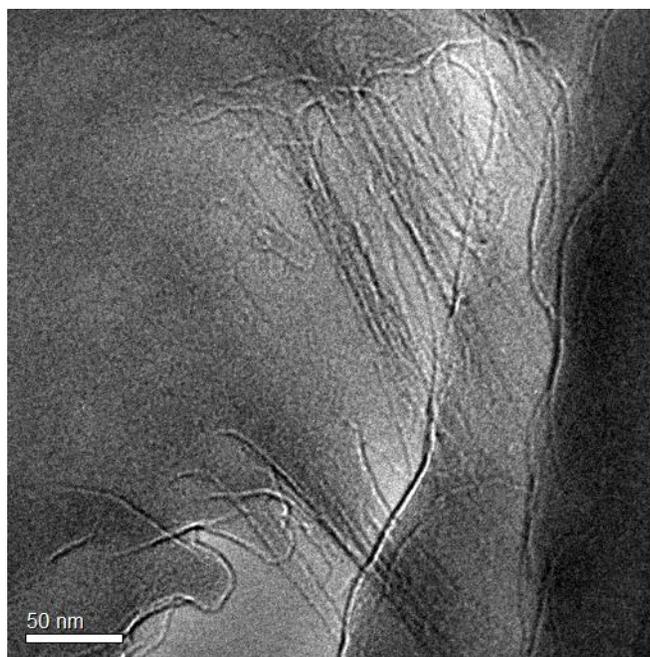


(c)

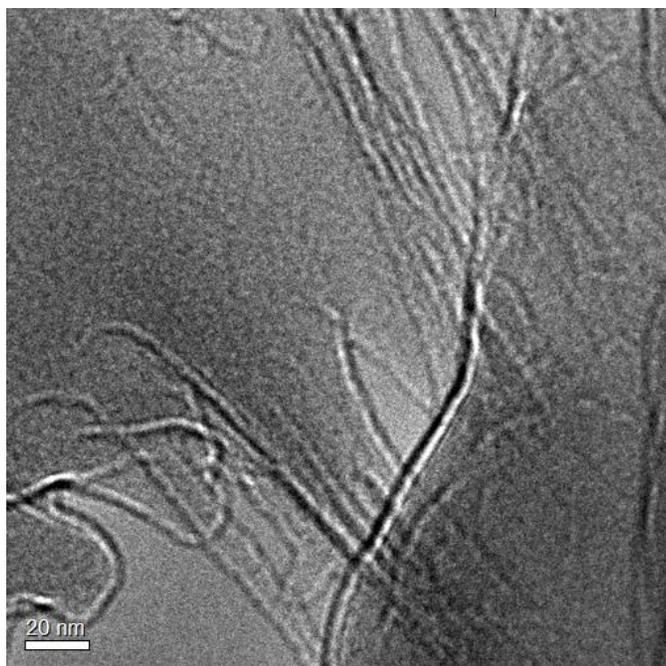


(d)

Figura 5.63: Imagens do MET para o nanocompósito de PS/NZP 3% em (a) baixa resolução e (b), (c), (d) em alta resolução.



(a)



(b)

Figura 5.64: Imagens do MET para o nanocompósito de PS/NZP 5% em (a) baixa resolução e (b) em alta resolução.

Assim, através da MET é possível concluir que este nanocompósito apresenta, com até 3% de reforço, uma ótima distribuição global do reforço na matriz polimérica, bem como suas lamelas estão na forma esfoliadas, caracterizando a morfologia destes nanocompósitos como esfoliada. Para os nanocompósitos com 4 e 5% de reforço uma boa distribuição global foi obtida, as lamelas estão em sua maior parte intercaladas, todavia lamelas esfoliadas também são encontradas, definindo a morfologia deste material como intercalada/esfoliada.

Realizadas a DRX e o MET, a próxima técnica de caracterização utilizada foi a FTIR, realizada com o principal objetivo de identificar os grupos funcionais existentes nos nanocompósitos e PS puro.

A Figura 5.65 apresenta os espectros para o PS puro e dos nanocompósitos de PS/NZP.

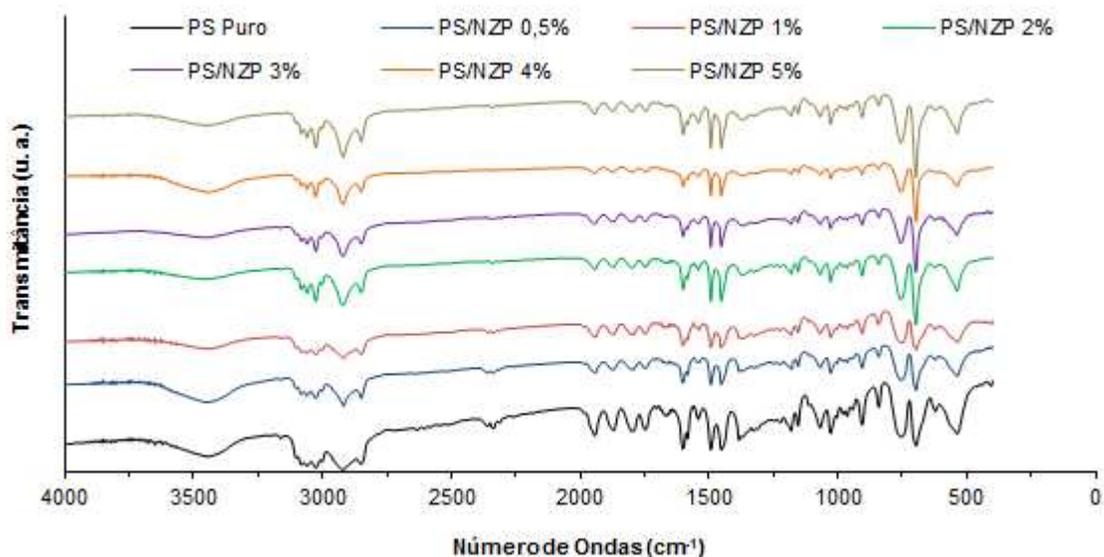


Figura 5.65: Espectros de infravermelho por transformada de Fourier para o PS puro e nanocompósitos de PS/NZP.

Analisando os espectros da FTIR dos nanocompósitos sintetizados e do PS puro, é possível concluir que em todas as composições sintetizadas os espectros dos nanocompósitos são idênticos aos do PS puro. Os espectros destes nanocompósitos (PS/NZP) são, também, idênticos aos obtidos para os nanocompósitos de PS/ZnAl ou PS/ZnCr modificado com laurato, laurato/palmitato e palmitato. Assim, a identificação e descrição das bandas encontradas podem ser observadas na Tabela 5.5.

Quando são comparados os espectros da FTIR do HSL, do PS puro com os dos nanocompósitos, é possível observar algumas informações importantes. Os nanocompósitos apresentam bandas bem características do PS puro que não estão presentes nos espectros do HSL como, por exemplo, na região de 3085 cm^{-1} , banda característica do grupo C – H e na região $2000 - 1690\text{ cm}^{-1}$, bandas características das ligações (combinações) encontradas no anel aromático.

No espectro da FTIR para o HSL, como em ~ 1549 e 1402 cm^{-1} , são encontradas bandas referentes às deformações axiais simétricas e assimétricas do grupo COO^- presente no ânion intercalado, tais bandas não são encontradas nos espectros dos nanocompósitos.

Assim, foi possível através da técnica de FTIR, identificar os grupos funcionais existentes no PS puro e nanocompósitos sintetizados.

Após a realização das técnicas de caracterizações morfológicas e estruturais dos nanocompósitos as seguintes técnicas utilizadas foram as de caracterizações térmicas.

A análise de DSC foi realizada neste trabalho com o objetivo de verificar a temperatura de transição vítrea dos novos nanocompósitos sintetizados, comparando-as com o PS puro. A Figura 5.66 apresenta as curvas da DSC obtidas para os materiais sintetizados.

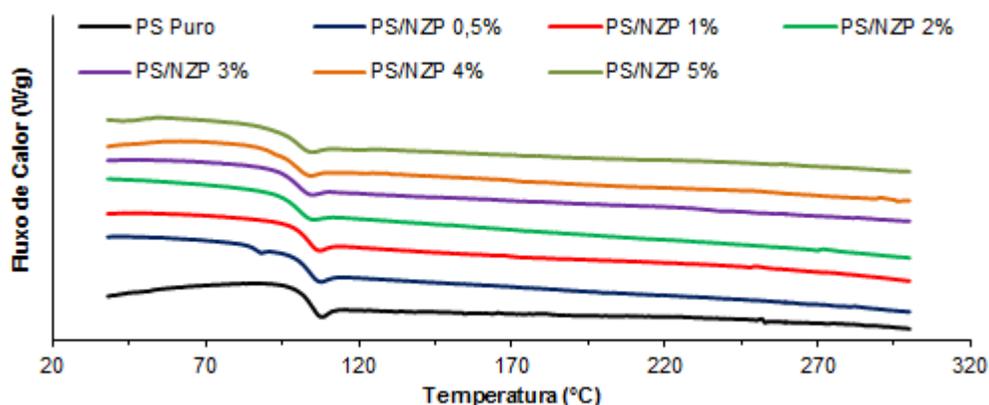


Figura 5.66: Curvas da calorimetria exploratória diferencial para o PS puro e nanocompósitos de PS e NZP.

Pode-se observar que as curvas de DSC para os nanocompósitos de PS/NZP, em todas as proporções sintetizadas, apresentaram o mesmo comportamento da curva do PS puro.

Calculando o valor da transição vítrea para estes materiais, foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 5.12.

Estes resultados demonstram que, apesar dos nanocompósitos apresentarem o mesmo padrão do PS puro, existe uma tendência de que, com o aumento da porcentagem de reforço utilizado, ocorra leve diminuição na temperatura da transição vítrea. Todavia, os valores encontrados para estas mudanças são muito baixos, com valores de diferença não superiores a 4°C.

Tabela 5.12: Valores de transição vítrea para o PS puro e nanocompósitos de PS e NZP.

Materiais	Transição vítrea (°C)
PS Puro	103
PS/NZP 0,5%	103
PS/NZP 1%	102
PS/NZP 2%	100
PS/NZP 3%	99
PS/NZP 4%	99
PS/NZP 5%	99

Assim, é possível concluir que para os valores de transição vítrea a morfologia encontrada nos nanocompósitos sintetizados não apresenta grande influência ou diferenciação entre elas.

