



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

***Síntese e Caracterização de Nanocompósitos de
Poliestireno – Hidróxido Duplo Lamelar Via Polimerização
In Situ***

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Autor: Rodrigo Botan

Orientador: Liliane Maria Ferrareso Lona

Campinas – São Paulo

Fevereiro de 2010

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

B657s Botan, Rodrigo
 Síntese e caracterização de nanocompósitos de poliestireno – hidróxido duplo lamelar via polimerização in situ / Rodrigo Botan. --Campinas, SP: [s.n.], 2010.

 Orientador: Liliane Maria Ferrareso Lona .
 Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

 1. Nanocompósitos. 2. Hidróxido. 3. Polimerização in situ. 4. Poliestireno. I. Lona, Liliane Maria Ferrareso. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Synthesis and characterization of polystyrene – layered double hydroxide nanocomposites via in situ polymerization

Palavras-chave em Inglês: Nanocomposite, Hydroxide, In situ polymerization, Polystyrene

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Leila Peres, Paulo de Tarso Vieira e Rosa

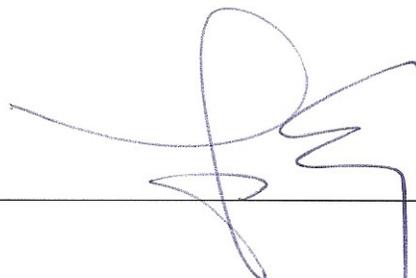
Data da defesa: 23/02/2010

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

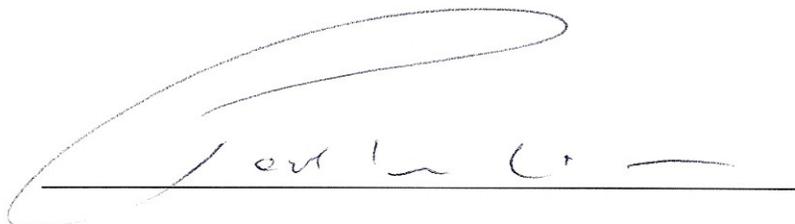
Dissertação de Mestrado defendida por Rodrigo Botan e aprovada em 23 de Fevereiro de 2010 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Profa. Dra. – Liliame Maria Ferrareso Lona.



Profa. Dra. Leila Peres.



Prof. Dr. Paulo de Tarso Vieira e Rosa.

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em
Engenharia Química.



Liliane Maria Ferrareso Lona.

Aos meus pais Pedro Renato e Elza, a
Sabrina, Ariane e Henriqueta.

AGRADECIMENTOS

À Liliane Lona, principalmente por aceitar me orientar neste trabalho, bem como pela dedicação, ajuda, generosidade e a grande confiança demonstrada ao longo deste trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro.

À Faculdade de Engenharia Química da Unicamp e a todos os funcionários e professores desta respeitada instituição.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pelo apoio ao projeto disponibilizando a sua infra-estrutura laboratorial para realização dos ensaios.

Ao professor Fernando Wypych e a Rafael Marangone pelos conhecimentos compartilhados.

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.

À Ariane, minha irmã, pelo carinho e companheirismo e a minha tia Henriqueta pela ajuda e paciência.

À Sabrina, minha grande companheira pelo amor, carinho, incentivo, ajuda e por suportar a distância nesse período.

Aos colegas de laboratório, em especial à Telma Regina pela ajuda, companheirismo, conhecimentos compartilhados e momentos de descontração.

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

“Experiência é o nome que
damos aos nossos próprios
erros”

(Oscar Wilde)

RESUMO

Ao longo da última década, nanocompósitos poliméricos vêm atraindo grande atenção da comunidade científica e industrial. Este fato se deve a notável melhora em inúmeras propriedades que estes novos materiais apresentam com uma pequena quantidade de nano-reforços. Algumas das propriedades melhoradas incluem resistência a permeação de gases e resistência a chama.

Neste trabalho foram sintetizados dois tipos de hidróxido duplo lamelar (HDL), tratados com dodecil sulfato de sódio (DS), com o objetivo de incorporá-los ao estireno e sintetizar *in situ* nanocompósitos de Poliestireno - Hidróxido Duplo Lamelar – Dodecil Sulfato de Sódio (PS-HDL/DS).

Os hidróxidos duplos lamelares tratados com dodecil sulfato de sódio (HDL/DS) foram sintetizados pelo método de co-precipitação e os nanocompósitos foram produzidos por polimerização em massa.

Estes hidróxidos duplos lamelares tratados com dodecil sulfato de sódio foram caracterizados por teste de inchamento Foster, difração de raios-X (DRX) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Os nanocompósitos foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de transmissão (MET), análise termogravimétrica (TGA) e teste de inflamabilidade.

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, verificou-se que os nanocompósitos sintetizados apresentaram uma ótima interação (esfoliação) polímero – hidróxido duplo lamelar.

Dentre as propriedades dos dois novos nanocompósitos sintetizados, a resistência à chama (anti-chama), apresentou um ganho significativo quando comparada com o polímero puro, fato que possibilita uma vasta gama de aplicação destes novos materiais em diversos campos da engenharia.

Palavras-Chave: Nanocompósito, Hidróxido duplo lamelar; Polimerização em massa; Polimerização *in situ*; Poliestireno.

ABSTRACT

Over the past decade, polymer nanocomposites have attracted considerable interests in both academia and industry. This fact has connection with notable improvement in several properties these new materials have demonstrated with a small amount of nano-reinforcements. Some superior properties of polymer nanocomposites include barrier resistance and flame retardancy.

The aim of this work was to synthesize two kinds of layered double hydroxide (LDH) modified with sodium dodecyl sulfate (SDS). Both layered double hydroxides (LDHs) were incorporated into styrene by bulk free radical polymerization in order to produce the nanocomposites polystyrene – layered double hydroxide – sodium dodecyl sulfate (PS – LDH/SDS).

The layered double hydroxides modified with sodium dodecyl sulfate (LDH/SDS) were prepared by co-precipitation method and the nanocomposites have been synthesized by bulk free radical polymerization.

These layered double hydroxides modified with sodium dodecyl sulfate were characterized by Foster swelling, X – rays diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and the nanocomposites were characterized by X – rays diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), transmission electron microscopy (TEM), thermogravimetric analysis (TGA) and flammability test.

These new materials formed in this work showed great interaction polymer – layered double hydroxide (exfoliation) as well as excellent improvements on their properties when compared with pure polymer. The property flame retardancy showed improvements in the two nanocomposites synthesized and in all ratios studied, this behavior induces application of these new materials in many fields of engineering.

Key words: Nanocomposite; Layered double hydroxide; Bulk polymerization; *In situ* polymerization; Polystyrene.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	1
2 – OBJETIVOS	5
2.1 OBJETIVO GERAL	5
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1 – ARGILAS: UMA INTRODUÇÃO	7
3.1.1 - HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDL'S)	8
3.1.1.1 – Introdução	8
3.1.1.2 – Nomenclatura, estrutura e composição química	8
3.1.1.3 – Métodos de síntese dos Hidróxidos Duplos Lamelares	14
3.1.1.4 – Propriedades e aplicações dos Hidróxidos Duplos Lamelares	17
3.2 – INTRODUÇÃO AOS POLÍMEROS	20
3.2.1 - INTRODUÇÃO	20
3.2.2 – MÉTODOS DE SÍNTESE POLIMÉRICA	22
3.2.3 – TIPOS, PROPRIEDADES E APLICAÇÃO DOS POLÍMEROS	25
3.3 – COMPÓSITOS	29
3.4 – NANOCOMPÓSITOS	32
3.4.1 - INTRODUÇÃO	32
3.4.2 – CARACTERÍSTICAS E MÉTODO DE SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS	32
3.4.3 – PROPRIEDADES E APLICAÇÕES PARA OS NANOCOMPÓSITOS	39
4 – MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1 – SÍNTESE DOS HDL'S	42
4.2 – SÍNTESE DO POLÍMERO E DOS NANOCOMPÓSITOS	43
4.3 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	46
4.3.1 – TESTE DE INCHAMENTO FOSTER	47
4.3.2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS – X	47
4.3.3 – ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	49
4.3.4 – MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE TRANSMISSÃO	49
4.3.5 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	50
4.3.6 – TESTE DE INFLAMABILIDADE	50
5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
5.1 – INCHAMENTO FOSTER	52
5.2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	55
5.3 – ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	66
5.4 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	73
5.5 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	78
5.6 – TESTE DE INFLAMABILIDADE	81

	xi
<u>6 – CONCLUSÕES</u>	<u>87</u>
<u>7 – SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS</u>	<u>89</u>
<u>8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	<u>90</u>

Lista de Figuras

Figura 3.1: Estrutura esquemática da brucita $Mg(OH)_2$ ^[18]	9
Figura 3.2: Estrutura esquemática tridimensional dos HDL's ^[18]	11
Figura 3.3: Tipos de arquiteturas moleculares nos polímeros, a – Cadeias lineares; b – Cadeias ramificadas; c – Cadeias cruzadas.	21
Figura 3.4: Rotas de produção de vários polímeros ^[47]	26
Figura 3.5: Estrutura de um mero do poliestireno.	28
Figura 3.6: Materiais compósitos utilizados na produção de jatos militares e em suas turbinas ^[53]	31
Figura 3.7: Agentes utilizados na modificação de superfície para compatibilização polímero – reforço.	35
Figura 3.8: Estratégia de síntese de nanocompósitos ^[2]	36
Figura 3.9: Tipos de estruturas existentes nos nanocompósitos formados por polímero e argila ^[61]	38
Figura 3.10: Representação esquemática do mecanismo de combustão para nanocompósitos de polímero – argila ^[40]	41
Figura 4.1: Esquema experimental para produção de HDL por co-precipitação em pH constante ^[12]	43
Figura 4.2: Imagem das linhas de vácuo utilizadas neste trabalho.	46
Figura 4.3: Difração de raios-x ^[43]	48
Figura 4.4: Ensaio de inflamabilidade.	51
Figura 5.1: Teste de inchamento Foster.....	52
Figura 5.2: Teste de inchamento Foster, imagem (a) ilustra o teste no HDL - $Zn_{0,66}Al_{0,33}(OH)_2(DS)_{0,33}$ e imagem (b) ilustra HDL - $Mg_{0,66}Al_{0,33}(OH)_2(DS)_{0,33}$	53

Figura 5.3: Representação esquemática do mecanismo modificação/polimerização dos nanocompósitos.	54
Figura 5.4: Difratomogramas para os dois tipos de HDL's sintetizados, (a) $Zn_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$ e (b) $Mg_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$	56
Figura 5.5: Difrátograma para PS puro sintetizado.	58
Figura 5.6: Difratomogramas para o nanocompósito formado por PS - $Zn_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$, (a) corresponde ao nanocompósito com 0,5% de $Zn_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$; (b) 1% de $Zn_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$; (c) 3% de $Zn_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$ e (d) 5 % de $Zn_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$	59
Figura 5.7: Difratomogramas para o nanocompósito formado por PS - $Mg_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$, (a) corresponde ao nanocompósito com 0,5% de HDL/DS (b) 1% de HDL/DS; (c) 3% de HDL/DS e (d) 5 % de HDL/DS.	60
Figura 5.8: Sobreposição dos difratogramas para o PS puro e nanocompósitos formados por PS - $Zn_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$	62
Figura 5.9: Sobreposição dos difratogramas para o PS puro e nanocompósitos formados por PS - $Mg_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$	62
Figura 5.10: Sobreposição dos difratogramas para o HDL ($Zn_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$); PS puro e nanocompósitos formados por PS - $Zn_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$	63
Figura 5.11: Sobreposição dos difratogramas para o HDL ($Mg_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$); PS puro e nanocompósitos formados por PS - $Mg_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$	63
Figura 5.12: Difratomogramas do HDL ($Zn_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$); PS puro e nanocompósitos formados por PS - $Zn_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$	64

Figura 5.13: Difractogramas do HDL ($Mg_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$); PS puro e nanocompósitos formados por PS - $Mg_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$	65
Figura 5.14: Espectros de FTIR para os dois tipos de HDL's sintetizados, (a) $Zn_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$ e (b) $Mg_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$	67
Figura 5.15: Espectro de FTIR para o poliestireno puro.....	68
Figura 5.16: Espectros de FTIR para o nanocompósito de PS - $Zn_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$	69
Figura 5.17: Espectros de FTIR para o nanocompósito de PS - $Mg_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$	70
Figura 5.18: Espectros de FTIR dos nanocompósitos de PS - $Zn_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$, PS puro e HDL.....	71
Figura 5.19: Espectros de FTIR dos nanocompósitos de PS - $Mg_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$, PS puro e HDL.....	72
Figura 5.20: Imagens da análise de MET para o nanocompósito de PS - $Zn_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$ - 5%. Imagem (a) em baixa resolução e (b) em alta resolução.	74
Figura 5.21: Imagens da análise de MET para o nanocompósito de PS - $Mg_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$ - 5%. Imagem (a) em baixa resolução, (b) e (c) em alta resolução.....	77
Figura 5.22: Gráfico do ensaio de TGA para o poliestireno puro.....	78
Figura 5.23: Gráfico do ensaio de TGA para o poliestireno puro e todos os nanocompósitos de PS – ZnAl/DS.....	79
Figura 5.24: Gráfico do ensaio de TGA para o poliestireno puro e todos os nanocompósitos de PS – MgAl/DS.....	80

Figura 5.25: Teste de inflamabilidade para PS puro e nanocompósitos de PS – ZnAl/DS.....	82
Figura 5.26: Teste de inflamabilidade para PS puro e nanocompósitos de PS – MgAl/DS.	83
Figura 5.27: Teste de inflamabilidade, (a) imagem do teste para o PS puro e (b) imagem do teste para PS – MgAl/DS 5%.....	85

Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Combinação de cátions bivalentes e trivalentes para produção de HDL's	13
Tabela 3.2: Tipos de ânions já intercalados em HDL's	13
Tabela 3.3: Aplicações dos HDL's atualmente	19
Tabela 3.4: Principais polímeros e datas de sua primeira síntese	27
Tabela 3.5: Polímeros e suas principais aplicações.....	29
Tabela 5.1: Distâncias basais das fases HDL/DS obtidos na Figura 5.4, o Δd em relação à brucita (4,8Å).....	57
Tabela 5.2: Diferença do grau de queima dos nanocompósitos em relação ao PS puro, diferença em %.....	84

Nomenclaturas

ABS: Poliacrilonitrila – Butadieno - Estireno.

DRX: Difração de raios-X.

DS: Dodecil sulfato de sódio.

FTIR: Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.

HDL: Hidróxido Duplo Lamelar.

HDL/DS: Hidróxido Duplo Lamelar/ Dodecil sulfato de Sódio.

MET: Microscopia eletrônica de transmissão.

PC: Policarbonato.

PE: Polietileno.

PET: Polietileno Tereftalato.

PMMA: Polimetilmetacrilato.

PP: Polipropileno.

PS: Poliestireno.

PTFE: Politetrafluor Etileno.

PU: Poliuretano.

PVC: Policloreto de Vinila.

PS-HDL/DS: Nanocompósito de Poliestireno - Hidróxido Duplo Lamelar/ Dodecil Sulfato de Sódio.

TBEC: Tert - Butilperóxido-2-Etilhexil Carbonato.

TGA: Análise termogravimétrica.

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 gama imensa de polímeros com propriedades e aplicações nos mais diversos campos da engenharia. Todavia, os polímeros tradicionais apresentam limites de aplicação que forçam o seu aperfeiçoamento ou mesmo o desenvolvimento de novos materiais que supram estas necessidades requeridas.

Como alternativa para o aprimoramento destes materiais poliméricos, surgiram os compósitos poliméricos, que possuem como uma de suas definições: “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.