Após a análise de DSC, a próxima técnica utilizada para caracterização do PS puro e dos nanocompósitos sintetizados foi a TGA, utilizada para verificar a estabilidade térmica destes nanocompósitos e comparar os resultados obtidos com o do PS puro.

A estabilidade térmica é uma propriedade muito importante em diversas aplicações dos materiais poliméricos. A Figura 5.67 apresenta as curvas para o PS puro e para os nanocompósitos de PS/NZP.

As curvas de TGA de todos os nanocompósitos, como pode ser observado, seguem o mesmo padrão do PS puro, com início da degradação (perda de massa) a uma temperatura acima de $\sim 315^{\circ}\text{C}$ e, a partir deste ponto, os nanocompósitos são degradados até valores de temperatura em torno de $\sim 395^{\circ}\text{C}$, temperatura em que quase a totalidade destes materiais foram consumidos.

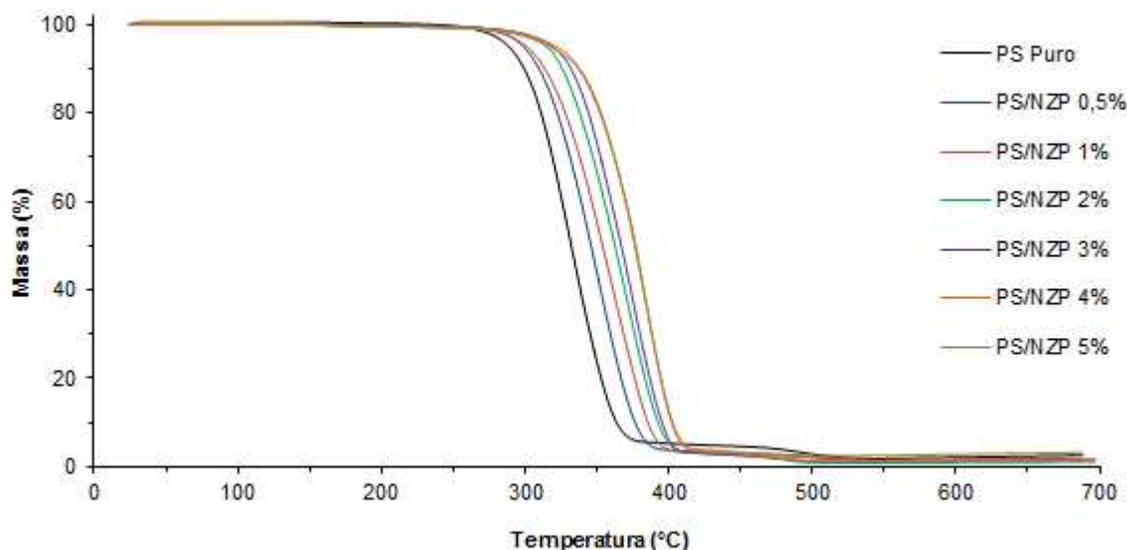


Figura 5.67: Curvas da TGA para o PS puro e nanocompósitos de PS/NZP.

É importante observar que, mesmo seguindo o padrão do PS puro, todas as curvas dos nanocompósitos sintetizados apresentaram uma degradação mais lenta quando comparadas com o PS puro, demonstrando que estes novos nanocompósitos apresentaram uma melhora em suas estabilidades térmicas.

A melhora na estabilidade térmica se deve, primordialmente, à interação que ocorre entre o polímero e o HSL. Nestes nanocompósitos existem partículas nanométricas criando uma grande área superficial de contato entre HSL e PS. Com estas grandes áreas de contato, a mobilidade das cadeias poliméricas torna-se mais difícil, acarretando, de forma geral, a degradação mais lenta apresentada pelos nanocompósitos^[52-55].

Para um estudo mais completo do comportamento térmico do PS puro e nanocompósitos, os valores de T_{ini} , T_{me} , e T_{fin} são apresentados na Tabela 5.13.

Comparando os resultados do PS puro com os do nanocompósito de PS/NZP, é possível observar que, em todas as composições sintetizadas, este novo nanocompósito apresentou uma ótima melhora na estabilidade térmica. Com 0,5% foi obtida uma melhora de 11, 14 e 14 °C nas temperaturas de T_{ini} , T_{me} , e T_{fin} ,

respectivamente. Para o nanocompósito com 1% foram obtidos os seguintes valores 15, 22 e 23 °C nas temperaturas de T_{ini} , T_{me} , e T_{fin} , respectivamente.

Para os nanocompósitos com 2 e 3% foram obtidos os seguintes valores 27, 31 e 30 °C, 33, 35 e 33 °C nas temperaturas de T_{ini} , T_{me} , e T_{fin} , respectivamente.

Tabela 5.13: Temperaturas para o PS puro e nanocompósitos de PS/NZP.

Materiais	Temperaturas (°C)		
	T_{ini}	T_{me}	T_{fin}
PS Puro	299	332	363
PS/NZP 0,5%	310	346	377
PS/NZP 1%	314	354	386
PS/NZP 2%	326	363	393
PS/NZP 3%	332	367	396
PS/NZP 4%	338	377	402
PS/NZP 5%	337	377	403

Para o nanocompósito com 4% de reforço foram obtidos resultados ainda melhores com 39, 45 e 39 °C nas temperaturas de T_{ini} , T_{me} , e T_{fin} , respectivamente.

O nanocompósito com 5% de reforço apresentou resultados muito próximos aos obtidos para o com 4%, sendo valores de 38, 45 e 40 °C nas temperaturas de T_{ini} , T_{me} , e T_{fin} respectivamente. Este fato ocorre, provavelmente, devido à estrutura (morfologia) obtida para este dois nanocompósitos. Como demonstrado através de (DRX e MET), para ambos foi obtida uma distribuição boa do reforço na matriz polimérica e uma morfologia intercalada/esfoliada, porém o nanocompósito com 4% ainda apresentou um considerável ganho quando comparado com o de 3%. O com 5% deve ter alcançado algum ponto de saturação do sistema polímero/reforço, fazendo assim com que seu resultado fosse igual ao obtido para o com 4%.

Assim, com os resultados obtidos nota-se a melhora obtida nas propriedades destes novos nanocompósitos de PS/NZP quando comparados com o PS puro.

Quando comparamos os resultados obtidos para o HSL com os do HDLs, é possível perceber que os nanocompósitos reforçados com HSL apresentaram melhores resultados de propriedades de estabilidade térmica. Esta melhora obtida para os nanocompósitos de PS/NZP é muito interessante, uma vez que nanocompósitos de PS com compostos lamelares (HDLs) apresentam ganhos em estabilidade térmica em média de 20 °C e os resultados obtidos neste trabalho chegaram a 45 °C^[52-55].

Após as caracterizações das propriedades térmicas destes materiais, a próxima técnica de caracterização utilizada neste trabalho foi o teste de flamabilidade. Neste ensaio o material é sujeito a condições extremas, sendo colocado em contato direto com a chama. A Figura 5.68 apresentam os resultados obtidos para o PS puro e nanocompósitos.

Os resultados apresentados nos gráficos demonstram que existe uma tendência de comportamento para estes nanocompósitos de PS/NZP, onde o aumento na porcentagem de reforço tende a aumentar a taxa de queima destes materiais (aumento da velocidade de queima).

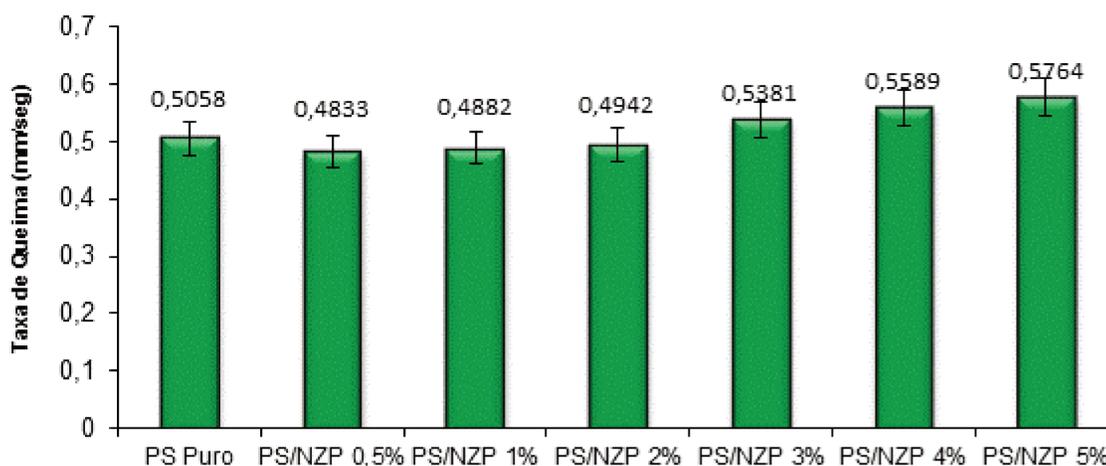


Figura 5.68: Resultado da taxa de queima para o ensaio de flamabilidade do PS puro e nanocompósitos de PS e NZP.

Avaliando os resultados obtidos para a taxa de queima dos nanocompósitos de PS/NZP, é possível identificar que estes materiais, como discutido anteriormente possuem uma tendência de aumentar o valor da taxa de queima, de acordo com o aumento na porcentagem de reforço. Todavia, com valores 0,5; 1 e 2% de reforços o aumento nas taxas são baixos e ambos apresentam estes valores inferiores ao do PS puro, já com 3; 4 e 5% o aumento na taxa é considerável e todos eles apresentam estes valor maior que o do PS puro.

Conclui-se que o valor de 2% de reforço é um limiar para este nanocompósito, pois a partir deste valor o material passa de uma propriedade de flamabilidade melhor do que o PS puro para uma pior.

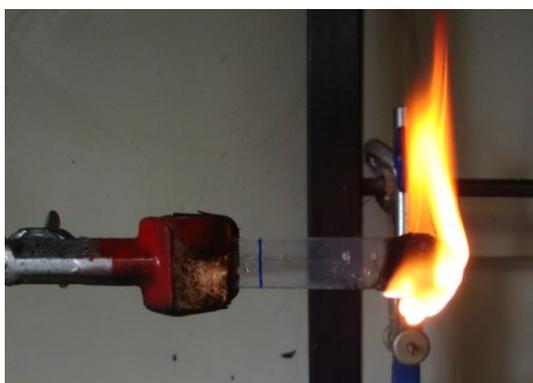
O PS puro tem como característica apresentar um gotejamento moderado e a emissão de um grande volume de fuligem.