Resumidamente, em um compósito polimérico existem dois tipos de constituintes: a resina, a qual tem como função principal manter os reforços unidos, transmitindo a estes o carregamento aplicado, e os reforços, os quais suportam os carregamentos transmitidos pela resina.

Entretanto, com o contínuo desenvolvimento da tecnologia no mundo, estes compósitos poliméricos bem como os polímeros puros não estão mais suprimindo algumas necessidades de melhora de propriedades como, por exemplo: resistência à tração, tenacidade à fratura, resistência a altas temperaturas e resistência a permeação de gases.

Com essa lacuna para ser aperfeiçoada, centros de pesquisas e indústrias de todo mundo estão criando e estudando os nanocompósitos, com o objetivo de suprir estas necessidades.

Os nanocompósitos são materiais híbridos em que pelo menos um dos componentes tem 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 um grupo de pesquisa da empresa Toyota publicou um trabalho onde produzia um nanocompósito de nylon 6 e argila (montmorilonita)^[3]; este novo nanocompósito produzido apresentou uma extraordinária melhora nas suas propriedades mecânicas, térmicas e físicas. 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 nano-reforços.

Nos últimos anos, o interesse pelos nanocompósitos de matriz polimérica vem crescendo acentuadamente em todos os campos. De acordo com pesquisa publicada pelo grupo Freedonia, o mercado mundial de nanocompósitos poliméricos em 2002 movimentou valores em torno de 15 milhões de dólares, já em 2007 esse valor teve um salto para 275 milhões de dólares. Estima-se que em 2020 o mercado mundial de nanocompósitos poliméricos chegue a movimentar valores de 15,5 bilhões de dólares^[4].

Entre os diferentes tipos de nanocompósitos de matriz polimérica, aqueles reforçados com compostos lamelares são particularmente interessantes, pois tem demonstrado 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 a intercalação por um polímero são os fosfatos metálicos, óxidos de grafite, argilas naturais (montmorilonita, caulinita, saponita, etc) e os hidróxidos duplos lamelares.

A maioria dos trabalhos com compostos lamelares tem se concentrado em argilominerais trocadores catiônicos naturais (principalmente montmorilonita),

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, destacam-se os hidróxidos duplos lamelares (HDL's) também denominados argilas aniônicas do tipo hidrotalcita. Os HDL's são uma classe de compostos lamelares naturais ou sintéticos de composição química $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2][A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O]$, onde M^{II} representa um cátion divalente (por exemplo Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , etc), M^{III} representa um cátion trivalente (por exemplo Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} , Cr^{3+} , etc), A^{n-} representa um ânion n-valente (por exemplo Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3 , etc) e m representa o número de moléculas de água^[6, 7]. Os HDL's apresentam uma estrutura semelhante à da brucita ($Mg(OH)_2$), podem ser sintetizados por meio de rotas relativamente simples e a um custo relativamente baixo e, além de reforços para nanocompósitos, encontram diversas aplicações como por exemplo catalisadores, precursores e suportes para catalisadores, adsorventes, antiácido estomacal^[8] e na liberação controlada de fertilizantes^[9].

Para a produção dos nanocompósitos existem algumas rotas já conhecidas, sendo assim a polimerização *in situ* particularmente interessante, uma vez que possibilita uma distribuição mais homogênea do reforço inorgânico na matriz orgânica (em um polímero fundido, a distribuição do reforço não é homogênea devido à viscosidade do meio e agregações das partículas nanométricas são difíceis de serem evitadas), o que é fundamental para a preparação de materiais de alta qualidade^[10].

Portanto neste trabalho foram sintetizados dois tipos de hidróxido duplo lamelar (HDL), tratados ou modificados com dodecil sulfato de sódio (DS) com o principal objetivo de incorporá-los ao estireno e sintetizar *in situ* nanocompósitos de Poliestireno - Hidróxido Duplo Lamelar – Dodecil Sulfato de Sódio (PS-HDL/DS).

Primeiramente foram sintetizados pelo método de co-precipitação os HDL's tratados com DS (HDL/DS), estes foram caracterizados por teste de inchamento Foster, difração de raios-x (DRX) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Depois de sintetizados os HDL/DS, foram feitas

polimerizações em massa do estireno juntamente com os HDL/DS para síntese dos nanocompósitos.

Estes nanocompósitos sintetizados foram caracterizados por difração de raios-x (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de transmissão (MET), análise termogravimétrica (TGA) e teste de inflamabilidade.

A partir dos resultados obtidos neste trabalho verificou-se que os nanocompósitos sintetizados apresentaram propriedades como resistência a chama (anti-chama) significativamente superiores às do polímero puro, bem como uma ótima interação polímero – hidróxido duplo lamelar, formando nanocompósitos de morfologia esfoliada.

2 – OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

- Sintetizar *in situ* e caracterizar nanocompósitos de poliestireno com diferentes tipos de hidróxidos duplos lamelares.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar dois tipos de hidróxidos duplos lamelares tratados com dodecil sulfato de sódio.
- Sintetizar o poliestireno puro para comparação com os nanocompósitos.
- Sintetizar dois tipos de nanocompósitos; o primeiro com poliestireno - hidróxido duplo lamelar tratado com dodecil sulfato de sódio ($Mg_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$) nas proporções de 0,5, 1, 3 e 5% de material inorgânico e o segundo com PS-HDL/DS ($Zn_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$) nas proporções de 0,5, 1, 3 e 5% de material inorgânico.
- Caracterizar os HDL's utilizando as técnicas: i) teste de inchamento Foster ii) difração de raios-x (DRX) e iii) espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).
- Caracterizar o poliestireno puro utilizando as técnicas: i) difração de raios-x (DRX), ii) análise termogravimétrica (TGA), iii) espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e iv) teste de inflamabilidade.
- Caracterizar os nanocompósitos utilizando as técnicas: i) difração de raios-x (DRX), ii) análise termogravimétrica (TGA), iii) espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) iv) microscopia eletrônica de transmissão (MET) e v) teste de inflamabilidade.
- Comparar os resultados obtidos entre o polímero puro e os nanocompósitos produzidos através das técnicas de caracterização utilizadas.

- Investigar a influência da utilização de diferentes tipos e proporções de hidróxidos duplos lamelares nos nanocompósitos produzidos.

3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 – Argilas: Uma introdução

A denominação argila nos permite chegar a inúmeros conceitos subjetivos e interpretativos, fazendo-a assim de difícil definição e com vários sentidos. Esse fato se deve aos inúmeros profissionais que trabalham e se interessam por este material.

Contudo uma definição mais generalista e mais aceita por todos os profissionais que trabalham com este material define a argila como materiais encontrados na natureza (naturais), terrosos, primordialmente de granulação fina (geralmente partículas com diâmetro inferior a 2 μm) e formados por reações químicas entre silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Estes produtos naturais geralmente apresentam plasticidade em meio úmido bem como endurecimento depois de seco^[11].

As argilas são constituídas por partículas cristalinas extremamente pequenas, de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais. Uma argila qualquer pode ser composta por apenas um único argilomineral ou por uma mistura de vários deles. Além destes argilominerais as argilas podem ainda conter na sua constituição matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita, minerais residuais e minerais amorfos^[12].

Dentre os principais fatores que controlam as propriedades das argilas podemos citar a composição mineralógica de seus argilominerais e dos não argilominerais, a possibilidade de troca ou permutação de íons, distribuição granulométrica de suas partículas, superfície específica, natureza e teor de componentes orgânicos, viscosidade e plasticidade.

3.1.1 - Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL's)

3.1.1.1 – Introdução

O primeiro relato de existência destes minerais ocorreu na Suécia por volta do ano de 1842. Este mineral foi chamado de hidrotalcita^[13]. Desde a sua descoberta, minerais da família das argilas aniônicas foram reportados por mineralogistas a partir do início do século passado (Kurnakov e Chernykh 1926; Aminoff e Broomé 1930; Read e Dixon 1933 e Frondel 1941)^[8, 14].

A primeira síntese de compostos com estruturas do tipo hidrotalcita se deu em 1942 com Feitknecht, que reagiu soluções diluídas de sais metálicos com base, criando o mineral que ele denominou de estrutura de dupla camada^[15 - 17].

Após a segunda guerra mundial, vários pesquisadores passaram a estudar estes minerais, estudando principalmente sua estrutura, síntese e propriedades. Entre estes pesquisadores podem ser citados com maior destaque Brindley, Miyata, Taylor, Drezdson, Reichle, Allmann, Bish, Pinnavaia e Jones.

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-CO₃- HDL como antiácido e patenteou este material com o nome comercial de Talcid®. Atualmente outras empresas farmacêuticas produzem este mesmo material^[18].

Na literatura, o primeiro artigo científico publicado que trata de compostos do tipo hidrotalcita foi escrito por Miyata et al. em 1971^[19].

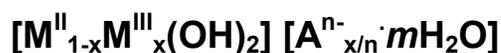
3.1.1.2 – Nomenclatura, estrutura e composição química

Atualmente existe uma grande variedade de nomenclaturas utilizadas para designar os HDL's (naturais ou sintéticos), dentre esta gama de nomenclaturas encontramos: argilas aniônicas, compostos do tipo hidrotalcita, compostos do tipo piroaurita, sais duplos lamelares e hidróxidos metálicos mistos, dentre outros^[8, 13, 14].

O termo HDL tem sido mais utilizado nos últimos anos, e como os HDL's sintéticos não apresentam composições bem definidas, fica inviável a nomeação destes como argilas minerais naturais (hidrotalcita, piroaurita, manasseita).

Sendo assim, neste trabalho foi adotado, dentre esta variedade de nomenclaturas, o termo HDL, uma vez que além de ser considerado o termo mais abrangente, ele faz uma referência direta a estrutura deste material.

Estes materiais podem ser representados pela seguinte fórmula geral:



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

Quanto à estrutura dos HDL's, para seu melhor entendimento, faz-se necessário explicar primeiro a 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, os quais possuem em seus vértices ânions hidroxilas. Estes octaedros compartilham arestas formando uma estrutura de camadas planas e neutras, como pode ser visto na figura 3.1, que se mantém unidas graças a ligações intramoleculares de pontes de hidrogênio.

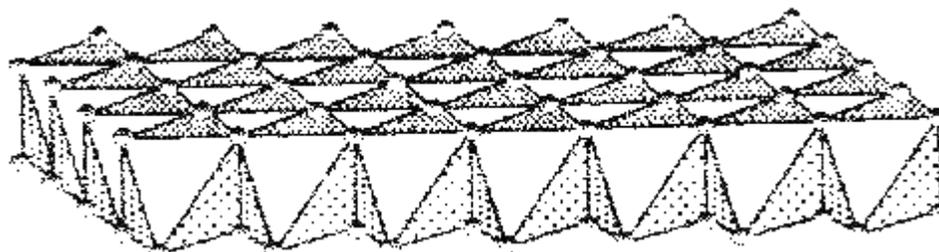


Figura 3.1: Estrutura esquemática da brucita $Mg(OH)_2$ ^[18].

Quando ocorre, nesta estrutura de camadas a substituição de cátions bivalentes por cátions trivalentes, a lamela fica com uma carga residual positiva, mas com a estrutura idêntica à da lamela da brucita. Para que o sistema, ou lamelas, fique eletricamente neutro faz-se necessária a presença de íons entre estas lamelas (interlamelares). Estes ânions juntamente com as moléculas de água vão promover o empilhamento das camadas do hidróxido duplo lamelar com um sistema interlamelar pouco organizado. Um grande número de ânions, tanto orgânicos como inorgânicos, podem ocupar este domínio. A figura 3.2 mostra uma representação esquemática da estrutura dos HDL's.

Nos HDL's, o domínio interlamelar corresponde à região entre as camadas inorgânicas adjacentes. Estudos de difração de raios-x em monocristal e no pó, e absorção de raios-x em estruturas finas, realizados por Roy et al., mostram que o domínio interlamelar apresenta uma natureza desordenada^[20].

As características físicas dos HDL's, como propriedades de troca iônica, mudanças no estado de hidratação e propriedades elétricas confirmam este estado desordenado. Estas propriedades levam alguns autores a considerar o domínio interlamelar como um estado quase líquido^[21].

Na estrutura dos HDL's, as camadas inorgânicas podem ser empilhadas de acordo com duas simetrias diferentes, o que resulta em células unitárias do tipo romboédrica ou hexagonal^[13].

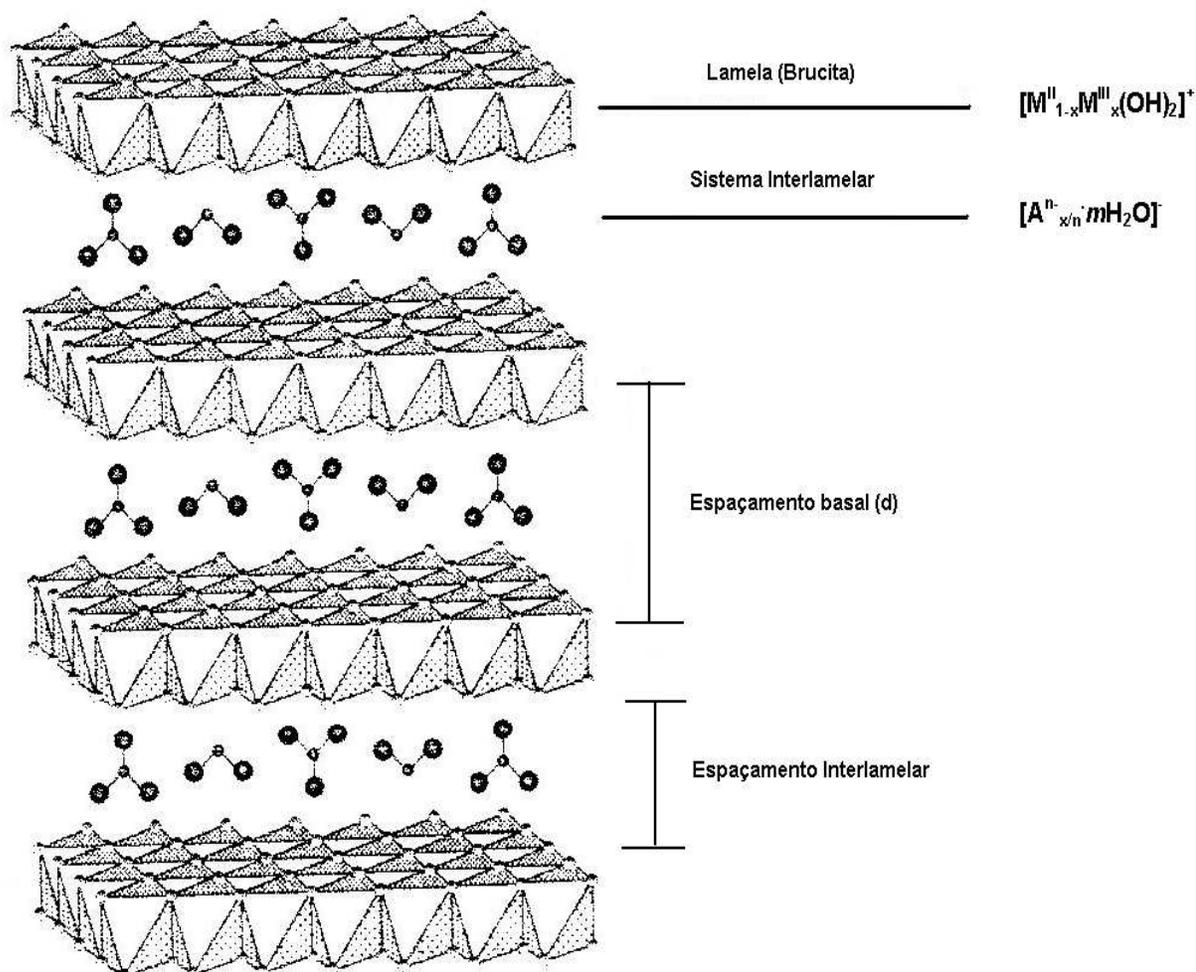


Figura 3.2: Estrutura esquemática tridimensional dos HDL's^[18].

Estudos mostram que a maioria dos HDL's sintéticos apresentam uma estrutura com célula unitária do tipo hexagonal, apenas os HDL's com proporções de metais M (II) / M (III) igual a um, tem em sua estrutura células unitárias do tipo romboédrica.

Existem na literatura poucos estudos cristalográficos tratando dos HDL's pela técnica de difração de raios-X em monocristal. O trabalho mais importante sobre este assunto foi realizado por Allmann^[22], o qual determinou a estrutura da piroaurita ($Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$), que é uma argila natural muito similar à hidrotalcita.

Um vasto número de HDL's naturais e sintéticos contendo uma ampla variedade de cátions metálicos tem sido produzido e estudado. Através da

variação e da proporção entre estes cátions metálicos, bem como a substituição do ânion interlamelar é possível preparar uma grande variedade de HDL's, 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 HDL's, dentre eles podemos citar como cátions divalentes: Mg, Ni, Fe, Co, Cu, Zn, Ca e Mn; e os cátions trivalentes podem ser de: Al, Cr, Fe, Mn, Ni, Co, Sc e Ga.

Para que um composto seja um HDL não é uma condição necessária que este seja constituído de apenas dois cátions metálicos. Como exemplos, Indira e colaboradores^[23] sintetizaram um HDL contendo como cátion divalente uma mistura de magnésio e zinco e como cátion trivalente o alumínio, já Morpurgo e colaboradores^[24] sintetizaram vários HDL's formados pelos cátions divalentes de cobre, zinco e cobalto, combinados com o alumínio trivalente^[8].

Outro fator de extrema importância na composição dos HDL's é a razão entre os cátions metálicos M (II) e M (III), que também pode ser alterada. Esta razão determina a densidade de carga na lamela do HDL, tendo grande influência sobre as propriedades do material, como cristalinidade e troca iônica.

A tabela 3.1 mostra as combinações de cátions di e trivalentes utilizados na formação dos HDL's.

O domínio interlamelar constituído em sua maioria por ânions e moléculas de água formam, como já descrito anteriormente, uma estrutura pouco organizada. Na preparação dos HDL's, um fator de grande importância é a capacidade de estabilização da estrutura lamelar pelo ânion intersticial. Quanto maior a capacidade de estabilização, mais facilmente o HDL se formará. Geralmente ânions inorgânicos simples, os quais apresentam maior relação carga/raio, têm tendência maior para serem intercalados. Este fato ocorre porque os ânions inorgânicos simples geralmente apresentam interação eletrostática maior com as camadas inorgânicas.

Tabela 3.1: Combinação de cátions divalentes e trivalentes para produção de HDL's.

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											

* Tetraivalente, ** Monovalente

Na intercalação de ânions orgânicos, como polímeros aniônicos, alguns fatores devem ser estudados e levados em consideração, fatores como o tamanho, a relação entre tamanho e carga, geometria do ânion e as interações que ocorrem entre ânions. Alguns ânions apresentam grande mobilidade, o que faz com que estes materiais apresentem a propriedade de troca, um fator muito importante na preparação dos HDL's.

A tabela 3.2 apresenta alguns tipos de ânions que já foram intercalados nos HDL's.

Tabela 3.2: Tipos de ânions já intercalados em HDL's.

ÂNIONS	TIPOS
Haletos	F ⁻ ; Br ⁻ ; Cl ⁻ ; I ⁻
Oxo - ânions	CO ₃ ²⁻ ; NO ₃ ⁻ ; SO ₄ ²⁻ ; CrO ₄ ²⁻
Ânions complexos	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ ; [NiCl ₄] ²⁻ ; [IrCl ₆] ²⁻ ; [PtCl ₆] ²⁻
Polioxo - metalatos	V ₁₀ O ₂₈ ⁶⁻ ; Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻
Tensoativos	Dodecil - Sulfato; Dodecilbenzeno - Sulfonato
Polímeros aniônicos	Poliacrilato; Poliestireno - Sulfonado
Biomoléculas	Peptídeos; ATP; DNA
Compostos lamelares	(Mg ₂ Al (OH) ₆) ⁺ [Mg ₃ (OH) ₂ / Si ₃ Al O ₁₀] ⁻

3.1.1.3 – Métodos de síntese dos Hidróxidos Duplos Lamelares

Na síntese dos HDL's, alguns fatores devem ser considerados importantes, ou controlados para que o produto final (HDL) tenha as propriedades requeridas. Dentre estes fatores os mais importantes e de influência direta são o grau de substituição de cátions M (II) por M (III), o pH da síntese, a natureza de cátions e ânions, atmosfera utilizada durante a reação, concentração das soluções, velocidade de adição das soluções, pH final da suspensão obtida e temperatura utilizada durante a reação.

Existem vários métodos de síntese de HDL's descritos na literatura, estes métodos podem ser divididos a princípio em dois grupos: Métodos de síntese direta e métodos de síntese indireta.

Nos métodos de síntese direta encontramos o de co-precipitação ou sal-base, método sal - óxido, síntese hidrotérmica, hidrólise induzida, método sol-gel e preparação eletroquímica^[8, 18].

Nos métodos de síntese indireta encontramos o método 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, 18].

Serão descritos brevemente os métodos mais utilizados para síntese dos HDL's com ênfase no método de síntese direta por co-precipitação, método utilizado neste trabalho.

A -) Métodos de síntese direta.

1 – Co-precipitação ou Sal-Base.

O método de co-precipitação ou sal-base é sem dúvida o método mais utilizado para preparação dos HDL's. São encontrados na literatura inúmeros trabalhos empregando este método, o qual pode ser feito de duas formas diferentes: A co-precipitação em pH constante e co-precipitação em pH variável^{[13,}

O método de co-precipitação 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^[25]. Este método foi originalmente desenvolvido por Feitknecht^[15], que utilizou soluções diluídas (0,01 a 0,1 mol.L⁻¹) para preparar um HDL do sistema [Mg-Cr-CO₃].

O método de co-precipitação em pH constante é dentre os métodos de co-precipitação o mais utilizado para obtenção de vários tipos de HDL's sintéticos e é o método utilizado neste trabalho. Este método geralmente apresenta resultados altamente satisfatórios, obtendo-se HDL's com ótima organização estrutural e pureza de fase^[8].

Neste método utiliza-se o recurso de adicionar ao mesmo tempo a solução de sais dos cátions sobre a solução contendo o ânion a ser intercalado. Nesta síntese também é adicionado durante a reação um 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.

Em relação à co-precipitação em pH variável, este método tem como desvantagem o aparato mais oneroso a ser utilizado e como vantagens a maior homogeneidade dos materiais obtidos e a maior versatilidade, quanto ao controle das condições de processo^[8].

Geralmente neste método de co-precipitação a reação é feita à temperatura ambiente, contudo em alguns casos pode ser utilizada uma temperatura maior, algo em torno de 55 °C^[23]. 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.

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.

2 – Método do Sal-Óxido.

Este método de síntese consiste da 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, aguardando-se um determinado tempo entre a adição de reagente no outro, para que o pH permaneça constante^[8].

Como limitações deste método pode-se citar dois principais fatores: a possibilidade de obter o óxido do metal divalente, e este reagir com a solução do metal trivalente, mas sofrer uma hidrólise lenta, e como segundo fator, o metal trivalente deve formar um sal solúvel com o ânion a ser intercalado e o ânion deve ser estável em meio ácido^[8, 26].

3 – Método Sol-Gel.

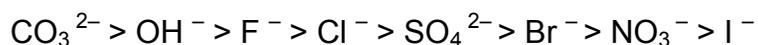
Neste método, ocorre a reação de uma solução alcoólica, como exemplo o etóxido de magnésio, dissolvida em HCl com uma solução contendo tri-sec-butóxido de alumínio. A mistura é aquecida sob refluxo e agitada até a formação do gel. Os materiais preparados por este método apresentam tamanho de poros controlados e elevada área superficial específica. O método sol-gel é utilizado na síntese de HDL's com a grande vantagem de produzir materiais mais puros^[18, 27].

B -) Métodos de síntese indireta.

Nos métodos de síntese indireta são utilizados HDL's já sintetizados, precursores, através de um dos métodos de síntese direta. Os HDL's têm como uma de suas propriedades mais importantes a capacidade de troca, ou substituições, de ânions interlamelares, o que possibilita a preparação de novos materiais. 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 HDL's foi descrita por Miyata^[28], como é mostrado abaixo.



Método de troca aniônica simples.

Este método de troca aniônica simples pode ser conduzido de duas formas distintas. Existe a 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^[14], e a troca aniônica em meio ácido, no qual o HDL precursor tem que 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^[29].

3.1.1.4 – Propriedades e aplicações dos Hidróxidos Duplos Lamelares

Os HDL's apresentam inúmeras propriedades e aplicações relatadas, isso se deve principalmente ao grande número de composições e métodos de síntese pelos quais estes materiais podem ser produzidos, sendo assim, neste trabalho apenas serão citadas as propriedades e aplicações com algumas descrições do que é de real importância para este trabalho.

Dentre as propriedades importantes para os HDL's temos a sua estabilidade térmica. Os HDL's geralmente resistem a temperaturas em torno de 600 °C até que sua estrutura entre em colapso, contudo a decomposição térmica dos HDL's 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 propriedade dos HDL's, sendo uma propriedade muito importante destes materiais, propriedade que possibilita a troca de ânions interlamelares e a grande gama de possibilidades de composição que estes materiais têm. Todavia apesar dos HDL's se constituírem em uma das principais classes de trocadores de ânions, são raros os trabalhos específicos sobre a quantificação da capacidade de troca iônica destes materiais.

A porosidade e a área superficial dos HDL's, propriedades que estão intimamente ligadas são de grande importância para a aplicabilidade dos mesmos como adsorventes e catalisadores. Outras propriedades como elétricas e ópticas são relatadas para aplicações específicas destes materiais.

Dentre as várias aplicações dos HDL's, as que mais se destacam são a utilização dos mesmos como catalisadores e adsorventes. Os HDL's são geralmente utilizados como catalisadores para catálise básica e catálise redox. Na catálise básica são utilizados em reações de condensações aldólicas^[13, 30], já na catálise redox são utilizados em reações de oxidação, síntese de metanol e síntese de álcoois de cadeias longas^[13, 31, 32]. Como adsorventes, os HDL's podem ser utilizados principalmente no tratamento de efluentes industriais contendo tensoativos, corantes e herbicidas ácidos^[33 - 35].

Outra aplicação bastante conhecida dos HDL's é como antiácido estomacais e no tratamento da úlcera gástrica. A empresa Bayer AG, como já citado anteriormente, patenteou a produção de hidrotalcita como antiácido com o nome comercial de Talcid®.

Os HDL's recentemente aparecem com uma nova aplicação, que para este trabalho, é a aplicação de maior relevância, na qual estes materiais são utilizados como carga para síntese de nanocompósitos poliméricos. Trabalhos recentes descrevem a utilização de HDL's como material de carga na formação de nanocompósitos^[36 - 38]. Em nanocompósitos poliméricos, os HDL's 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 polímero.

Os nanocompósitos produzidos com HDL's possuem variadas propriedades e características dependendo do tipo de HDL e polímero utilizado, bem como o método de síntese deste nanocompósitos.

A aplicação de HDL's como retardante de chama também é reportada, pois quando os HDL's são utilizados como carga em polímeros, os nanocompósitos produzidos geralmente apresentam um aumento na sua estabilidade térmica quando comparados com os polímeros puros^[39, 40].

Outras aplicações relatadas para os HDL's são na composição de cimentos e na preparação de eletrodos modificados^[41, 42]. Abaixo segue uma tabela resumindo as aplicações dos HDL's.

Tabela 3.3: Aplicações dos HDL's atualmente.

Aplicação	Fenômeno	Uso
Adsorventes	Adsorção, sorção e troca iônica	Tratamento de efluentes industriais
Catalisadores	Catálise	Reação de condensação aldólica, síntese de metanol e reações de oxidação.
Médicas	Neutralização	Antiácidos estomacais
Eletroquímicas	Transferências de cargas	Eletrodos modificados
Componentes do Cimento	Intercalação	Concreto
Retardante de Chama	Inflamabilidade	Polímeros commodities e de engenharia
Carga para nanocompósitos poliméricos	Esfoliação	Indústrias da construção civil, automotiva e aeronáutica

3.2 – Introdução aos polímeros

3.2.1 - Introdução

Os polímeros são materiais formados por reações de polimerização, onde moléculas de substâncias simples definida como monômeros, reage entre si, formando moléculas maiores. Estes polímeros podem ter origem natural, artificial (polímeros naturais modificados) ou sintética, de natureza orgânica ou inorgânica^[43 - 46].

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 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, etc.

Com essa imensa gama de polímeros existentes atualmente faz-se necessário uma classificação dos mesmos. Uma das classificações existentes relaciona a quantidade e utilização destes materiais na indústria.

Dentre os polímeros mais consumidos atualmente encontramos os polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poliésteres e poliuretano (PU), que devido a sua grande produção e utilização são comumente chamados de polímeros *commodities*. Já os polímeros como os poliacrilatos, policarbonatos (PC), fluorpolímeros dentre outros que são fabricados em menor escala por terem uma aplicação muito específica ou devido ao seu alto custo são classificados como polímeros de engenharia^[47].

Outra classificação existente para os polímeros dá ênfase a algumas de suas propriedades. Neste tipo de classificação existem dois tipos de polímeros, os termoplásticos e os termofixos.

Os termoplásticos sucintamente são definidos como polímeros que possuem a capacidade de amolecer e fluir em altas temperaturas. Estes materiais podem ser trabalhados mecanicamente repetidas vezes sempre que reaquecidos.

Já os termofixos são materiais insolúveis e infusíveis, podem ser conformados apenas em um estágio intermediário de sua fabricação. Os materiais termofixos possuem uma arquitetura molecular muito característica, ligações cruzadas [44, 45].

A arquitetura molecular dos polímeros é uma característica de extrema importância para entendimento e diferenciação de inúmeras propriedades que estes possuem, em suma existem três tipos de arquiteturas moleculares. Temos as cadeias lineares, as quais não possuem nenhum tipo de ramificações, formando polímeros lineares. Cadeias ramificadas as quais apresentam pequenas ramificações, formando polímeros ramificados e as cadeias cruzadas, as quais formam retículos, resultando no que se denomina polímero reticulado, polímero com ligações cruzadas ou polímero tridimensional [44, 45].

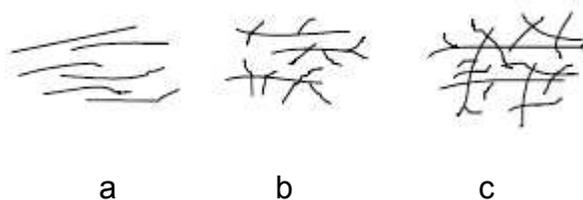


Figura 3.3: Tipos de arquiteturas moleculares nos polímeros, a – Cadeias lineares; b – Cadeias ramificadas; c – Cadeias cruzadas.

Os polímeros também podem se diferenciar quanto seu estado de conformação, sendo denominados de amorfos, quando suas cadeias estão em um estado desorganizado, arranjados em espirais randômicas e sem que haja um ponto de fusão fixo. 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 [45].