Quando comparamos os resultados do PS puro com os nanocompósitos sintetizados, os com 0,5; 1 e 2% não apresentaram nenhuma diferença, gotejamento moderado e a emissão de muita fuligem durante a combustão. Os com 3, 4 e 5% de reforço apresentaram resultados diferentes aos encontrados para o PS puro, com menor gotejamento, bem como o início do gotejamento mais lento. A emissão de fumaça (fuligem) durante a combustão destes materiais também foram inferiores quando comparadas ao PS puro.

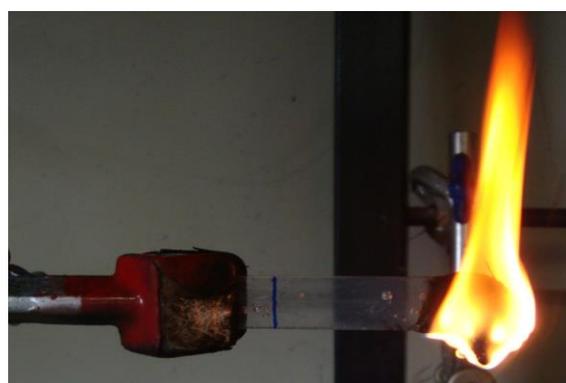
Comparando estes resultados entre os nanocompósitos que apresentaram melhora, os com 5% de reforço demonstram os melhores resultados, seguido do 4 e 3%. Assim, neste caso, quanto maior a porcentagem de reforço na composição dos nanocompósitos melhores resultados no gotejamento e emissão de fumaça.

A Figura 5.69 apresenta uma imagem da combustão destes dois materiais, PS puro e nanocompósito de PS/NZP com 5% de reforço, onde é possível visualizar a diferença.

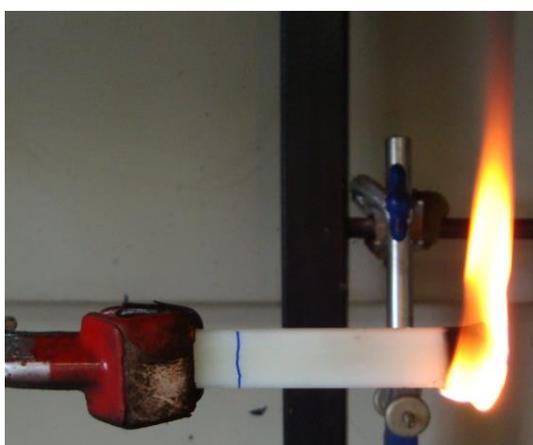
Realizadas as caracterizações térmicas e de queima dos nanocompósitos, a próxima propriedade medida e de grande importância foi a mecânica.



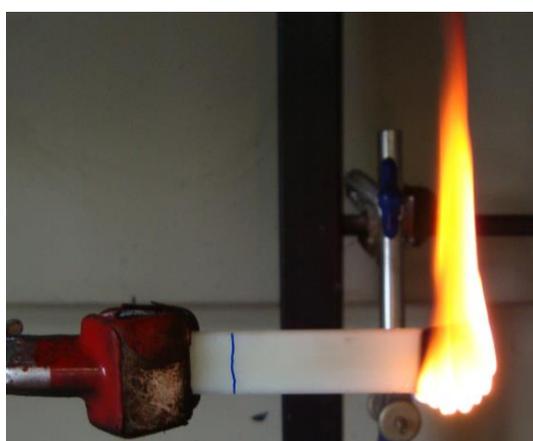
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.69: Imagens do ensaio de flamabilidade para o PS puro (a) e (b) e para o PS/NZP 5% (c) e (d).

A Figura 5.70 apresentam as curvas do ensaio de flexão para o PS puro e nanocompósitos. As Tabelas 5.14 e 5.15 mostram os valores encontrados para a tensão de flexão, deformação na quebra e módulo de flexão do PS puro e nanocompósitos de PS/NZP.

Atráves dos resultados obtidos, é possível concluir que todos os nanocompósitos sintetizados, em todas as composições, apresentaram ganho nas propriedades mecânicas quando comparados ao PS puro.

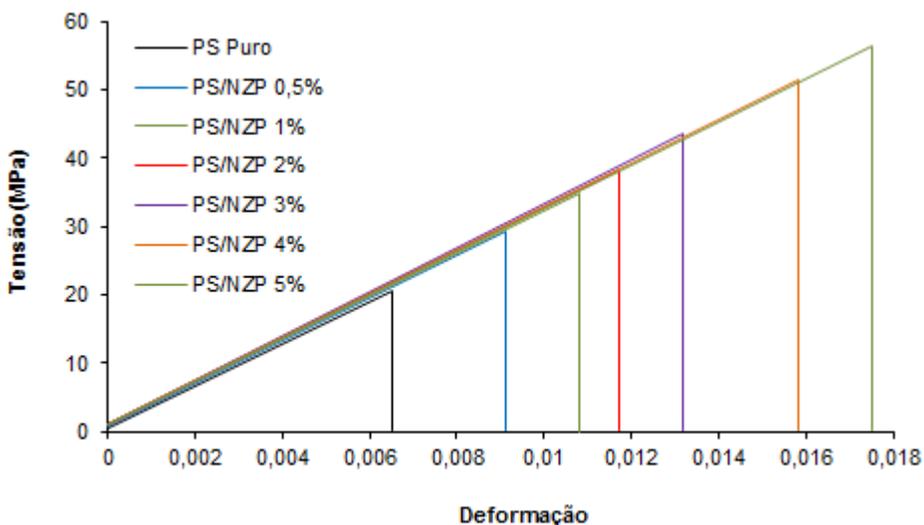


Figura 5.70: Curvas do ensaio de flexão para o PS puro e nanocompósitos de PS e NZP.

Para a tensão de flexão e deformação na quebra, é possível observar um padrão em todos os nanocompósitos, com o aumento da quantidade de HSL ocorre um aumento nos valores destas propriedades. Cabe ressaltar que este aumento ocorre de forma contínua até para os nanocompósitos com 4 e 5% de reforços, nestes nanocompósitos a morfologia passou de esfoliada para intercalda/esfoliada, porém como demonstram os resultados, tal alteração na morfologia não prejudicou a melhora nas propriedades mecânicas medidas.

Comparando o resultado obtido para tensão de flexão do PS puro com os do nanocompósitos de PS/NZP com 0,5; 1; 2; 3; 4 e 5% de reforço, foi possível identificar que estes materiais apresentaram em média uma melhora percentual de 42,05; 68,77; 85,93; 109,17; 149,95 e 174,10%, respectivamente.

Assim é possível observar que estes novos nanocompósitos apresentaram consideráveis ganhos quando comparados com o PS puro, onde o nanocompósito com melhor propriedade apresentou um ganho de 174%.

Os ganhos obtidos nestes novos nanocompósitos podem ser explicados pela grande área superficial de contato entre HSL e PS. Com maior área de contato, a mobilidade das cadeias poliméricas torna-se mais difícil, sendo que os HSL atuam

como barreira ao movimento destas cadeias, melhorando assim suas propriedades mecânicas^[136-138].

Tabela 5.14: Valores da tensão de flexão e deformação na quebra para o PS puro e nanocompósitos de PS e NZP.

Materiais	Tensão de flexão (MPa) (%)	Deformação na quebra (%)
PS Puro	20,62 ± 3,59	0,65 ± 1,51
PS/NZP 0,5%	29,29 ± 7,53	0,91 ± 7,93
PS/NZP 1%	34,80 ± 4,14	1,08 ± 3,33
PS/NZP 2%	38,34 ± 8,68	1,17 ± 9,22
PS/NZP 3%	43,13 ± 9,62	1,32 ± 9,33
PS/NZP 4%	51,54 ± 4,89	1,58 ± 5,88
PS/NZP 5%	56,52 ± 4,05	1,75 ± 4,97

A Tabela 5.15 apresenta os resultados do módulo de flexão dos materiais sintetizados. Apesar de a propriedade de tensão de flexão e deformação na quebra dos nanocompósitos apresentarem melhoras quando comparados com o PS puro, para o módulo de flexão a melhora não foi tão significativa.

Os ganhos obtidos para esta propriedades foram de 1; 1; 3; 3; 3 e 2 % para os nanocompósitos com 0,5; 1; 2; 3; 4 e 5% de reforço, respectivamente, quando comparados com o PS Puro.

Após a realização do ensaio de flexão, a próxima e última técnica de caracterização realizada no PS puro e novos nanocompósitos, foi o estudo ou análise da fratura.

Tabela 5.15: Valores do módulo de flexão para o PS puro e nanocompósitos de PS e NZP.

Materiais	Módulo de flexão (MPa) (%)	Razão (Módulo/Módulo PS)
PS Puro	3.186 ± 0,81	1,000
PS/NZP 0,5%	3.217 ± 1,48	1,010
PS/NZP 1%	3.232 ± 0,66	1,014
PS/NZP 2%	3.271 ± 1,58	1,027
PS/NZP 3%	3.283 ± 2,38	1,030
PS/NZP 4%	3.273 ± 2,64	1,027
PS/NZP 5%	3.248 ± 2,28	1,020

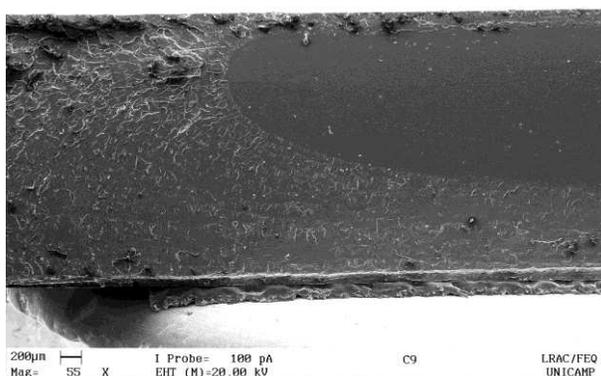
Através deste estudo, como já discutido, é possível confirmar e expandir o entendimento dos resultados obtidos para as propriedades mecânicas encontradas. A Figura 5.38 apresenta as imagens da fratura do PS puro observadas pelo MEV.

A fratura do PS puro, como já descrito, apresentou um tipo de fratura dúctil (microfissuramento) seguida de uma fratura frágil. Quando comparamos a fratura do PS puro com os dos nanocompósitos de PS e NZP algumas diferenças podem ser observadas. A Figura 5.71 apresenta a fratura destes nanocompósitos, em todas as composições sintetizadas.