3.2.2 – Métodos de síntese polimérica

Dentre as várias formas de classificação e diferenciação dos polímeros, eles também podem ser classificados em função do tipo de reação utilizada em sua obtenção e quanto à técnica de polimerização empregada. Essas variáveis afetam significativamente as inúmeras propriedades e características dos polímeros finais.

Existem basicamente quatro técnicas de polimerização, 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.

Neste trabalho será feita uma breve descrição das técnicas de polimerização e uma descrição mais completa da técnica de polimerização em massa, a qual foi utilizada neste trabalho.

Polimerização em Solução.

Na polimerização em solução, são utilizados monômero, iniciador organossolúvel e um solvente que atua tanto sobre os reagentes quanto sobre o polímero. A polimerização pode ser homogênea ou heterogênea (nesse caso, também chamada de polimerização por precipitação, quando o polímero é insolúvel no monômero ou solução monômero-solvente). Exemplos de polimerização homogênea são a produção de borrachas como polibutadieno (hexano é utilizado como solvente) e copolímeros de isobutileno e isopreno (cloro de metila é utilizado como solvente). Exemplos de polimerização heterogênea são a produção da poliácridonitrila e polietileno de baixa densidade^[48, 49].

Quando comparada à polimerização em massa, a polimerização em solução provoca o retardamento da reação devido ao efeito diluente do solvente. A viscosidade do meio reacional é relativamente baixa, o que favorece o controle de temperatura, e há uniformidade das condições de polimerização.

Essa técnica é adequada para polímeros que se destinam à utilização sob a forma de solução, como no caso de composições de revestimento (tintas, vernizes, etc). Entre as desvantagens dessa técnica estão a dificuldade de remoção e de recuperação total do solvente^[48, 49].

A polimerização geralmente é feita em reatores batelada, semi-batelada, tanque agitado contínuo e tubular.

Polimerização em Suspensão.

A polimerização em suspensão consiste em um sistema aquoso com o monômero em fase dispersa, resultando em um polímero em fase sólida dispersa. Numa típica polimerização em suspensão o iniciador (organossolúvel) é dissolvido no monômero e nesta mistura é adicionada água. Um agente de suspensão também é adicionado e inicia-se a agitação. Esta dispersará o monômero na forma de pequenas gotas por todo o volume, mantendo-as estáveis pela ação do agente de suspensão ou espessante, que envolve cada gota, evitando a coalescência delas entre si. Com o aumento da temperatura, estas gotas do monômero são convertidas de um estado líquido de alta mobilidade até partículas sólidas de polímero. O calor gerado é facilmente retirado pela água, mantendo todo o sistema com temperatura controlada. A precipitação do polímero ocorre espontaneamente ao se interromper a agitação, e este se deposita sob a forma de "pérolas" ou "contas"^[44, 50].

A distribuição do tamanho de partícula está na faixa de 20 – 2000 μm . O tamanho de partícula é controlado pelo tipo de monômero, agente estabilizante, agitação e temperatura. A morfologia da partícula é uma característica importante na aplicação destes polímeros.

Exemplos de polímeros que podem ser obtidos via polimerização em suspensão são o poliestireno (PS), policloreto de vinila (PVC) e polimetilmetacrilato (PMMA).

Polimerização em Emulsão.

Na polimerização em emulsão monômero, solvente, iniciador e emulsificante são adicionados ao reator. Mas diferentemente da polimerização em solução, o monômero e o polímero são insolúveis (ou muito pouco solúveis) no solvente. Desta forma, haverá a formação de três fases no interior do reator: fase solvente, fase monômero e fase polímero. O emulsificante é adicionado para estabilizar a fase polímero e a fase monômero, que estarão na forma de pequenas partículas (ou gotas). O solvente mais utilizado para as reações em emulsão é a água^[49, 51].

O monômero é parcialmente solúvel no polímero e durante a reação, o monômero migra da gota de monômero para a partícula de polímero. No final da reação, todo o monômero é consumido e sobram no reator a fase polímero e fase solvente^[47, 49].

A polimerização é feita geralmente em reatores batelada, semi-batelada e contínuos.

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 o peso molecular do polímero.

Sendo 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 com nenhuma molécula presente no sistema, participando apenas como coadjuvante.

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, características 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 o disparo 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 dos pesos moleculares)^[44, 49, 50].

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 tempos de polimerização maiores.

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, sendo que no final da reação, o produto é retirado do molde 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 molde é a produção de lentes plásticas amorfas. Peças como as de PMMA apresentam excelentes qualidades ópticas devido a sua obtenção por moldagem sob pressão.

3.2.3 – Tipos, propriedades e aplicação dos polímeros

Atualmente existe um vasto número de polímeros conhecidos, todos eles como citados possuem suas aplicações e suas características próprias.

A figura 3.4 mostra os principais tipos de polímeros e os compostos básicos utilizados em sua produção.

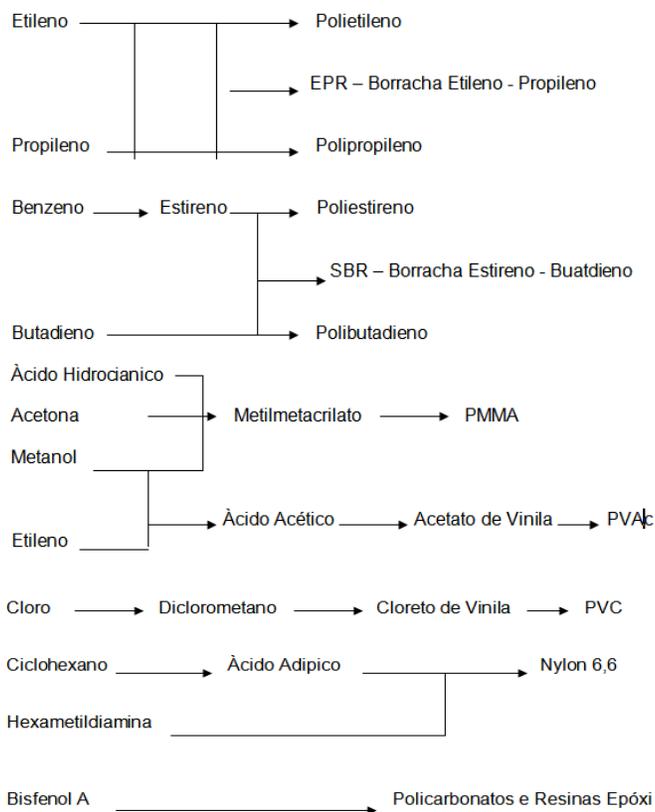


Figura 3.4: Rotas de produção de vários polímeros^[47].

Dentre os incontáveis polímeros existentes, um deles, o que foi utilizado neste trabalho, chama atenção pela sua grande gama de aplicação, propriedades e características, o Poliestireno.

O poliestireno (PS) é um homopolímero resultante da polimerização do monômero de estireno. Pertence ao grupo das resinas termoplásticas, que inclui, entre outros, os polietilenos (PE) (de alta densidade; baixa densidade e baixa densidade linear), o polipropileno (PP), o policloreto de vinila (PVC) e o polietileno tereftalato (PET).

Este polímero geralmente se apresenta a temperatura ambiente duro e quebradiço com transparência cristalina, semelhante ao vidro, e foi descoberto acidentalmente por Eduard Simon, um apotecário em Berlim, a partir de uma resina de âmbar destilada.

O PS é o pioneiro entre os termoplásticos na produção industrial. A primeira planta industrial a operar comercialmente com sucesso foi a IG Farbenindustrie, na Alemanha, em 1930. Nos Estados Unidos, o PS foi produzido em escala comercial, pela primeira vez, em 1938, pela Dow Chemical Company^[52].

A tabela 3.4 mostra os principais polímeros e suas datas de sínteses.

Tabela 3.4: Principais polímeros e datas de suas primeiras sínteses.

Polímeros	Datas de Síntese
Poliestireno	1930
Acrílico	1932
Nylon	1936
Polietileno	1939
PVC	1942
ABS	1948
PTFE (Teflon)	1949
Policarbonato	1958
Polipropileno	1959
Poliacetal	1960
PPO	1964

À temperatura ambiente, o poliestireno apresenta-se no estado sólido. Trata-se de uma resina do grupo dos termoplásticos como citado acima, cuja principal característica reside na sua fácil flexibilidade ou moldabilidade sob a ação do calor.

O PS 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.

Na figura 3.5 é mostrada a estrutura do mero do poliestireno.

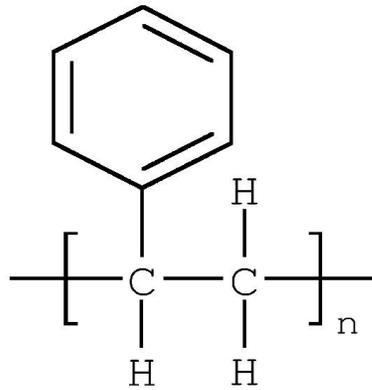


Figura 3.5: Estrutura de um mero do poliestireno.

As propriedades que os polímeros exibem são inúmeras, bem como a quantidade de polímeros existentes (plásticos, borrachas, adesivos, tintas, espumas, fibras e filmes). Basicamente o que é de fundamental importância para a sua seleção é saber correlacionar propriedades requeridas com propriedades intrínsecas aos polímeros, contudo algumas propriedades são de fundamental importância para a maioria dos polímeros.

Estas propriedades são em geral:

- Pesos reduzidos
- Baixa resistividade elétrica (quando não produzidos para serem condutores)
- Baixo custo
- Elasticidade
- Elevada processabilidade
- Resistência a agentes atmosféricos

No campo da aplicação dos materiais poliméricos também temos inúmeras possibilidades, por isso será mostrado uma breve tabela com os principais polímeros e suas aplicações mais usuais.

Tabela 3.5: Polímeros e suas principais aplicações.

Polímero	Aplicações
ABS	Partes Automotivas
Nylon	Fibras e Roupas
Poliacetato de Vinila	Revestimentos
Polycarbonato	Lentes
Poliestireno	Peças automotivas, eletroeletrônicos
Polietileno	Embalagens, filmes
Polimetilmetacrilato	Janelas, portas
Polipropileno	Peças diversas, tapetes
Poliuretano	Espumas, roupas isolantes
PVC	Tubos e conexões
PTFE (Teflon)	Antiaderente

3.3 – Compósitos

Os materiais compósitos tiveram como marco inicial da sua utilização a segunda guerra mundial, década de quarenta, onde estes materiais eram utilizados para aplicações militares^[43, 45, 53].

Os materiais compósitos foram desenvolvidos com o simples objetivo de resolver problemas tecnológicos e melhorar as propriedades de materiais já existentes.

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

A figura 3.6 mostra uma ilustração da aplicação de materiais compósitos em jatos militares e em sua turbina.

Materiais compósitos ou simplesmente compósitos são descritos como a combinação de dois ou mais materiais havendo uma interface reconhecível entre eles com o objetivo de nesta combinação, os constituintes reterem suas identidades e atuarem em conjunto, o que faz com que as propriedades do compósito seja superior à de cada constituinte individualmente. Esta definição é uma definição mais geral onde podem ser utilizados materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos, contudo vamos nos ater neste trabalho aos compósitos de base polimérica^[43, 45, 53].

Compósitos formados pela combinação de materiais orgânicos (polímeros) e inorgânicos (argila) constituem um campo de pesquisa muito interessante que 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 numa nova e muito importante classe de materiais compósitos, com estrutura e composição sem precedentes nas ciências de materiais^[45, 53].

A teoria dos compósitos poliméricos explana que existem no mínimo dois tipos de constituintes nestes materiais, o primeiro constituinte é chamado de resina (matriz) ou material base, este material 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 ou blindar 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^[53].

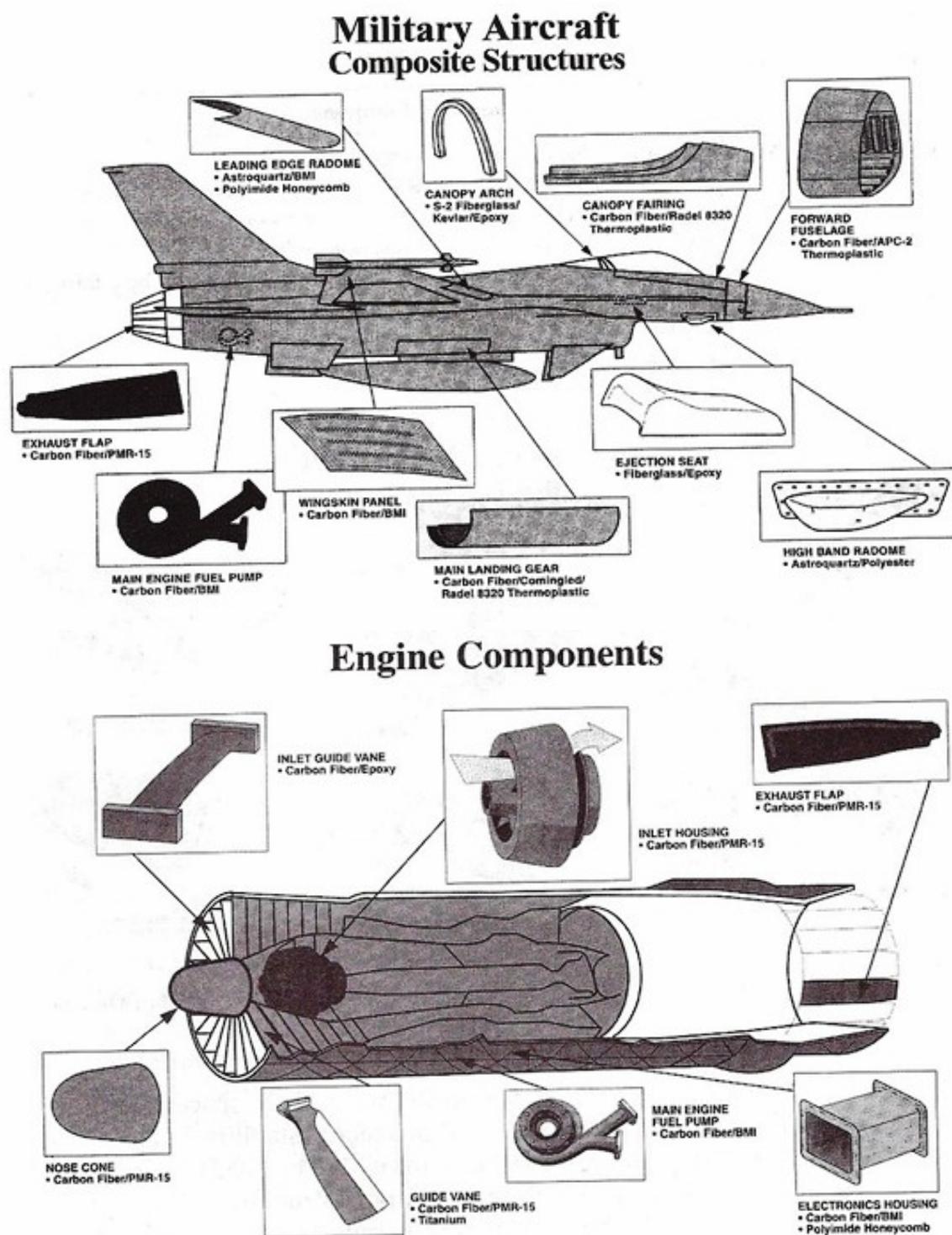


Figura 3.6: Materiais compósitos utilizados na produção de jatos militares e em suas turbinas^[53].

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 como moldagem por injeção, pultrusão, termoformagem, moldagem por compressão, laminação por contato ou por proteção e bobinamento filamentar.

3.4 – Nanocompósitos

3.4.1 - Introdução

Os materiais nanocompósitos são definidos resumidamente como materiais híbridos onde um de seus componentes apresenta-se em escala nanométrica.