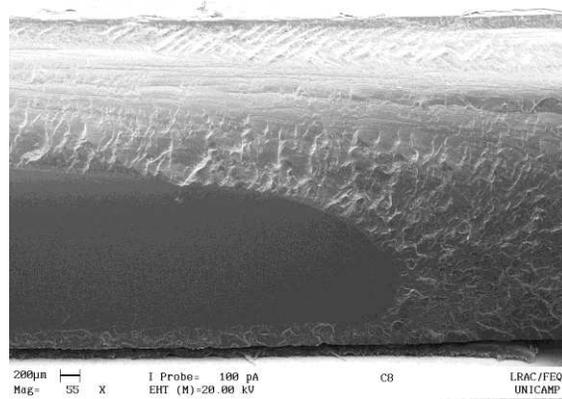
Comparando a fratura do PS puro com os dos nanocompósitos de PS e NZP, em todas as composições sintetizadas, são identificadas diferenças dependentes da porcentagem de reforço utilizado.

Os nanocompósitos com 0,5; 1 e 2% de reforço apresentaram, basicamente, o mesmo mecanismo de fratura encontrado para o PS puro, começando a fraturar pelo microfissuramento, passando a fratura frágil até o seu rompimento.

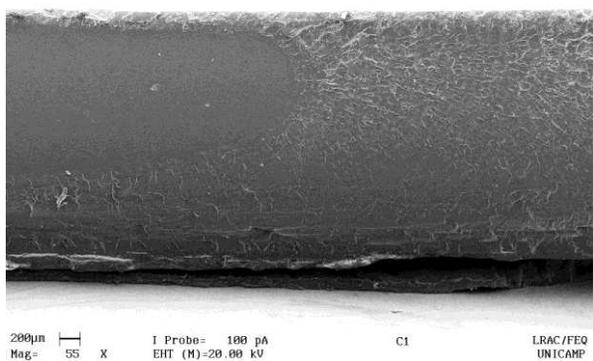
Assim, como estes materiais demonstram ter o mesmo mecanismo do PS puro e as propriedades mecânicas foram melhoradas, é possível sugerir que ocorreu alguma diferenciação na fase do microfissuramento.



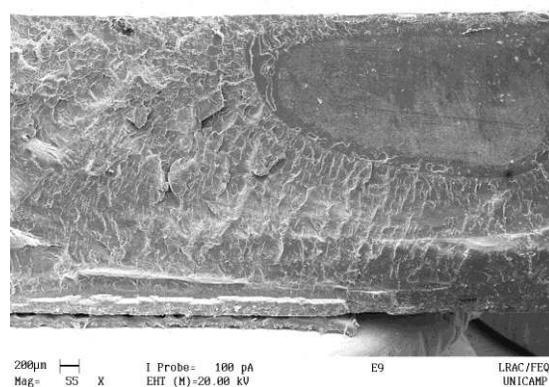
(a)



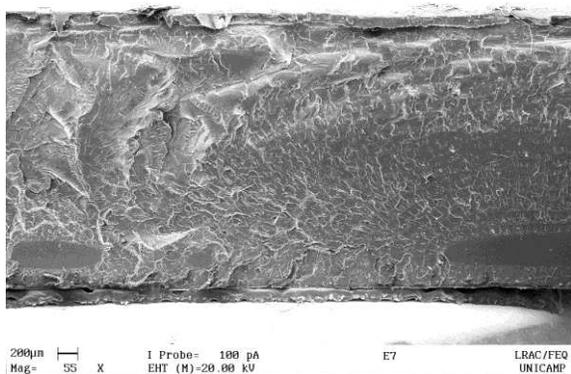
(b)



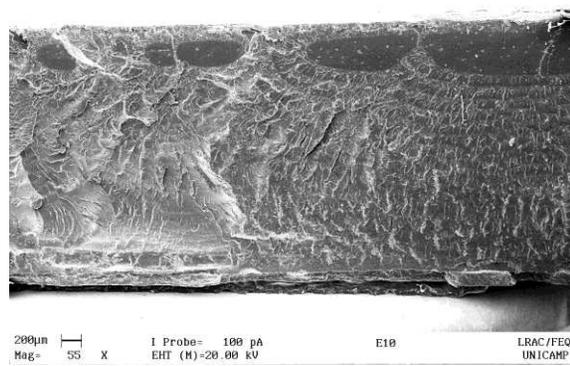
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 5.71: Imagens do MEV para a fratura dos nanocompósitos de PS/NZP, onde (a) é com 0,5%, (b) 1%, (c) 2%, (d) 3%, (e) 4% e (f) 5% de reforço.

Na fase do microfissuramento existe a estabilização das trincas, por meio das fibrilas do material polimérico, fazendo com que o material suporte uma determinada solicitação até que passe a fratura frágil e, conseqüentemente, seu rompimento. Nesta fase, provavelmente, os nanocompósitos estabilizaram com maior eficiência as pequenas trincas e, conseqüentemente, suportaram maiores solicitações que o PS puro.

Porém, os nanocompósitos com 3; 4 e 5% de reforço apresentaram uma diferenciação, quando comparados com PS puro e com os nanocompósitos até 2% de reforço.

Como pode ser observado, o nanocompósito com 3% apresentou uma diminuição na área do microfissuramento, enquanto os com 4 e 5% apresentam a formação de mais de uma área de microfissuramento, existindo áreas distintas de microfissuramento, com tamanho inferiores aos encontrados para o PS puro e nanocompósitos com menores quantidades de reforços.

Assim para o PS/NZP 3%, esta diferenciação observada na fratura indicou que a área de microfissuramento possui uma maior estabilização das trincas obtidas pelas lamelas em escalas nanométricas. Para o PS/NZP 4 e 5% a formação de diferentes pontos em microfissuramento possibilitou a estabilização mais homogênea em todo o corpo de prova, corroborando para um aumento na valor de solicitação suportada por estes nanocompósitos, como comprovam os resultados obtidos para estes materiais.

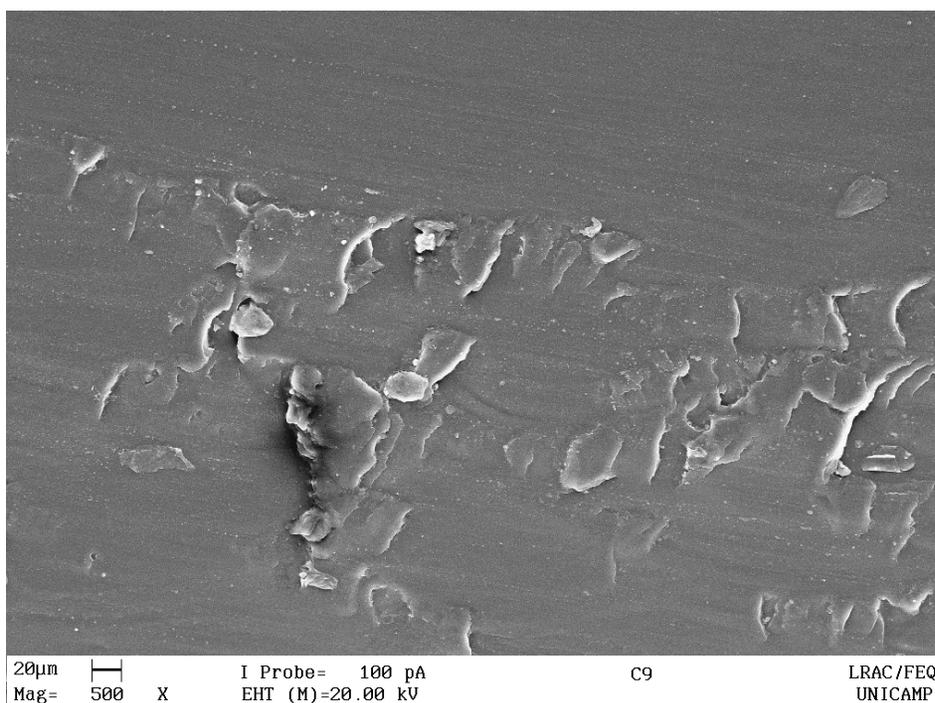
Nestes nanocompósitos foram observados nas fraturas, por alta resolução do MEV, a visualização das lamelas do HSL. Apresentadas na Figura 5.72.

Como pode ser observado, são bem características as lamelas com seus formatos hexagonais, como apresentado na seção 5.1.2. Estas lamelas, como comprovam os resultados obtidos pela DRX e MET, não apresentam em nenhum ponto das fraturas alguma forma de aglomeração para os nanocompósitos de PS/NZP com 0,5; 1; 2 e 3% de reforço. Já para os nanocompósitos com 4 e 5 % de reforço é clara a formação de aglomerados das lamelas, confirmando, também, os resultados obtidos na DRX e MET.

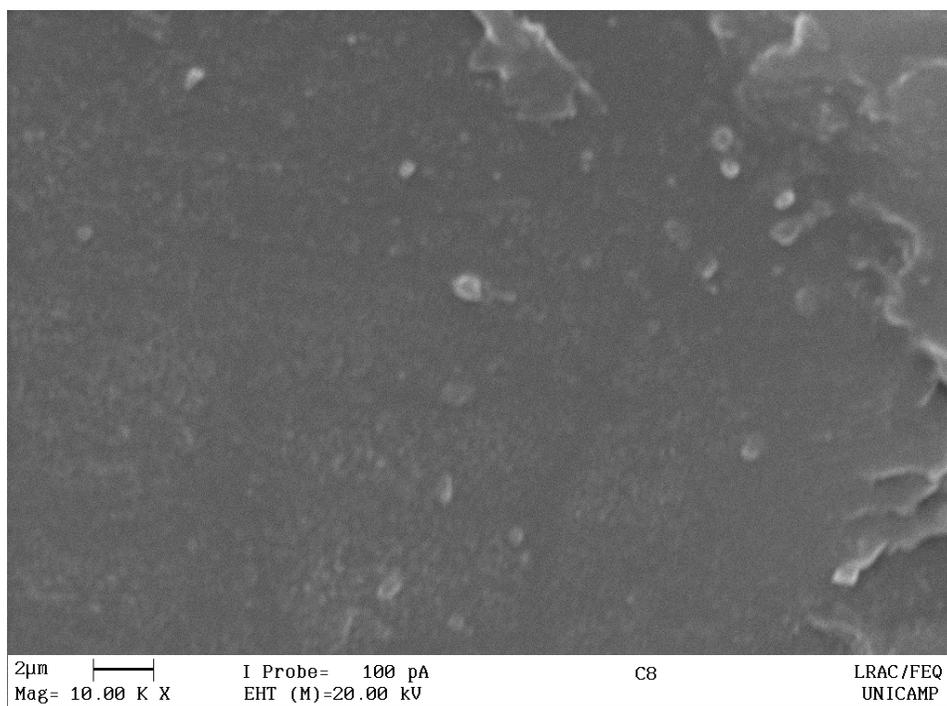
Assim os nanocompósitos com 0,5; 1; 2 e 3% de reforço apresentam uma ótima distribuição global, com uma morfologia esfoliada, enquanto os com 4 e 5% apresentam uma distribuição global relativamente boa, com uma morfologia intercalada/esfoliada.

Através da análise da fratura foram finalizadas as técnicas utilizadas para caracterizações do PS puro e nanocompósitos de PS/NZP.

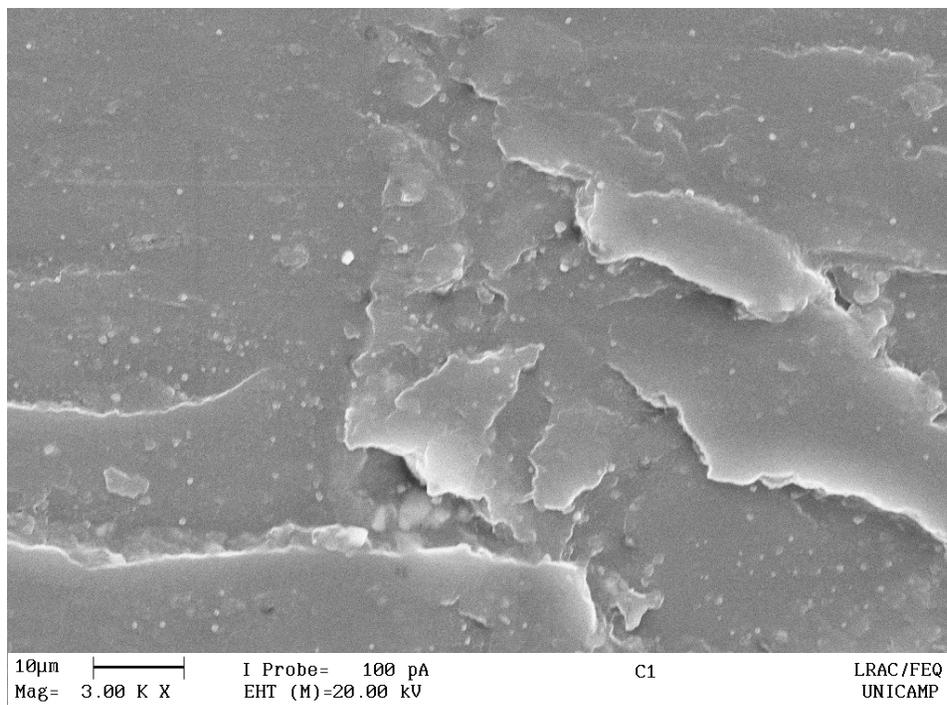
Estes novos nanocompósitos foram efetivamente sintetizados em todas as proporções definidas no trabalho. Alguns apresentaram uma ótima distribuição global, com 0,5; 1; 2 e 3% de reforço, e outros uma boa/adequada distribuição global, 4 e 5% de reforço. A morfologia apresentada por estes materiais variou de acordo com a proporção de reforço utilizado, até 3% de reforço a morfologia definida foi esfoliada, já com 4 e 5% foi intercalada/esfoliada.



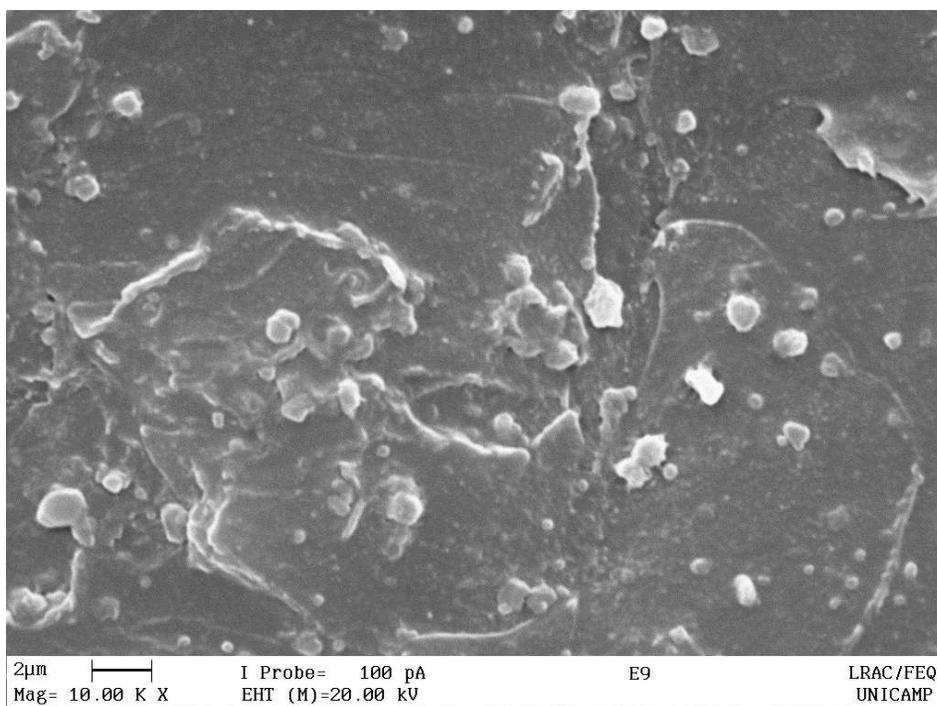
(a)



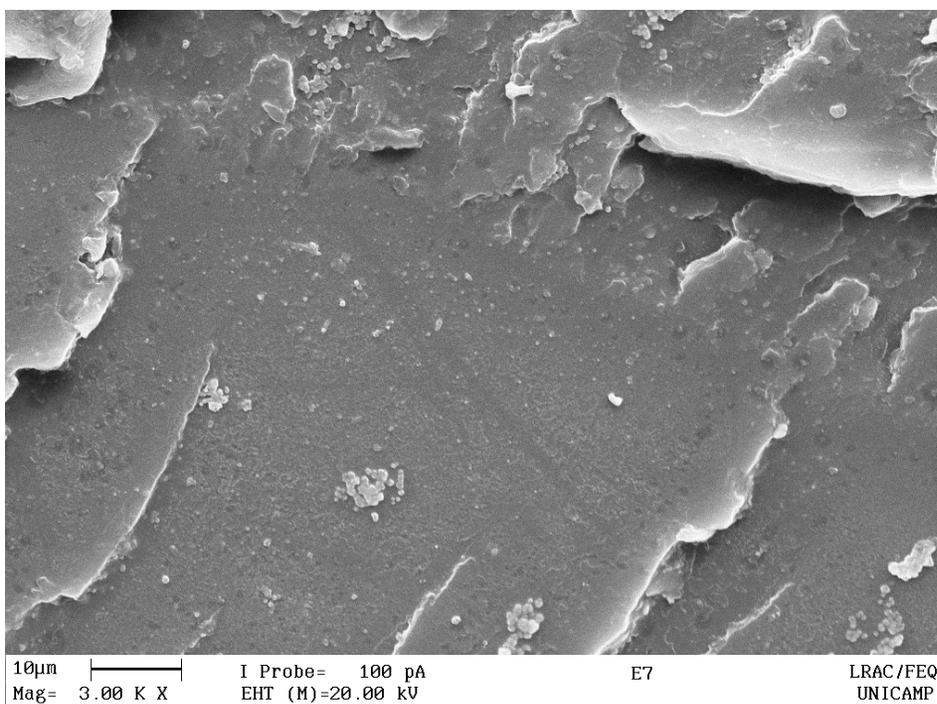
(b)



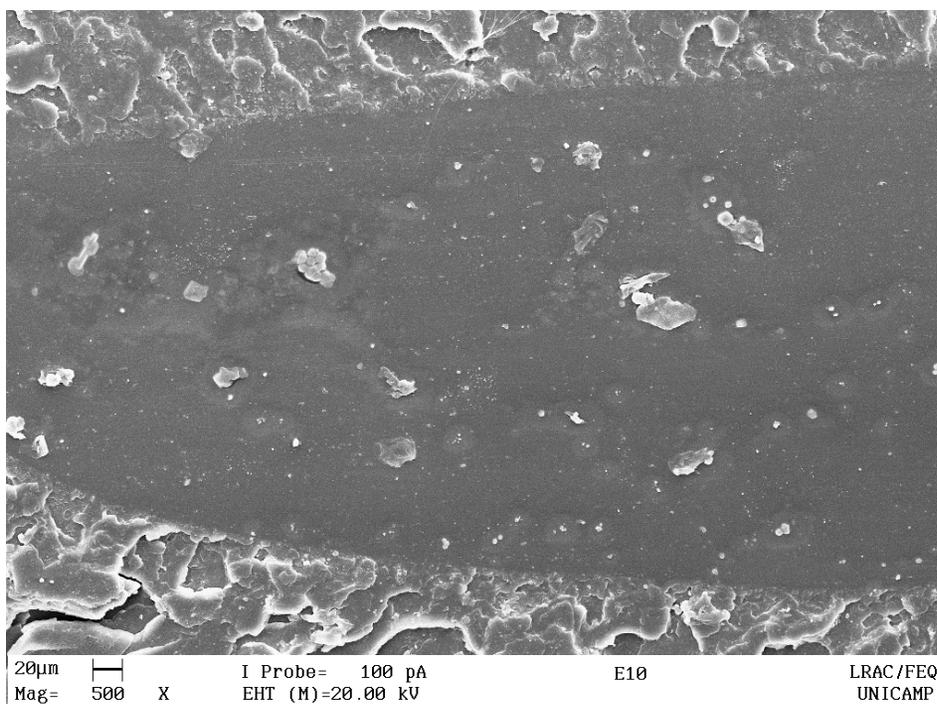
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 5.72: Imagens do MEV em alta resolução para a fratura dos nanocompósitos de (a) PS/NZP 0,5%, (b) PS/NZP 1%, (c) PS/NZP 2%, (d) PS/NZP 3%, (e) PS/NZP 4% e (f) PS/NZP 5%.

Estes nanocompósitos não apresentaram valores de transição vítrea consideravelmente diferentes do encontrado para o PS puro, entretanto quando analisamos e comparamos suas estabilidades térmicas com o PS puro, estes materiais, apresentaram consideráveis e significativos ganhos.