Os nanocompósitos são materiais de recente desenvolvimento, o marco inicial ocorreu com a publicação na década de 80/90 pelo grupo de pesquisa da empresa Toyota, onde eles produziram um nanocompósito de nylon 6 e argila (montimorilonita). 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.

Como nos compósitos os nanocompósitos podem ser formados pela combinação de dois ou mais materiais, onde podem ser utilizados materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos, todavia vamos nos ater neste trabalho aos nanocompósitos de base polimérica.

3.4.2 – Características e método de síntese de nanocompósitos

Os nanocompósitos assim como os compósitos são formados por dois ou mais constituintes. Estes constituintes são a resina (matriz) ou material base, este material tem como principais funções manter os reforços unidos, transmitindo a

estes a solicitação aplicada e dar forma para o produto final. A matriz como já discutido acima pode ser de materiais metálicos, poliméricos ou cerâmicos.

O segundo constituinte é o reforço ou material de carga, o qual suporta a solicitação transmitida pela resina, este constituinte na teoria também pode ser metálico, polimérico ou cerâmico. Neste trabalho será utilizado como reforço um material “cerâmico” (inorgânico), fazendo assim com que tenhamos um nanocompósito de polímero/cerâmica.

A utilização de reforços inorgânicos em polímeros tem se mostrado muito promissora, pois pode originar nanocompósitos com maior resistência mecânica^[54], maior estabilidade térmica^[55] ou com propriedades ópticas^[56], magnéticas^[57] ou elétricas^[58] superiores aos polímeros puros ou aos compósitos tradicionais^[2].

Esta melhora nas propriedades dos nanocompósitos se deve primordialmente às nanopartículas de reforço, as quais têm uma área de superfície bastante elevada quando dispersas na matriz polimérica. Esta vasta área superficial altera as propriedades da matriz ou polímero, devido principalmente à interação química específica que surge entre o reforço e o polímero. 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^[59].

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.

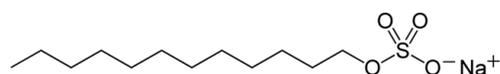
De acordo com Bershtein et al.^[60] um material híbrido, ou um nanocompósito, formado por nanopartículas de SiO₂ e poli(imida) formaram ligações químicas específicas entre as nanopartículas e alguns grupos da poli(imida), que de acordo com os pesquisadores reduziram o espaço existentes entre as cadeias poliméricas (volume livre), fazendo assim com que esta baixa mobilidade das cadeias influenciasse diretamente a dinâmica das moléculas do

polímero, acarretando modificações em sua estabilidade térmica e temperatura de transição vítrea (T_g)^[60].

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 têm 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 hidróxidos duplos lamelares (HDL's) também denominados argilas aniônicas do tipo hidrotalcita, reforço que foi utilizado neste trabalho. Contudo existe um fato de extrema importância e que deve ser levado em conta na síntese dos nanocompósitos poliméricos com HDL, que é a compatibilização entre a resina, no caso deste trabalho polímero (poliestireno) e o reforço HDL.

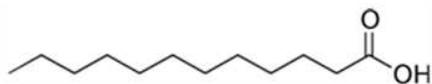
Esta compatibilização tem que ocorrer, pois estes constituintes possuem uma baixa afinidade química HDL (natureza hidrofílica) e o polímero (predominantemente hidrofóbico). A compatibilidade do reforço com a matriz polimérica pode ser melhorada através da modificação química superficial dos componentes. Normalmente é utilizado um agente, que promove a compatibilização química entres os componentes por intermédio de pontes de hidrogênio, interações eletrostáticas ou por ligações covalentes na interface inorgânica/orgânica^[2]. Na figura 3.7 são apresentados alguns exemplos de agentes frequentemente utilizados na modificação.



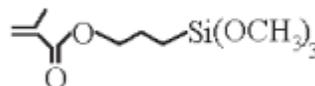
Dodecil Sulfato de Sódio (DS)



Fenil – Propil – Trimetoxi – Silano (PPTMS)



Ácido Láurico



3 – Metacriloxi – Propil – Trimetoxi – Silano (MPTMS)

Figura 3.7: Agentes utilizados na modificação de superfície para compatibilização polímero – reforço.

A preparação de nanocompósitos de matriz polimérica é uma área recente sendo que não existe ainda uma classificação inequívoca para os diferentes materiais híbridos e respectivos métodos de síntese. Uma das classificações que tem sido aceita baseia-se no tipo de ligações químicas que se estabelecem na interface inorgânica/orgânica. Segundo esta classificação distingue-se a Classe I para os híbridos que possuem ligações secundárias fracas entre os componentes (ligações de van der Waals, pontes de hidrogênio ou interações eletrostáticas); Classe II para os que apresentam ligações fortes entre a fase inorgânica/orgânica (ligações covalentes). A fronteira entre as duas classes é, no entanto muito tênue, ocorrendo materiais que apresentam características comuns as duas categorias^[2].

Nesta revisão bibliográfica a preparação de nanocompósitos de matriz polimérica é abordada segundo três estratégias principais como mostra a figura 3.8:

- I) A mistura simples dos componentes;
- II) A síntese das nanopartículas *in situ* e
- III) A polimerização da matriz *in situ*.

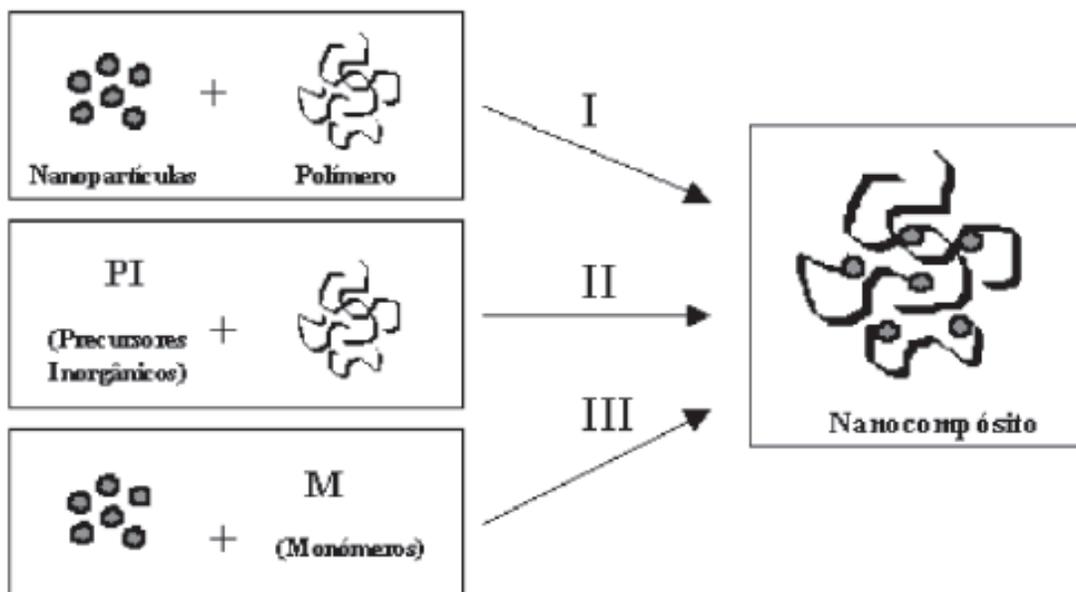


Figura 3.8: Estratégia de síntese de nanocompósitos^[2].

Na primeira estratégia ocorre a mistura simples dos constituintes, geralmente se tem o polímero e o reforço, que são simplesmente misturados. O método da mistura simples dos componentes tem sido até agora o mais usado na preparação de nanocompósitos ao nível industrial, principalmente em nanocompósitos em que os reforços são estruturas lamelares ou em camadas, as quais apresentam maior flexibilidade quando comparadas com estruturas tridimensionais. Este processo geralmente ocorre por fusão em extrusoras.

Na segunda estratégia, 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 o por reação sol-gel e síntese na presença de materiais estruturantes.

Na terceira estratégia ocorre a mistura dos reforços já previamente produzidos em um monômero para posterior polimerização. Têm sido descrito na literatura variações no comportamento térmico e mecânico de vários tipos de

polímeros, resultantes da inserção de partículas com dimensões nanométricas em matrizes poliméricas.

Entre os polímeros mais usados na preparação de nanocompósitos destacam-se as poliolefinas, os poliésteres insaturados, as resinas epóxi, as poliamidas e polímidas. Os polímeros condutores, tais como a polianilina ou o polipirrol, têm também atraído a atenção de investigadores na preparação de nanocompósitos com vista a aplicações em dispositivos eletrônicos e magnéticos. Outras matrizes muito utilizadas são os polímeros vinílicos, copolímeros de estireno, e o próprio PS.

A estratégia de preparação de nanocompósitos por polimerização da matriz *in situ* é apresentada tendo em conta as técnicas de síntese de polímeros mais utilizadas como já descritas neste trabalho: a polimerização em solução, a polimerização em suspensão, a polimerização em emulsão e a polimerização em massa. Esta estratégia ainda permite obter uma boa dispersão das cargas, originando nanocompósitos homogêneos de fácil processamento e baixo custo de produção. Esta estratégia foi utilizada no presente trabalho.

Na síntese de nanocompósitos busca-se 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 fornecer bons resultados e ser 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. Os processos que envolvem a polimerização *in situ*, ou alternativamente, 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].

Os nanocompósitos 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 do processo, como é ilustrado pela figura 3.9.

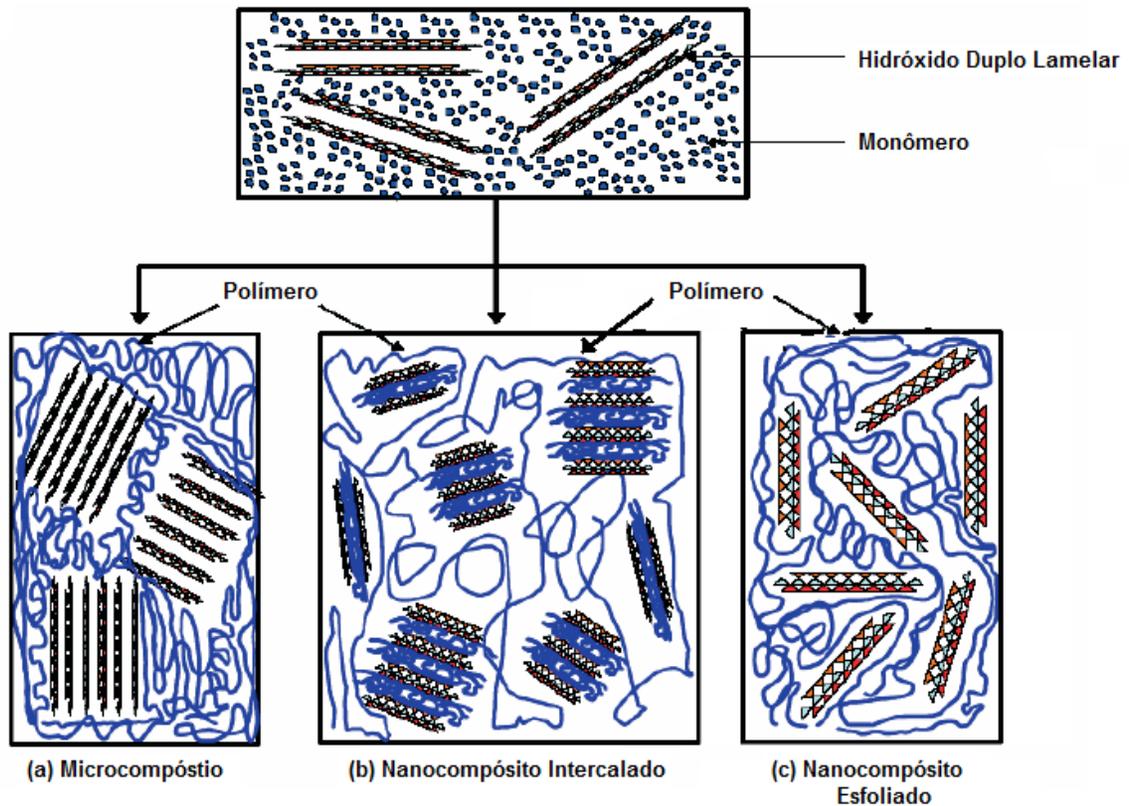


Figura 3.9: Tipos de estruturas existentes nos nanocompósitos formados por polímero e argila^[61].

Como pode ser observado na figura 3.9 existem três tipos bem definidos de estruturas ou morfologias para os nanocompósitos. Temos o microcompósito, figura 3.9 (a). Neste caso não ocorre a delaminação (separação das lamelas da argila) na matriz, com isso existem agregados de várias lamelas inteiros da argila espalhados na matriz. Esta estrutura apresenta o menor ganho em propriedades quando comparado com as outras duas morfologias devido à baixa interação entre polímero – matriz.

Outra estrutura que apresentam os nanocompósitos é a intercalada, figura 3.9 (b). Nesta situação a matriz polimérica consegue se formar entre as lamelas da argila, contudo não ocorre uma delaminação completa como pode ser visto na ilustração, mesmo havendo polímero entre as lamelas da argila, esta consegue manter sua estrutura cristalina, a qual é apenas expandida. Esta estrutura ainda não é a ideal, mas já 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 figura 3.9 (c), esfoliada. Nesta estrutura ocorre à completa delaminação da argila, esta fica com suas lamelas distribuídas aleatoriamente dentro da matriz polimérica em escala nanométrica. Neste caso temos partículas lamelares nanométricas criando uma grande área superficial de contato com a matriz, o que acarreta ligações mais fortes e em maior número, possibilitando que ocorra um completo sinergismo entre matriz e reforço. Esta estrutura apresenta os melhores ganhos em propriedades quando comparada a todas as outras estruturas.

3.4.3 – Propriedades e aplicações para os nanocompósitos

Os nanocompósitos de polímero – argila possuem uma gama imensa de propriedades importantes que já são relatadas e outras que têm grande potencial para serem desenvolvidas, entretanto as mais importantes são as melhorias conseguidas nas propriedades mecânicas, propriedades de barreira, menor absorção de água e retardante de chama. Também já são relatados melhoras em propriedades ópticas, magnéticas e elétricas.

Uma propriedade de grande importância para quase todas as aplicações que um polímero, compósito ou nanocompósito estão sujeitas é ser retardante de chama, pois em muitos casos essa propriedade pode salvar vidas. No entanto, o grande problema surge pelo fato de que a maioria dos polímeros são orgânicos e, portanto inflamáveis. Mas a maioria das mortes devido a incêndios não são causadas pelo fogo propriamente dito, mas sim pela inalação de fumaça e gases tóxicos da combustão. Portanto o que é de grande interesse para a indústria de plásticos não é o fato de seus produtos queimarem, mas sim como torná-los menos susceptíveis a inflamar e se em último caso forem ser queimados, estes devem queimar bem devagar. Este fenômeno é denominado retardamento de chama. Hoje na indústria de plásticos os retardantes de chamadas agem com o objetivo de quebrar o ciclo de combustão. Os agentes mais utilizados atualmente são os halogênios, pois são os únicos capazes de reduzir a inflamabilidade de

uma ampla gama de polímeros, sem que ocorram perdas mecânicas consideráveis dos materiais. Mas com a crescente preocupação dos efeitos ambientais negativos dos halogênios, polímeros com retardantes de chama começaram a ser produzidos com halogéneo-livres, fato que não modificou muito os problemas ambientais causados^[40, 62].