Para o estudo de flamabilidade, os nanocompósitos apresentaram diferenciação entre suas propriedades, apesar de que todos quando comparados com o PS puro, apresentaram pequenas diferenças. Identificou-se que os nanocompósitos com 0,5; 1 e 2% de reforço apresentaram uma melhora na propriedade de flamabilidade, e com 3; 4 e 5% apresentaram uma sutil piora nesta propriedade.

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos sintetizados apresentaram, em todas as composições e proporções, ganhos consideráveis, onde o

nanocompósito com melhor resultado, PS/NZP 5%, foi 174% melhor que o PS puro. A mecânica da fratura dos nanocompósitos confirmam os resultados obtidos para propriedades mecânicas, onde os nanocompósitos que apresentaram os melhores ganhos em propriedade também demonstraram uma diferenciação em suas fraturas.

Após a síntese dos nanocompósitos reforçados com HSL, foi possível traçar um paralelo entre este material e os sintetizados com o outro reforço, HDLs. De acordo com os resultados obtidos fica claro que a matriz de PS apresenta uma maior afinidade com o HSL do que com os dois tipos de HDLs sintetizados neste trabalho, ZnAl e ZnCr. Os nanocompósitos com HSL apresentaram em sua maioria, uma ótima distribuição global, com uma morfologia esfoliada. Apenas em maiores concentrações, 4 e 5%, a distribuição encontrada foi boa/adequada e a morfologia encontrada foi intercalada/esfoliada. Os nanocompósitos formados com HDLs não foram sintetizados com mais que 2% de reforços devido à impossibilidade da síntese (precipitação na polimerização) e os que apresentaram melhor morfologia foram esfoliada/intercalada.

Nas caracterizações das propriedades térmicas, apesar da diferenciação na morfologia, os resultados da transição vítrea foram bastante similares entre eles, enquanto que para a estabilidade térmica os resultados encontrados para os nanocompósitos com HSL foram muito melhores.

A propriedade de flamabilidade não apresentou significativa diferenciação em função dos diferentes reforços utilizados.

As propriedades mecânicas apresentaram uma grande diferenciação entre os nanocompósitos de HSL e HDLs, uma vez que os nanocompósitos formados com HSL apresentaram resultados muito melhores aos encontrados para os com HDLs.

6 – CONCLUSÕES

Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados, com sucesso, dois tipos de HDLs, formados pelos cátions de zinco-alumínio (ZnAl) e zinco-cromo (ZnCr). Estes HDLs foram sintetizados sem modificação, para comparar os resultados obtidos com os resultados dos HDLs modificados e validar o processo de síntese destes materiais.

Após a síntese dos HDLs sem modificação, foram realizadas, com sucesso, as sínteses destes HDLs, formados pelos cátions de zinco-alumínio (ZnAl) e zinco-cromo (ZnCr), modificados com ácido láurico (laurato), ácido palmítico (palmitato) e uma mistura (50/50%) destes dois ácidos (laurato/palmitato).

Com os resultados obtidos através das técnicas de caracterização, é possível concluir que, efetivamente, foram sintetizados os HDLs com os ânions interlamelares selecionados e morfologia adequada. Estes HDLs apresentam uma grande expansão nos seus espaços interlamelares, possibilitando a síntese *in situ* dos nanocompósitos poliméricos.

O HSL (hidroxinitrato de zinco) foi sintetizado e caracterizado com sucesso. Este HSL foi sintetizado sem modificação para posterior síntese do HSL modificado, bem como comparar os resultados e validar o processo de síntese deste material.

Após a síntese do HSL sem modificação, este material modificado com ácido palmítico (palmitato) foi sintetizado com sucesso.

Assim, realizadas todas as técnicas de caracterizações do HSL, foi possível concluir que este reforço foi efetivamente sintetizado e sua intercalação foi efetivamente realizada, transformando este material compatível com o monômero e possibilitando a síntese de nanocompósitos poliméricos *in situ*. A morfologia e estabilidade térmica deste material também se apresentaram adequadas.

Realizadas as sínteses dos reforços, foi realizada a síntese do PS puro para comparação dos resultados deste material com os nanocompósitos.

Sintetizado o PS puro, foram sintetizados os nanocompósitos de o PS/ZnAl-L e PS/ZnCr-L; PS/ZnAl-P e PS/ZnCr-P; PS/ZnAl-LP e PS/ZnCr-LP nas proporções de 0,5; 1 e 2% de HDLs.

Todos os nanocompósitos foram sintetizados, com sucesso, como comprovaram as análises de DRX, MET e FTIR e apresentaram, dependendo da composição utilizada, uma estrutura com ótima distribuição global do reforço na matriz polimérico, bem como com pobre distribuição global. Estes nanocompósitos também apresentaram, dependendo de suas composições, diferentes morfologias, sendo elas intercalada/esfoliada e esfoliada/intercalada.

Os nanocompósitos não apresentaram valores de transição vítrea consideravelmente diferentes do encontrado para o PS puro, entretanto quando analisamos e comparamos suas estabilidades térmicas com o PS puro, estes materiais, apresentaram interessantes ganhos.

Para o estudo de flamabilidade, os nanocompósitos apresentaram um leve aumento na taxa de queima, ou seja, estes materiais apresentam uma propagação da chama um pouco maior que o PS puro.

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos sintetizados apresentaram, em todas as composições e proporções, ganhos quando comparados com o PS puro.

Quando comparamos os ânions utilizados nos reforços, fica evidente que o palmitato apresentou melhores resultados em todas as técnicas de caracterizações utilizadas, comprovando assim que quanto maior for o espaçamento e a razão de aspecto conseguido no HDL melhor serão as propriedades obtidas.

De acordo com os resultados obtidos fica claro que a matriz de PS apresenta uma maior afinidade com os HDLs formados por ZnCr do que os com ZnAl. Os nanocompósitos com ZnCr apresentaram em todos os casos uma ótima dispersão global com uma morfologia esfoliada/intercalada, já os nanocompósitos formados com ZnAl apresentaram dependendo da composição ótima, adequada e pobre dispersão global e sua morfologia apresentou maior parte intercalada do que esfoliada, intercalada/esfoliada.

Nas caracterizações das propriedades térmicas, apesar da diferenciação na morfologia, os resultados foram muito similares entre si, a única diferenciação observada foram nas curvas de TGA, onde o nanocompósitos com ZnAl apresentaram uma melhora mais pronunciada logo no início da curva, enquanto para os nanocompósitos com ZnCr esta melhora é obtida no fim da curva.

As propriedades mecânicas apresentaram uma diferenciação entre os nanocompósitos, para os com ZnAl foi observada um melhora nas propriedades com o aumento da proporção dos reforços, já para os com ZnCr este resultado foi observado só para o com ZnCr-P, os com ZnCr-L e ZnCr-LP o sistema apresentou uma saturação. Todavia, os resultados obtidos para estes materiais antes da saturação são similares aos encontrados para os com maiores composições dos nanocompósitos formados com PS/ZnAl.

O novo nanocompósito de PS/NZP foi efetivamente sintetizado em todas as proporções definidas no trabalho. Alguns apresentaram uma ótima distribuição global, com 0,5; 1; 2 e 3% de reforço, e outros uma boa/adequada distribuição global, 4 e 5% de reforço. A morfologia que estes materiais apresentaram também variou de acordo com a proporção de reforço utilizada, até 3% de reforço a morfologia definida foi esfoliada, enquanto com 4 e 5% foi intercalada/esfoliada.

Estes nanocompósitos não apresentaram valores de transição vítrea consideravelmente diferentes do encontrado para o PS puro, entretanto quando analisamos e comparamos suas estabilidades térmicas com o PS puro, estes materiais apresentaram consideráveis e muito interessantes ganhos.

Para o estudo de flamabilidade, os nanocompósitos apresentaram diferenciação entre suas propriedades, apesar de todos apresentarem pequenas diferenças quando comparados com o PS puro, foi identificado que os nanocompósitos com 0,5; 1 e 2% de reforço apresentaram uma melhora na propriedade de flamabilidade, enquanto os com 3, 4 e 5% apresentaram uma leve piora nesta propriedade.

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos sintetizados apresentaram, em todas as composições e proporções, ganhos consideráveis onde o

nanocompósito com melhor resultado, PS/NZP 5%, foi 174% melhor que o PS puro. A mecânica da fratura dos nanocompósitos confirmou os resultados obtidos para as propriedades mecânicas, onde os nanocompósitos que apresentaram os melhores ganhos em propriedade também demonstraram uma diferenciação em suas fraturas.

Após a síntese de todos os nanocompósitos reforçados com HSL foi possível traçar um paralelo entre este material e os sintetizados com o outro reforço, HDLs. De acordo com os resultados obtidos fica claro que a matriz de PS apresenta uma maior afinidade com o HSL do que com os dois tipos de HDLs sintetizados neste trabalho, ZnAl e ZnCr. Os nanocompósitos com HSL apresentaram em sua maioria uma ótima distribuição global com uma morfologia esfoliada. Porém em maiores concentrações, 4 e 5%, a distribuição encontrada foi boa/adequada e a morfologia encontrada foi intercalada/esfoliada. Os nanocompósitos formados com HDLs não foram sintetizados com mais que 2% de reforços devido a impossibilidade da síntese (precipitação na polimerização) e os que apresentaram melhor morfologia foi esfoliada/intercalada.

Nas caracterizações das propriedades térmicas, apesar da diferenciação na morfologia, os resultados da transição vítrea foram muito similares entre si, enquanto para a estabilidade térmica os resultados encontrados para os nanocompósitos com HSL foram muito melhores.

A propriedade de flamabilidade não apresentou grande diferenciação em função dos diferentes tipos de reforços utilizados.

As propriedades mecânicas apresentaram uma grande diferenciação entre os nanocompósitos de HSL e HDLs, onde os nanocompósitos formados com HSL apresentaram resultados muito melhores aos encontrados para os com HDLs.

7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros, podem ser realizadas a síntese de outras matrizes poliméricas com os reforços utilizados neste trabalho. A síntese de outros tipos de HSLs e, conseqüentemente, a síntese de nanocompósitos com PS e estes HSLs. Realizar outros ensaios de caracterização nestes nanocompósitos sintetizados, tais como ensaios de permeabilidade a gases e água, testes de propriedades elétricas e magnéticas entre outros.