Portanto hoje constitui-se em um grande problema da indústria encontrar soluções para a utilização de agentes anti-chama em polímeros, mas uma nova linha de pesquisa surge com os nanocompósitos, onde nanocompósitos de polímero – argila tem como propriedade intrínseca uma maior resistência à degradação e como consequência uma maior estabilidade térmica, o que leva a concluir que estes são materiais naturalmente retardantes de chama, além do fato de terem propriedades mecânicas muito melhores que os polímeros puros.

A figura 3.10 mostra um breve esquema de como o nanocompósito de polímero - argila age durante a queima.

Como um número muito grande de propriedades deste nanocompósitos vem sendo desenvolvidas, seu campo de aplicação também fica muito amplo, o que possibilita que esses materiais apresentem um imenso potencial de aplicação em uma variedade de tecnologias avançadas, que vão desde materiais estruturais que incluem matrizes para compósitos de alta desempenho e materiais funcionais, suporte para catálise, sensores e vidros ativados até dispositivos avançados nas indústrias automotiva e aeroespacial^[63].

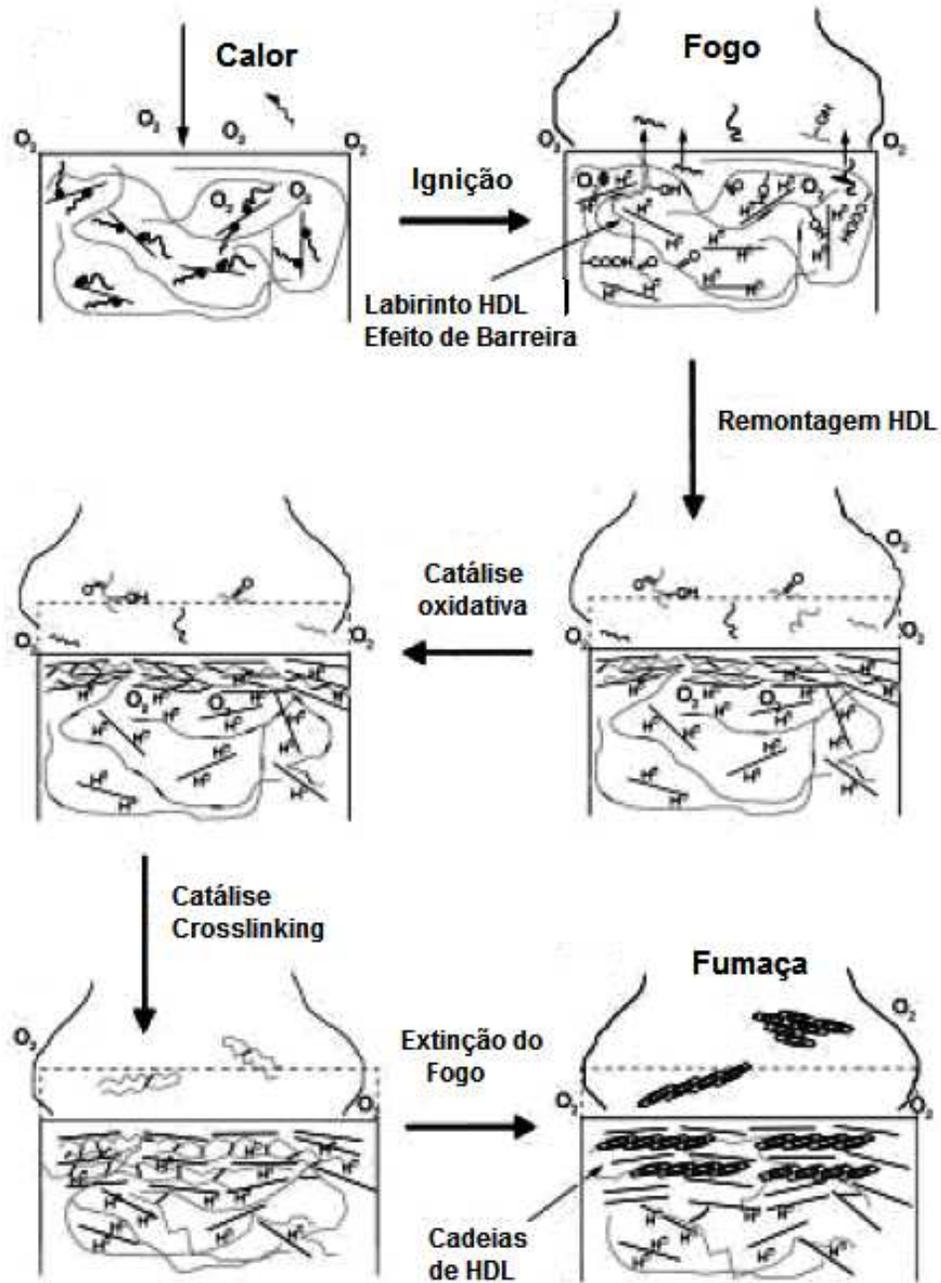


Figura 3.10: Representação esquemática do mecanismo de combustão para nanocompósitos de polímero – argila^[40].

4 – MATERIAIS E MÉTODOS

Para um melhor entendimento dos materiais e metodologias utilizadas neste trabalho, o capítulo quatro será dividido em três partes.

A primeira parte trata da síntese dos HDL's; as metodologias e técnicas utilizadas para síntese do polímero e dos nanocompósitos são descritas na segunda parte e na terceira parte, são mostradas as técnicas de caracterização para os HDL's, polímero e nanocompósitos que foram sintetizados.

4.1 – Síntese dos HDL's

Os HDL's foram sintetizados pelo método de co-precipitação^[13]. Neste trabalho foram desenvolvidos dois tipos de HDL's, $Mg_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$ e $Zn_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$.

Na síntese dos HDL's foram adicionados ao reator, com volume de 1,8 litros, dodecil sulfato de sódio (DS) ($C_{12}H_{25}SO_4Na$) (Synth) e água deionizada. Estes reagentes ficaram sob agitação em um agitador magnético durante quinze minutos. Logo após foi adicionada lentamente ao reator (gota a gota) uma solução de sais, para o caso do HDL ($Mg_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$), a solução de sais era composta por cloreto de magnésio ($MgCl_2$) e cloreto de alumínio ($AlCl_3$) (Ecibra), já para o caso do HDL ($Zn_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$) a solução de sais era composta por cloreto de zinco ($ZnCl_2$) e cloreto de alumínio ($AlCl_3$) (Ecibra). Simultaneamente, adicionou-se uma solução básica 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. Os reagentes permaneceram em agitação constante durante sete horas para produção dos HDL's.

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

O esquema experimental para produção dos HDL's é mostrado na figura 4.1.

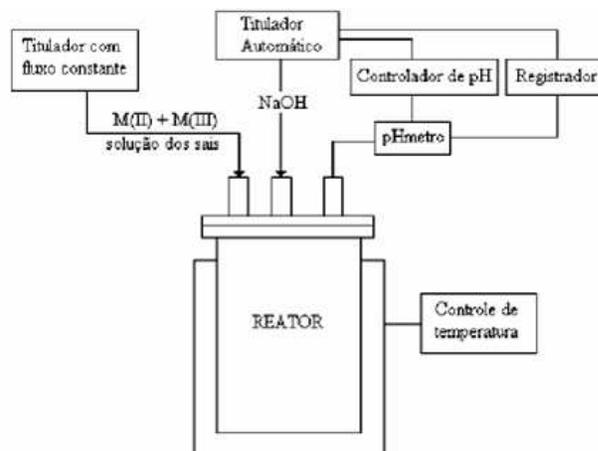


Figura 4.1: Esquema experimental para produção de HDL por co-precipitação em pH constante^[12].

Terminada a síntese, a suspensão formada foi deixada em repouso no reator por aproximadamente 18 horas, para estabilização do pH da reação. Após repouso, a suspensão que continha o HDL foi misturada à água deionizada e levada até uma centrífuga da marca Sigma modelo 3 – 16 P com o objetivo de retirar do HDL o excesso de DS, bem como decantar o mesmo da suspensão. Este procedimento foi repetido durante cinco vezes para cada HDL sintetizado.

Decantado, o HDL foi colocado em um vidro de relógio e levado a uma estufa durante 48h a 55 °C para secar.

O HDL seco foi finalmente macerado em almofariz para posterior mistura com o polímero para formação do nanocompósito.

4.2 – Síntese do polímero e dos nanocompósitos

Na síntese do polímero (poliestireno) e dos nanocompósitos foi utilizada a polimerização em massa via radical livre. Neste trabalho foram sintetizados o

poliestireno puro e dois nanocompósitos: a -) Um nanocompósito foi formado por poliestireno/ hidróxido duplo lamelar (PS - $Mg_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$), este nanocompósito foi sintetizado com quatro valores percentuais de carga inorgânica (HDL) distintas, sendo elas 0,5%; 1%; 3%; 5% em massa e b -) O outro nanocompósito formado por poliestireno/ hidróxido duplo lamelar (PS - $Zn_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$), foi sintetizado com quatro valores percentuais de carga inorgânica (HDL) distintas, sendo elas 0,5%; 1%; 3%; 5% em massa.

Para início do procedimento experimental, a primeira tarefa 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 becker.

O monômero (estireno) (Sigma – Aldrich) com 99% de pureza à temperatura ambiente foi colocado (geralmente 250 a 500 mL) em um funil de separação de 500 ou 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 se deve à presença do inibidor, geralmente a quinona, que vem junto com o monômero e deve ser retirado para uma melhor polimerização. Misturados o monômero e NaOH, o funil era 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 tendia 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, foi necessário quase sempre adicionar mais $CaCl_2$, até que se percebesse a presença de grânulos flutuando.

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

Para a polimerização do poliestireno 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.

Quantidades já pré-estabelecidas de cada um dos componentes foram pesados separadamente em balança analítica.

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

Após pesados iniciou-se a mistura dos reagentes através da adição de monômero (estireno) e iniciador (TBEC com concentração de 0,0029 mol/L). Para o polímero puro, esta mistura ficou em 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. Esta mistura ficou em agitação durante 1h:15 minutos e após este tempo de agitação, foi introduzido o iniciador (TBEC com concentração de 0,0029 mol/L) e esta mistura com estireno, HDL e TBEC ficou em 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.

Ligou-se a bomba de vácuo e 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 dewar 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 tem como principal função retirar o oxigênio das ampolas. A figura 4.2 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 ($T=125^{\circ}\text{C}$).

Com 4 horas de reação, as ampolas eram retiradas do banho e o polímero puro ou os nanocompósitos estavam sintetizados. As ampolas retiradas eram colocadas em um banho de gelo e depois quebradas, para retirada do material.

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

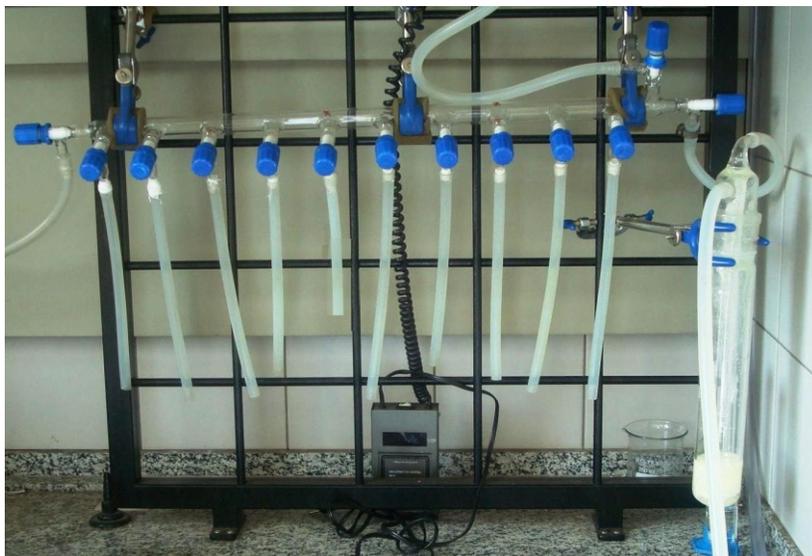


Figura 4.2: Imagem das linhas de vácuo utilizadas neste trabalho.

4.3 – Técnicas de caracterização

Para caracterização dos HDL's, polímeros e nanocompósitos foram utilizadas ao todo seis técnicas. A primeira técnica foi o teste de inchamento Foster, este teste tem por objetivo verificar a compatibilidade dos HDL's com estireno.

A segunda técnica utilizada foi a análise por difração de raios-X (DRX) para verificar a cristalinidade dos HDL's, polímero e nanocompósitos, a terceira técnica, a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para verificar as ligações químicas existentes nos HDL's, polímero e nanocompósitos.

O microscópio eletrônico de transmissão (MET) foi utilizado como a quarta técnica para verificar visualmente como os HDL's estão distribuídos na matriz

polimérica e confirmar os resultados obtidos no DRX, quinta técnica utilizada foi a análise termogravimétrica (TGA) para verificar a estabilidade térmica do polímero puro e dos nanocompósitos e por fim a sexta técnica utilizada foi o teste de inflamabilidade comparativo, com o objetivo de verificar a resistência a chama do polímero puro e nanocompósito.

4.3.1 – Teste de inchamento Foster

Para a determinação do teste de inchamento Foster, foram utilizadas duas provetas graduada de 100mL de volume. O HDL seco foi pesado em uma balança analítica e adicionado lentamente e em pequenas quantidades individuais em duas provetas, uma com 50 ml de estireno e outra com 50 ml de água. A adição do HDL entre uma porção e outra foi repetida em intervalos de 5 minutos até que todo o material tenha sido adicionado.

O HDL adicionado é deixado em repouso na proveta durante 24 horas, após este período observa-se seu inchamento em unidade de mL/g^[64].

4.3.2 – Difração de raios – x

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, esta difração dos raios-x (interferência construtiva ou em uma mesma fase) vai depender 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, $n \lambda = 2 d \text{sen}\theta$.

No qual n corresponde a um número inteiro (ordem da difração), λ é o comprimento de onda da radiação que incide na amostra, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência dos raios-x.

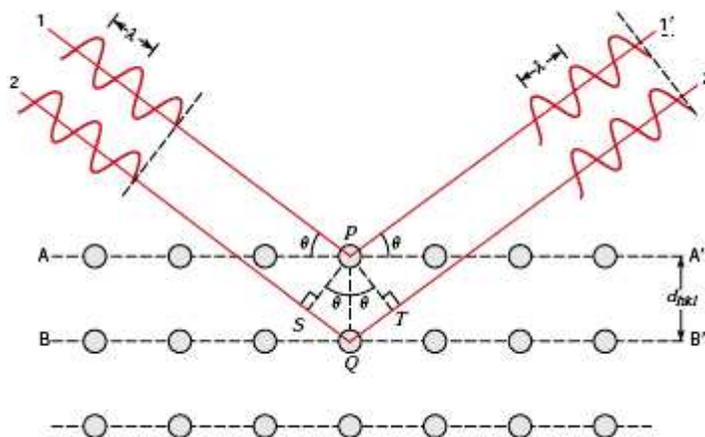


Figura 4.3: Difração de raios-x^[43].

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^[65].

Neste trabalho foi utilizado um equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD 7.000, este equipamento utiliza um cátodo de cobre com comprimento de onda 1,5406 Å. A potência da fonte foi de 40 kV e corrente de 30 mA.

A velocidade de varredura utilizada foi de $0,02^\circ$ a cada 30 segundos e a faixa varrida foi de (2θ) $1,5^\circ$ até 70° .

4.3.3 – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma importante técnica de caracterização 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.

Para a realização deste ensaio, foi utilizado um equipamento da marca Perkin Elmer, com leitura na região de 4.000 a 400 cm^{-1} .

4.3.4 – Microscópio eletrônico de transmissão

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, seguindo 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 onde a natureza dual do elétron, ora como partícula ou ora onda, é utilizado plenamente para obtenção de informações microestruturais dos materiais^[66].

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

As amostras utilizadas para análise no microscópio tinham espessura de 120 nm e foram cortas em um ultramicrotomo a temperatura ambiente com faca de vidro.

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

4.3.5 – Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) é uma das técnicas dentre várias das análises térmicas. 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, acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão e decomposição dentre outras^[66].

As TGA foram realizadas no equipamento da marca Universal, modelo V2.3. Neste ensaio foi utilizada uma atmosfera de nitrogênio com fluxo de 100mL/min, a taxa de aquecimento foi de 10°C/min e utilizou-se uma faixa de aquecimento da temperatura ambiente de 25°C até 700°C.

4.3.6 – Teste de inflamabilidade

O teste de inflamabilidade 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 se baseia no teste de inflamabilidade da UL 94 HB com modificação no corpo de prova devido à escassez de material, obtido por síntese em ampola^[67].

Neste teste foi utilizado um corpo de prova com 100 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 início da propagação.

O tempo para queima e propagação da chama no material foi medido e utilizado como comparação entre os materiais analisados, polímero puro e nanocompósitos.

A figura 4.4 ilustra como o teste foi realizado.

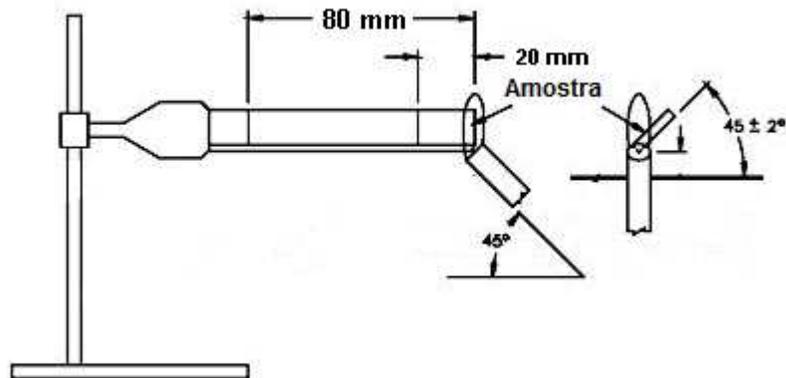


Figura 4.4: Ensaio de inflamabilidade.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo tem por objetivo mostrar os resultados obtidos neste trabalho, discutir as características e comportamentos relevantes.

5.1 – Inchamento Foster

A primeira análise realizada neste trabalho foi o teste de inchamento Foster^[64]. Este teste tem como função determinar a compatibilidade dos HDL's com estireno. Esta análise é realizada antes de todas as outras, porque caso não exista uma compatibilidade entre HDL's e estireno, não existe a possibilidade de síntese dos nanocompósitos. Esta compatibilidade deve ser testada, pois os HDL's naturalmente possuem uma baixa afinidade química em meio orgânico (natureza hidrofílica), já o monômero (estireno) é predominantemente hidrofóbico, portanto faz-se necessário realizar uma compatibilização, ou modificação nos HDL's, para que estes passem a ser hidrofóbicos e venham a ter a possibilidade de formar nanocompósitos.

Como descrito no procedimento 4.3.1, foi feito de início os inchamentos Foster em água nas amostras de HDL. Realizado o teste em água, foi feito o mesmo teste em estireno. O gráfico abaixo (figura 5.1) mostra os resultados obtidos do inchamento Foster para os HDL's utilizados neste trabalho.

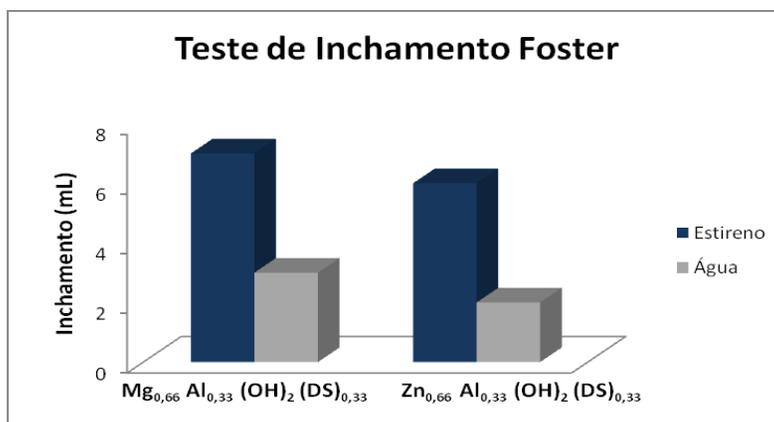


Figura 5.1: Teste de inchamento Foster.

Como pode ser observado na figura 5.1, os HDL's sintetizados apresentaram dispersão e inchamento três vezes maior em estireno do que em água. Na água é possível concluir que os HDL's nem apresentaram inchamentos consideráveis. Sendo assim com este teste fica comprovada a hidrofobicidade e consequentemente, a modificação dos HDL's sintetizados.

A figura 5.2 ilustra o teste realizado para os dois HDL's, onde é possível observar a diferença no inchamento dos HDL's em água (primeira proveta) e estireno.

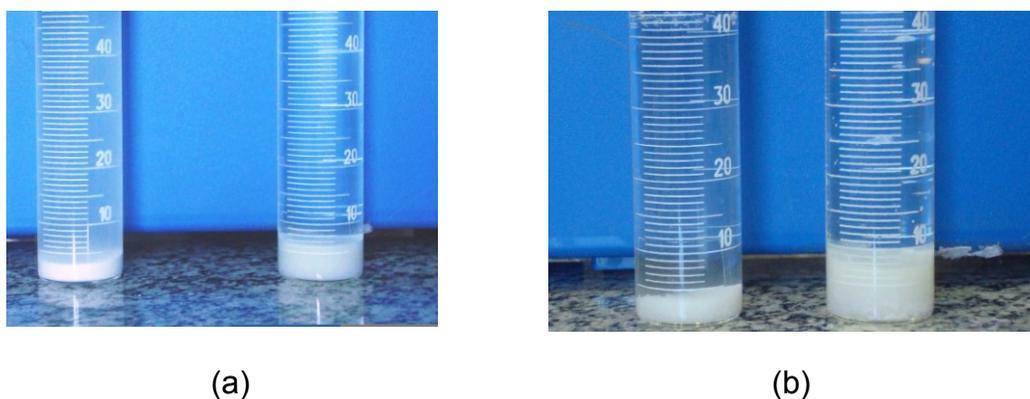


Figura 5.2: Teste de inchamento Foster, imagem (a) ilustra o teste no HDL - $Zn_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$ e imagem (b) ilustra HDL - $Mg_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$.

Esta modificação ou compatibilização que ocorreu nos HDL's (especificamente neste caso que ocorreu com o DS) pode ser explicada pelo fato de que o DS fica localizado estruturalmente no domínio interlamelar dos HDL's e como este composto possui uma cadeia muito grande, ocorre a expansão da estrutura cristalina dos HDL's.

Esta expansão diminui as forças que mantêm as lamelas dos HDL's unidas, permitindo assim a "entrada" de compostos orgânicos neste domínio, o que possibilita que este composto orgânico, neste caso um monômero, quando polimerizado junto com o HDL, delamine as lamelas do HDL e forme um nanocompósito^[38, 40].

A figura 5.3 demonstra um esquema simples de como ocorre esta modificação.

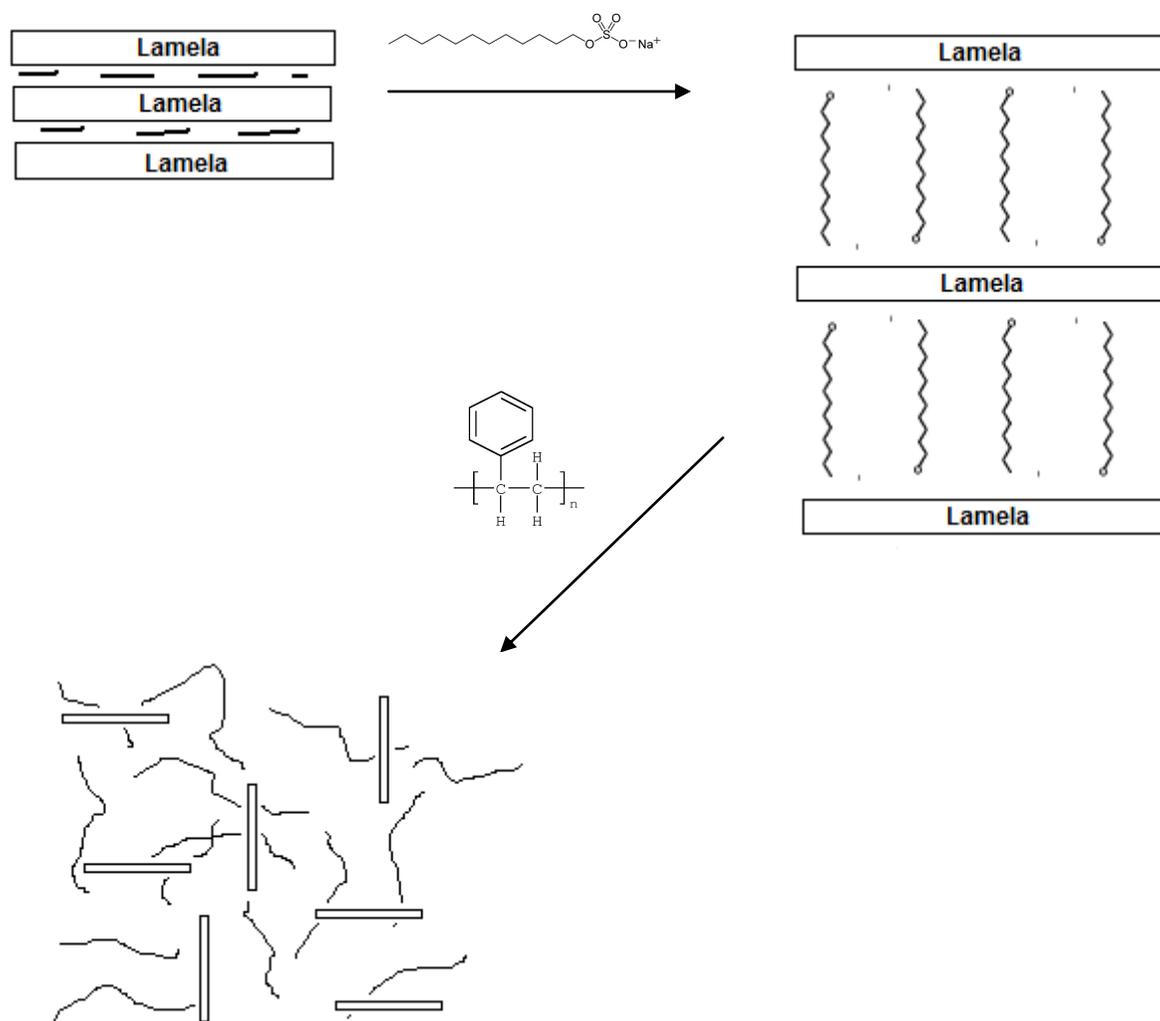
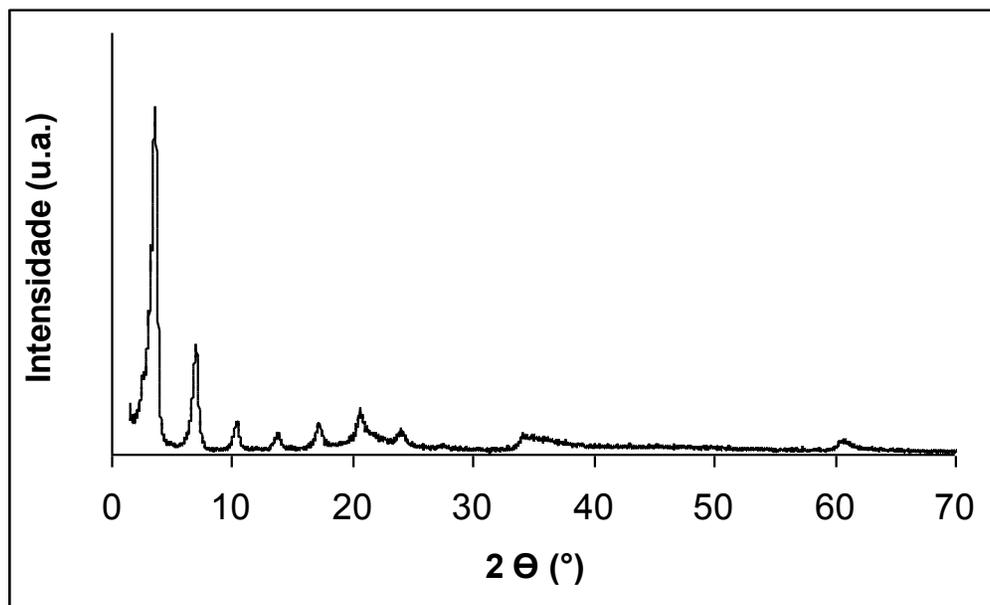


Figura 5.3: Representação esquemática do mecanismo modificação/polimerização dos nanocompósitos.

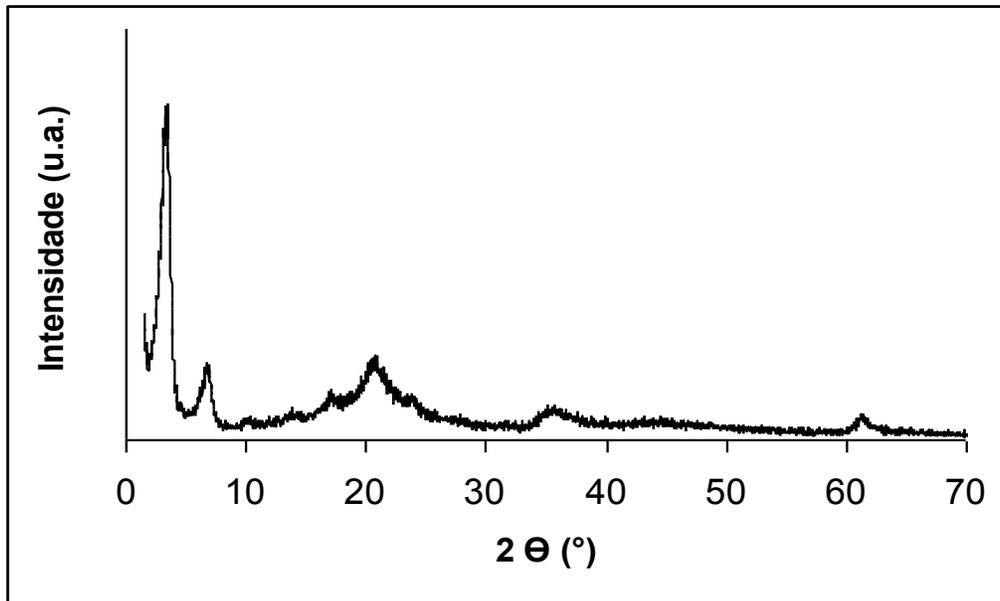
5.2 – Difração de raios-x

A segunda análise realizada neste trabalho foi o ensaio de difração de raios-x. Esta análise tem como função caracterizar microestruturalmente os materiais cristalinos, ou seja, neste trabalho foram feitos os ensaios de difração de raios-x nos HDL's para caracterizar a estrutura cristalina destes e mostrar que estes foram modificados (tratados) com DS. Com a modificação ocorreu uma expansão, aumento do espaçamento basal, também confirmado pelo teste de inchamento Foster, possibilitando assim a esfoliação destes HDL's na polimerização com o monômero para formação dos nanocompósitos.

A figura 5.4 mostra os dois difratogramas obtidos para os dois tipos de HDL's produzidos neste trabalho.