8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Reinhart, T. J. Introduction to Composites, in "Engineered Materials Handbook, vol.1 - Composites". Metals Park (EUA): ASM International, 1987, p.27-34.
- [2] Esteves, A. C. C., Timmons, A. B.; Trindade, T. *Quím. Nova*, v.27, p. 795-806, 2004.
- [3] Usuki, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T., Kamigaito, O. *J. Mater. Res.*, v.8, p. 1179-1184, 1993.
- [4] BBC Research – “Global markets for nanocomposites, nanoparticles, nanoclays and nanotubes”, Wellesley (2012). Disponível em: <http://www.bbcresearch.com>. Acesso em: Agosto de 2013.
- [5] Wypych, F., Satyanarayana, K. G. *J. Colloid Interface Sci.*, v.285, p. 532-543, 2005.
- [6] Liu, Z., Ma, R., Ebina, Y., Iyi, N., Takada, K., Sasaki, T. *Langmuir*, v.23, p. 861-867, 2007.
- [7] Liu, Z., Ma, R., Osada, M., Iyi, N., Ebina, Y., Takada, K., Sasaki, T. *J. Am. Chem. Soc.*, v.128, p. 4872-4880, 2006.
- [8] Crepaldi, E. L., Valim, J. B. *Quím. Nova*, v.21, p. 300-311, 1998.
- [9] Gillman, G. P., Noble, M. A., Raven, M. D. *Appl. Clay Sci.*, v.38, p. 179-186, 2007.
- [10] Arizaga, G. G. C., Satyanarayana, K. G., Wypych, F. *Solid State Ion.*, v.178, p. 1143-1162, 2007.
- [11] Marangoni, R. *Materiais multifuncionais obtidos a partir da intercalação de corantes aniônicos em hidróxidos duplos e hidroxissais lamelares e disperso em polímeros*. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2009. 193 p. Tese (Doutorado).

- [12] Zhu, L., Su, S., Hossenlopp, J. M. *Polym. Adv. Technol.*, v.23, p. 171-181, 2012.
- [13] Boshkov, N., Petrov, K., Vitkova, S., Raichevsky, G. *Surf. Coat. Technol.*, v.194, p. 276-282, 2005.
- [14] Demir, M. M., Memesa, M., Castignolles, P., Wegner, G. *Macromol. Rapid. Comm.*, v.27, p. 763-770, 2006.
- [15] Canevarolo Jr., S. V. *Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. São Paulo: Artliber Editora, 2006, 280p.
- [16] Brandrup, J., Immergut, E. H. *Polymer Handbook*. New York: John Wiley & Sons, 1989, 1172p.
- [17] Callister, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. São Paulo: LTC, 2002, 524p.
- [18] Mano, E. B., Mendes, L. C. *Introdução a Polímeros*. São Paulo: Edgard Blücher, 1999, 112p.
- [19] Nunes, L. R., Rodolfo Jr, Antonio., Ormanji, W. *Tecnologia do PVC*. São Paulo: ProEditores / Braskem, 2002, 447p.
- [20] Fernandes, F. A. N., Lona, L. M. F. *Introdução à modelagem de sistemas de polimerização*. Campinas, 2002, 120p.
- [21] Odian, G. *Principles of Polymerization*. New York: McGraw-Hill, 1991, 812p.
- [22] Kiparissides, C. *Chem. Eng. Sci.*, v. 51, p. 1637-1659, 1996.
- [23] Botan, R. *Síntese e caracterização de nanocompósitos de poliestireno – hidróxido duplo lamelar via polimerização in situ*, Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2010. 96 p. Dissertação (Mestrado).
- [24] Manasse, E. *Atti Soc. Toscana Sci. Nat.*, v.24, p. 92, 1915.

- [25] Feitknecht, W. *Helv. Chim. Acta*, v.21, p. 766-784, 1938.
- [26] Feitknecht, W., Gerber, M. *Helv. Chim. Acta*, v.25, p. 131-137, 1942.
- [27] Feitknecht, W. *Helv. Chim. Acta*, v.25, p. 555-569, 1942.
- [28] Allmann, R. *Acta Crystallogr Sect. B*, v.24, p.972-977, 1968.
- [29] Taylor, H. F. W. *Miner. Mag.*, v.37, p.338, 1969.
- [30] Khan, A. I., O'Hare, D. *J. Mater. Chem.*, v.12, p.3191-3198, 2002.
- [31] Tronto, J. *Síntese, caracterização e estudo das propriedades de hidróxidos duplos lamelares intercalados com polímeros condutores*, Riberão Preto: Universidade de São Paulo, 2006. 207 p. Tese (Doutorado).
- [32] Cavani, F., Trifirò, F., Vaccari, A. *Catal. Today*, v.11, p. 173, 1991.
- [33] Cunha, V. R. R., Ferreira, A. M. C., Constantino, V. R. L., Tronto, J., Valim, J. B. *Quím. Nova*, v.33, p. 159-171, 2010.
- [34] Brindley G. W., Kikkawa, S. *Am. Mineral*, v. 64, p. 836-843, 1979.
- [35] Brindley G. W., Kikkawa, S. *Clays Clay Miner.*, v. 28, p. 87-91, 1980.
- [36] Lal, M., Howe, A. T. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, v. 15, p. 737-738, 1980.
- [37] Kooli, F., Kosuge, K., Hibino, T., Tsunashima, A. *J. Mater. Sci.*, v. 28, p. 2769-2773, 1993.
- [38] Morpurgo, S., Jacono, M. L., Porta, P. *J. Mater. Chem.*, v. 4, p. 197-204, 1994.
- [39] Rives, V. *Layered Double Hydroxide: Present and Future*. New York: Nova Science Publisher, 2001, 503 p.
- [40] Reichle, W. T. *Solid State Ion.*, v. 22, p. 135-141, 1986.

- [41] Wang, L., Su, S., Chen, D., Wilkie, C. A. *Polym. Degrad. Stab.*, v. 94, p. 770-781, 2009.
- [42] Boehm, H. P., Steinle, J., Viewege, C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 16, p. 265-266, 1977.
- [43] Lopez, T., Bosch, P., Ramos, E., Gomez, R., Novaro, O., Acosta, D., Figueras, F. *Langmuir*, v. 12, p. 189-192, 1996.
- [44] Miyata, S. *Clays and Clay Minerals*, v. 31, p. 305-311, 1983.
- [45] Bish, D. L. *Bull. Minéral.*, v. 103, p. 170-175, 1980.
- [46] Reichle, W. T. *J. Catal.*, v. 94, p. 547-557, 1985.
- [47] Gusi, S., Trifiro, F., Vaccari, A., Delpiero, G. *J. Catal.*, v. 94, p. 120-127, 1985.
- [48] Smith, K. J., Anderson, R. B. *J. Catal.*, v. 85, p. 428-436, 1984.
- [49] dos Reis, M. J., Silvério, F., Tronto, J., Valim, J. B. *J. Phys. Chem. Solids.*, v. 65, p. 487-492, 2004.
- [50] Inacio, J., Taviot-Gueho, C., Forano, C., Besse, J. P. *Appl. Clay Sci.*, v. 18, p. 255-264, 2001.
- [51] Lazarides, N. K. *Water Air Soil Pollut.*, v. 146, p. 127-139, 2003.
- [52] Botan, R., Nogueira, T. R., Wypych, F., Lona, L. M. F. *Polímeros – Ciência e Tecnologia*, v. 21(1), p. 34-38, 2011.
- [53] Botan, R., Nogueira, T. R., Wypych, F., Lona, L. M. F. *Polym. Eng. Sci.*, v. 52, p. 1754-1760, 2012.
- [54] Nogueira, T. R., Botan, R., Wypych, F., Lona, L.M.F. *Composites: Part A*, v. 42, p. 1025-1030, 2011.

- [55] Nogueira, T. R., Botan, R., Wypych, F., Lona, L.M.F. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 124, p. 1764-1770, 2012.
- [56] Nyambo, C., Songtipya, P., Manias, E., Jimenez-Gascoc, M.M., Wilkie, C. A. *J. Mater. Chem.*, v. 18, p. 4827–4838, 2008.
- [57] Ding, P., Qu, B. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 291, p. 13–18, 2005.
- [58] Qiu, L., Chen, W., Qu, B. *Colloid Polymer Sci.*, v. 283, p. 1241–1245, 2005.
- [59] Itaya, K., Chang, H. C., Uchida, I. *Inorg. Chem.*, v.26, p. 624-626, 1987.
- [60] Raki, L., Beaudoin, J. J., Mitchell, L. *Cement Concr. Res.*, v. 34, p. 1717-1724, 2004.
- [61] Feitknecht, W. *Helv. Chim. Acta*, v.16, p. 427-454, 1933.
- [62] Louër, P. A., Louer, D., Grandjean, D. *Acta Cryst.*, v. B29, p. 1696-1703, 1973.
- [63] Arízaga, G. G. C. *Modificação química de superfícies de hidroxinitrato de zinco e hidróxidos duplos lamelares com ácidos mono e dicarboxílicos*, Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2008. 122 p. Tese (Doutorado).
- [64] Stählin, W., Oswald, H. R. *Acta Crystallogr.*, v. B26, p. 860-863, 1970.
- [65] Petrov, K., Lyubchova, A., Markov, L. *Polyhedron*, v. 8, p. 1061-1067, 1989.
- [66] Stählin, W., Oswald, H. R. *J. Solid State Chem.*, v. 3, p. 256-264, 1971.
- [67] Xue, M., Chitrakar, R., Sakane, K., Ooi, K., Kobayashi, S., Ohnishi, M. *J. Solid State Chem.*, v. 177, p. 1624-1630, 2004.
- [68] Louër, D., Rius, J., Benard-Rocherulle, P., Louer, M. *Powder Diffr.*, v. 16, p. 86-89, 2001.
- [69] Ghose, S. *Acta Crystallogr.*, v. 17, p. 1051-1057, 1964.

- [70] Marangoni, R., Bubniak, G. A., Cantão, M. P., Abbate, M., Schreiner, W. H., Wypych, F. *J. Colloid Interface Sci.* v. 240, p. 245-251, 2001.
- [71] Nishizawa, H., Yuasa, K. *J. Solid State Chem.*, v. 141, p. 229-234, 1998.
- [72] Cursino, A. C. T. *Compostos lamelares intercalados com ânions possuindo função de proteção solar*, Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2010. 88 p. Dissertação (Mestrado).
- [73] Poul, L., Jouini, N., Fiévet, F. *Chem. Mater.*, v. 12, p. 3123-3132, 2000.
- [74] Masciocchi, N., Corradi, E., Sironi, A., Moretti, G., Minelli, G., Porta, P. *J. Solid State Chem.*, v. 131, p. 252-262, 1997.
- [75] Tagaya, H., Sasaki, N., Morioka, H., Kadokawa, H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, v. 341, p. 413-418, 2000.
- [76] Kozai, N., Ohnuki, T., Komarneni, S. *J. Mater. Res.*, v. 17, p. 2993-2996, 2002.
- [77] Komarneni, S., Kozai, N., Roy, R. *J. Mater. Chem.*, v. 8, p. 1329-1331, 1998.
- [78] Sigoli, F. A., Davolos, M. R., Jafelicci, M. *J. Alloys Compd.*, v. 262, p. 292-295, 1997.
- [79] Boshkov, N., Petrov, K., Vitkova, S., Raichevsky, G. *Surf. Coat. Technol.*, v. 194, p. 276-282, 2005.
- [80] Ligier, V., Wery, M., Hihn, J. Y., Faucheu, J., Tachez, M. *Corros. Sci.*, v. 41, p. 1139-1164, 1999.
- [81] Cordeiro, C. S., Arizaga, G. G. C., Ramos, L. P., Wypych, F. *Catal. Commun.*, v. 9, p.2140-2143, 2008.
- [82] Santini, O., Moraes, A. R., Mosca, D. H., Souza, P. E. N., Oliveira, A. J. A., Marangoni, R., Wypych, F. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 289, p. 63-70, 2005.

- [83] Santini, O., Mosca, D. H., Schreiner, W. H., Marangoni, R., Guimarães, J. L., Wypych, F., Oliveira, A. J. A. *J. Phys., D, Appl. Phys.*, v. 36, p. 428-433, 2003.
- [84] Hornick, C., Rabu, P., Drillon, M. *Polyhedron*, v. 19, p.259-266, 2000.
- [85] Camino, G., Maffezzoli, A., Braglia, M., De Lazzaro, M., Zammarano, M. *Polym. Degrad. Stab.*, v. 74, p. 457-464, 2001.
- [86] Zhenzhong, L., Qu, B. *Polym. Degrad. Stab.*, v. 81, p.401-408, 2003.
- [87] Sain, M., Park, S. H., Suhara, F., Law, S. *Polym. Degrad. Stab.*, v. 83, p. 363-367, 2004.
- [88] Lu, H., Hu, Y., Yang, L., Wang, Z., Chen, Z., Fan, W. *Macromol. Mater. Eng.*, v. 289, p. 984-989, 2004.
- [89] Lu, H. D., Hu, Y. A., Yang, L., Chen, Z. W., Fan, W. C. *Mater. Res. Innov.*, v. 8, p. 163-167, 2004.
- [90] Kandare, E., Chigwada, G., Wang, D., Wilkie, C. A., Hossenlopp, J. M. *Polym. Degrad. Stab.*, v. 91, p. 1209-1218, 2006.
- [91] Mazumdar, S. K. *Composites Manufacturing: materials, product, and process engineering*. Florida: CRC Press, 2002, 395p.
- [92] Rezende, M. C., Botelho, E. C. *Polímeros – Ciência e Tecnologia*, v. 10(2), p. E4-E10, 2000.
- [93] Unitcha Ltd, Japão, Fujiwara, S., Sakamoto, T. Jpn. Pat. No. JP-A-51-109998, 1976.
- [94] Toyota Motor Co, Estados Unidos da America, Okada, A., Fukushima, Y., Kawasumi, M., Inagaki, S., Usuki, A., Sugiyami, S., Kurauchi, T., Kamigaito, O. U.S. Pat. No. 4739007, 1988.

- [95] McAdam, C. P., Hudson, N. E., Liggat, J. J., Pethrick, R. A. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 108, p. 2242-2251, 2008.
- [96] Fogg, D. E., Radzilowski, L. H., Dabbousi, B. O., Scrock, R. R., Thomas, E. L., Bawendi, M. G. *Macromol. Res.*, v. 30, p. 8433-8439, 1997.
- [97] Du, H., Cao, Y., Bai, Y., Zhang, P., Qian, X., Wang, D., Li, T., Tang, X. *J. Phys. Chem. B.*, v. 102, p. 2329-2332, 1998.
- [98] Morais, P. C., Azevedo, R. B., Rabelo, D., Lima, E. C. D. *Chem. Mater.*, v. 15, p. 2485-2487, 2003.
- [99] Klabunde, K. J. - "Nanoscale Materials in Chemistry", John Wiley & Sons, New York (2001).
- [100] Bershtein, V. A., Egorova, L. M., Yakushev, P. N., Pissis, P., Sysel, P., Brozova, L. *J. Polym. Sci, Part B: Polym. Phys.*, v. 40, p. 1056-1069, 2002.
- [101] Botelho, K. T. *Síntese de argilas organofílicas e sua incorporação em polimerização in situ para a obtenção de nanocompósitos antichamas de poliestireno*, Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2006. 68 p. Dissertação (Mestrado).
- [102] Paul, D. R., Robeson, L. M. *Polymer*, v. 49, p. 3187-3204, 2008.
- [103] Zammarano, M., Bellayer, S., Gilman, J. W., Francheschi, M., Beyer, F. L., Harris, R. H., Meriani, S. *Polymer*, v. 47, p. 652-662, 2006.
- [104] Peng, H., Tiju, W. C., Shen, L., Huang, S., He, C., Liu, T. *Compos. Sci. Technol.*, v. 69, p. 991-996, 2009.
- [105] Arizaga, G. G. C., Mangrich, A. S., Gardolinski, J. E. F. C., Wypych, F. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 320, p. 168-176, 2008.

- [106] Nhlapo, N., Motume, T., Landman, E., Verryn, S. M. C., Focke, W. W. *J. Mater. Sci.*, v. 43, p. 1033-1043, 2008.
- [107] Taviot-Guého, C., Feng, Y., Faour, A., Leroux, F. *Dalton Trans.*, v. 39, p. 5994-6005, 2010.
- [108] Newman, S. P., Jones, W. *J. Solid State Chem.*, v. 148, p. 26-40, 1999.
- [109] Arizaga, G. G. C., Mangrich, A. S., Wypych, F. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 320, p. 238-244, 2008.
- [110] Nyambo, C., Chen, D., Su, S., Wilkie, C. A. *Polym. Degrad. Stab.*, v. 94, p. 1298-1306, 2009.
- [111] Chiang, M. F., Wu, T. Z. *Compos. Sci. Technol.*, v. 70, p. 110-115, 2010.
- [112] Manzi-Nshuti, C., Chen, D., Su, S., Wilkie, C. A. *Polym. Degrad. Stab.*, v. 94, p. 1290-1297, 2009.
- [113] Matusinovic, Z., Lu, H., Wilkie, C. A. *Polym. Degrad. Stab.*, v. 97, p. 1563-1568, 2012.
- [114] Nogueira, T., Botan, R., Neto, J. C. M., Wypych, F., Lona, L. M. F. *Adv. Polym. Sci.* v. 32, p. E660-E674, 2012.
- [115] Miyata, S., Kumura, T. *Chem. Lett.*, v. 2, p. 843-848, 1973.
- [116] Moraes, S. B. *Polimerização em massa para síntese de nanocompósitos poliméricos usando hidroxissais lamelares (HSLs)*, Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2013. 105 p. Dissertação (Mestrado).
- [117] Benvenuti, E. V. – “Química Orgânica”, UFRGS, Porto Alegre (2003).
- [118] Canevarolo Jr., S. V. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. São Paulo: Artliber Editora, 2003, 448p.

- [119] Depège, C., El Metoui, F. Z., Forano, C., Roy, A., Dupuis, J., Besse, J. P. *Chem. Mater.*, v. 8, p. 952-960, 2006.
- [120] Puttaswamy, N. S., Kamath, P. V. *J. Mater. Chem.*, v. 7, p. 1941-1945, 1997.
- [121] Prévot, V., Forano, C., Besse, J. P. *Appl. Clay Sci.*, v. 18, p. 3-15, 2001.
- [122] Prévot, V., Casal, B., Ruiz-Hitzky, E. *J. Mater. Chem.*, v. 11, p. 552-560, 2001.
- [123] Carja, G., Nakamura, R., Aida, T., Niiyama, H. *Microporous and Mesoporous Mater.*, v. 47, p. 275-284, 2001.
- [124] Xu, Z. P., Braterman, P. *Appl. Clay Sci.*, v. 48, p. 235-242, 2010.
- [125] Xu, Z. P., Braterman, P., Yu, K., Xu, H., Wang, Y., Brinker, C. J. *Chem. Mater.*, v. 16, p. 2750-2756, 2004.
- [126] Kuehn, T., Poellmann, H. *Clays Clay Miner.*, v. 58, p. 596-605, 2010.
- [127] Iyi, N., Tamura, K., Yamada, H. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 340, p. 67-73, 2009.
- [128] Pavlidou, S., Papaspyrides, C. D. *Prog. Polym. Sci.*, v. 33, p. 1119-1198, 2008.
- [129] Patel, H. *B. Mater. Sci.*, v. 29, p. 133-145, 2006.
- [130] Hussain, F., Hojjati, M., Okamoto, M., Gorga, R. *J. Compos. Mater.*, v. 40, p. 17, 2006.
- [131] Roussel, H., Briois, V., Elkaim, E., de Roy, A., Besse, J. P. *J. Phys. Chem. B.*, v. 104, p. 5915-5923, 2000.
- [132] Lee, J. W., Choi, W. C., Kim, J. D. *Cryst. Eng. Comm.*, v. 12, p. 3249-3254, 2010.
- [133] Borja, D., Dutta, P. K., *J. Phys. Chem.*, v. 96, p. 5434-5444, 1992.

- [134] Marangoni, R., Ramos, L. P., Wypych, F. *Colloid Interface Sci.*, v. 330, p. 303-309, 2009.
- [135] Ayewah, D. O. O., Davis, D. C., Krishnamoorti, R., Lagoudas, D. C., Sue, H. J., Wilson, M. *Composites: Part A*, v. 41, p. 842-849, 2010.
- [136] Nayak, S. K., Mohanty, S. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 112, p. 778-787, 2009.
- [137] El-Bashir, S. M. *Polym. Bull.*, v. 70, p. 2035-2045, 2013.
- [138] Ayewah, D. O. O., Davis, D. C., Krishnamoorti, R., Lagoudas, D. C., Sue, H. J., Willson, M. *Composites: Part A*, v. 41, p. 842-849, 2010.
- [139] Grassi, V. G., Forte, M. M. C., Dal Pizzol, M. F. *Polímeros – Ciência e Tecnologia*, v. 11(3), p. 158-168, 2001.