(a)



(b)

Figura 5.4: Difratogramas para os dois tipos de HDL's sintetizados, (a) $Zn_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$ e (b) $Mg_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$.

Sendo de conhecimento comum e já explanado neste trabalho, cada pico encontrado no difratograma demonstra um plano cristalino de toda a estrutura cristalina do HDL.

Portanto com estes difratogramas ficam demonstrados que os materiais sintetizados são realmente HDL's, pois os picos relativos aos planos cristalinos (003); (006); (009); (0012); (0015); (0018); (0021); (012); (110), que se apresentam nos difratogramas nos respectivos ângulos de aproximadamente $3,35^\circ$, $7,00^\circ$, $10,50^\circ$, $14,00^\circ$, $17,40^\circ$, $20,80^\circ$, $24,15^\circ$, $34,55^\circ$ e $61,00^\circ$ graus, correspondem aos picos encontrados na hidrotalcita, com um deslocamento angular devido ao tratamento com DS^[37, 38, 68, 69, 70, 71].

Através destes difratogramas e com a equação de Bragg ($n \lambda = 2 d \sin \theta$), foi possível calcular o espaçamento basal (d) no plano (003), o pico de maior intensidade e mais característico dos HDL's sintetizados (tabela 5.1).

Tabela 5.1: Distâncias basais das fases HDL/DS obtidos na Figura 5.4, o Δd em relação à brucita (4,8Å).

HDL	Ângulo	d (Å)	Δd (Å)
$Zn_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$	3,32	26,591	21,791
$Mg_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$	3,38	26,119	21,319

Sabendo da literatura que o valor do espaçamento basal, já retirando o valor da lamela da brucita (4,8 Å) (espaçamento interlamelar) para a hidrotalcita, é de 2,8 a 3,0 Å podendo variar dependendo do grau de hidratação do material^[68, 71, 72], é possível concluir que realmente ocorreu a modificação nos HDL's com o aumento do espaçamento interlamelar entre as lamelas, uma vez que os resultados obtidos (21,791 Å; 21,319 Å) são bem maiores do que os referenciados para um HDL sem modificação (hidrotalcita).

Feita a caracterização por DRX para os HDL's, foi feito o mesmo ensaio para o polímero puro, poliestireno. Este ensaio foi realizado com o objetivo de comparar o difratograma do polímero puro, com dos HDL's e nanocompósitos.

O poliestireno sendo um material amorfo-semicristalino, o esperado é que não apresente nenhum tipo de pico no DRX, pois não possui nenhuma estrutura cristalina de longo alcance. O máximo que se pode esperar são pequenos desvios de linearidade no difratograma que represente esta pequena porção cristalina do material^[38, 40, 62, 69].

A figura 5.5 apresenta o difratograma do PS puro e como esperado, não existe nenhuma ordem de longo alcance.

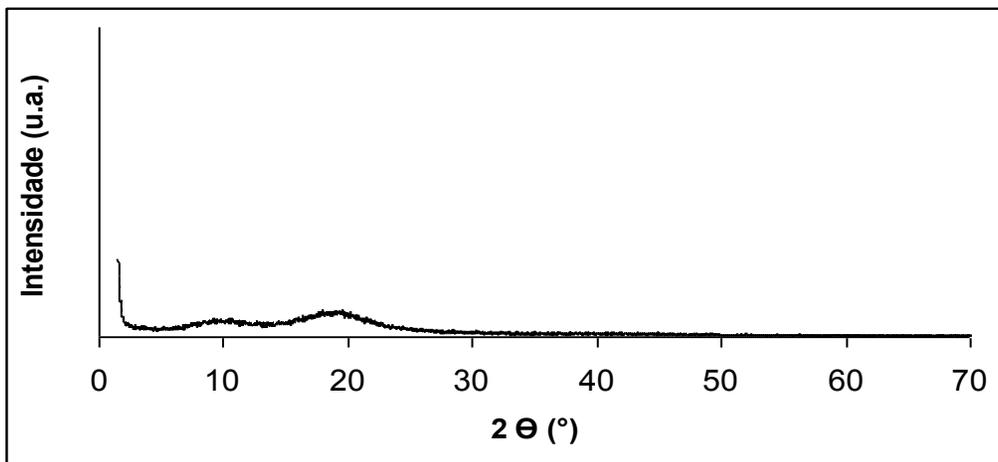
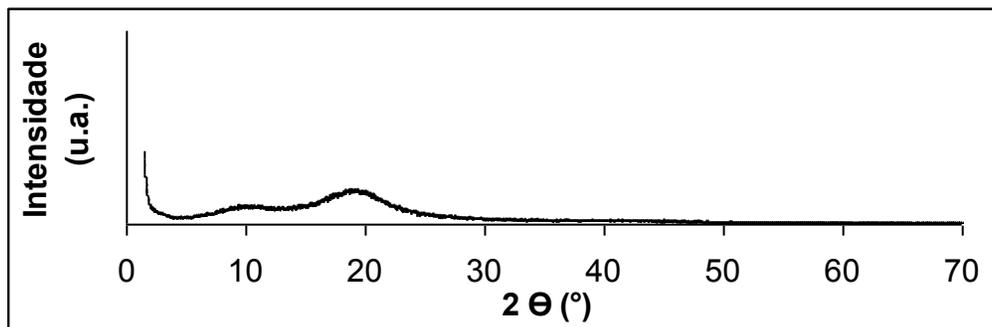


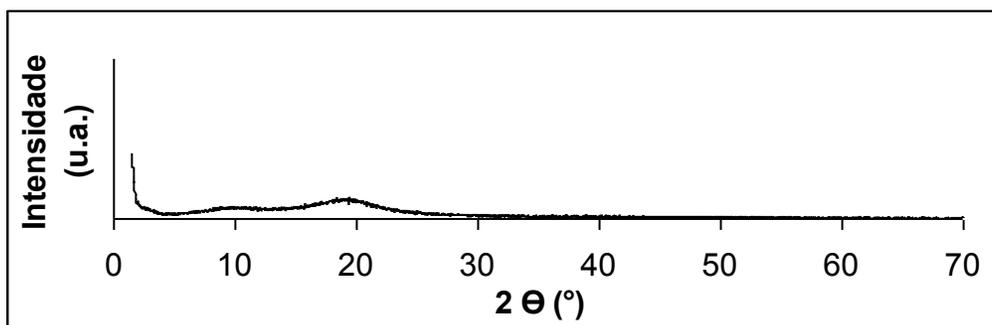
Figura 5.5: Difratoograma para PS puro sintetizado.

Feita a análise para o PS puro, o próximo passo foi realizar o mesmo ensaio para os nanocompósitos.

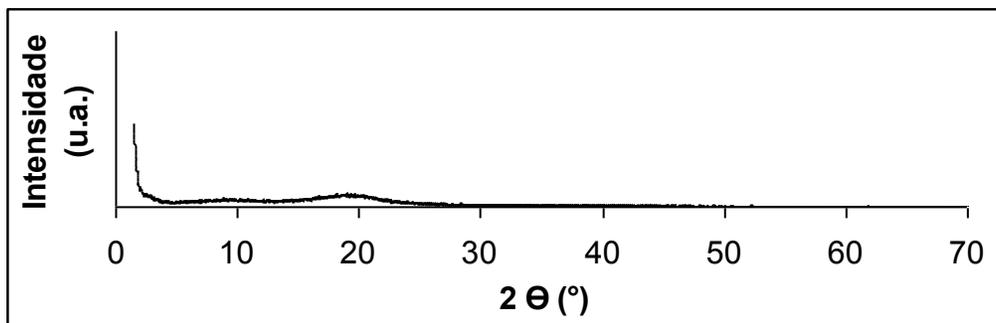
As figuras 5.6 e 5.7 mostram estes difratogramas.



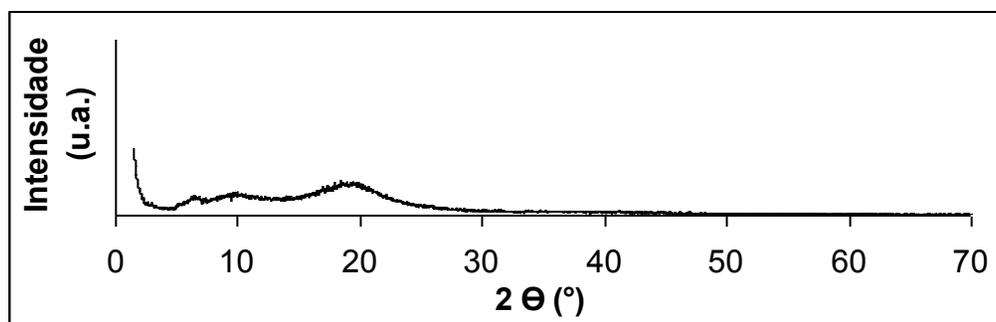
(a)



(b)

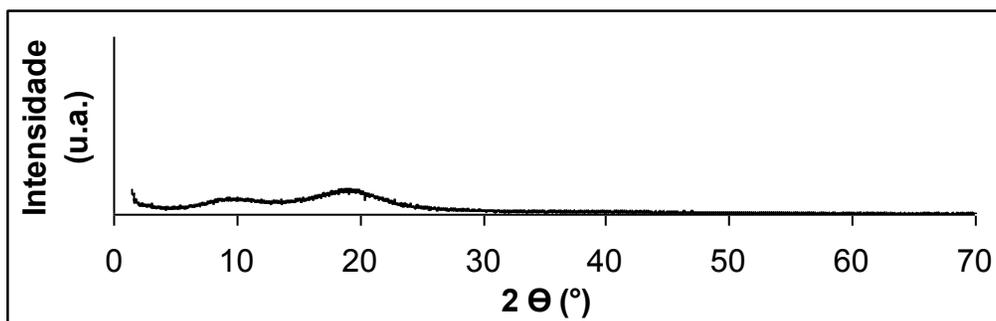


(c)

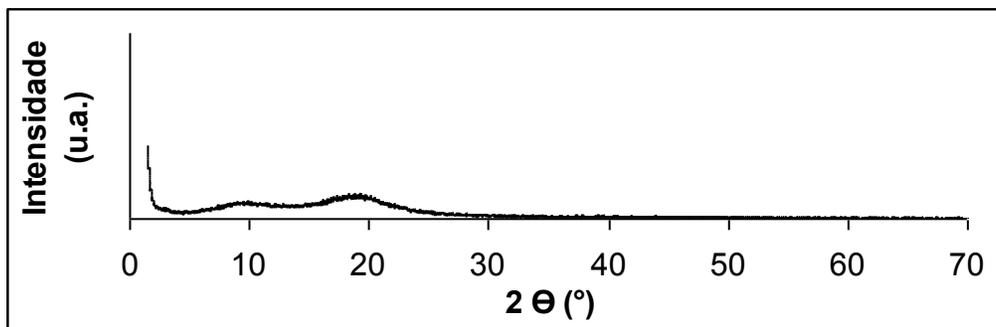


(d)

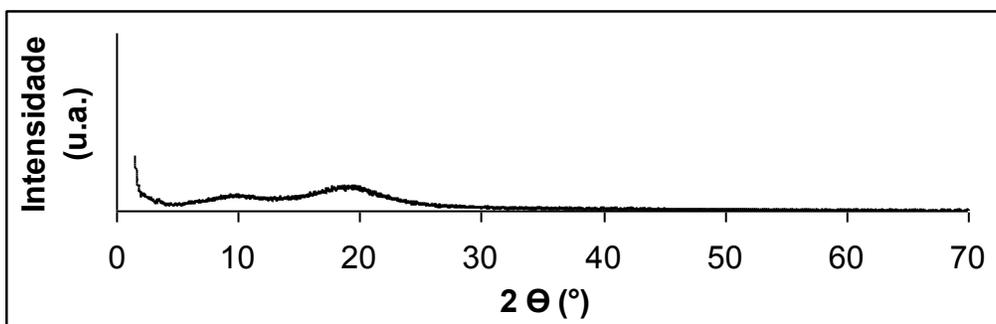
Figura 5.6: Difractogramas para o nanocompósito formado por PS - $Zn_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$, (a) corresponde ao nanocompósito com 0,5% de $Zn_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$; (b) 1% de $Zn_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$; (c) 3% de $Zn_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$ e (d) 5 % de $Zn_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$.



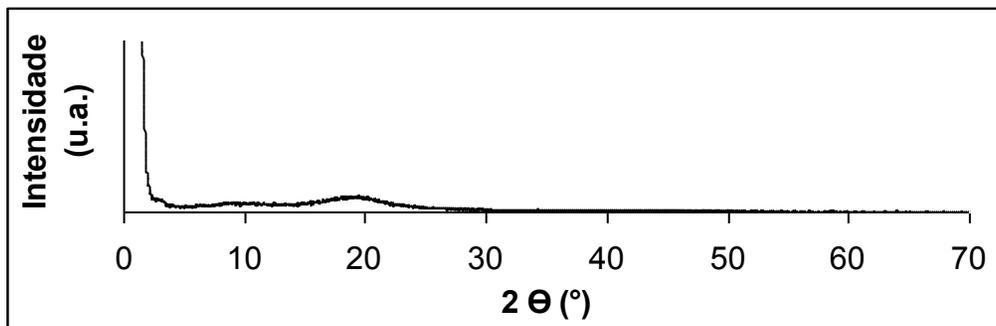
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.7: Difractogramas para o nanocompósito formado por PS - $Mg_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$, (a) corresponde ao nanocompósito com 0,5% de HDL/DS (b) 1% de HDL/DS; (c) 3% de HDL/DS e (d) 5 % de HDL/DS.

Como pode ser observado através dos difratogramas para os dois nanocompósitos diferentes e em composições de 0,5%, 1%, 3% e 5%, é possível explicar que a grande maioria segue o padrão do difratograma do PS puro, com exceção do nanocompósito de PS - 5% $Zn_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$, que apresentou um leve pico na região de $6,8^\circ (2\theta)$.

Como os difratogramas seguem o padrão do PS puro, isso indica que não existem picos que caracterizam algum tipo de estrutura cristalina dos HDL's. Como pode ser observado, portanto estes nanocompósitos apresentam uma estrutura semelhante ao do PS. Assim é possível concluir que a estrutura dos HDL's foi "quebrada", ou seja, as lamelas dos HDL's foram totalmente delaminadas dentro da matriz polimérica, caracterizando um nanocompósito com estrutura esfoliada, pois nesta estrutura (esfoliada) ocorre a completa delaminação do HDL, ficando suas lamelas distribuídas homoganeamente dentro da matriz polimérica em escala nanométrica. Estas partículas com nanômetros criam uma grande área superficial de contato com a matriz, o que acarreta ligações mais fortes e em maior número, possibilitando que ocorra uma boa interação entre matriz e reforço. Esta estrutura tende a apresentar os melhores ganhos em propriedades, quando comparada a todas as outras estruturas.

O único nanocompósito que merece uma ressalva por apresentar um pequeno pico como já citado foi o PS - 5% $Zn_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$. Este pico pode indicar que alguma estrutura do HDL ainda se mantém dentro deste material, uma vez que no difratograma do HDL existe um pico referente ao plano cristalino (006) nesta região angular. Assim é possível explicar que este material pode apresentar uma estrutura esfoliado-intercalado ao invés de esfoliada apenas, contudo como o pico é muito pequeno, pode ser que este signifique algum desvio na análise realizada.

As figuras 5.8 e 5.9 mostram uma sobreposição entre os difratogramas do PS puro com os dos dois tipos de nanocompósitos, e as figuras 5.10 e 5.11 sobrepõem os difratogramas do HDL, PS puro e nanocompósitos, comprovando que realmente a estrutura dos HDL's foram em quase todos os casos totalmente desfeitas, produzindo nanocompósitos esfoliados.

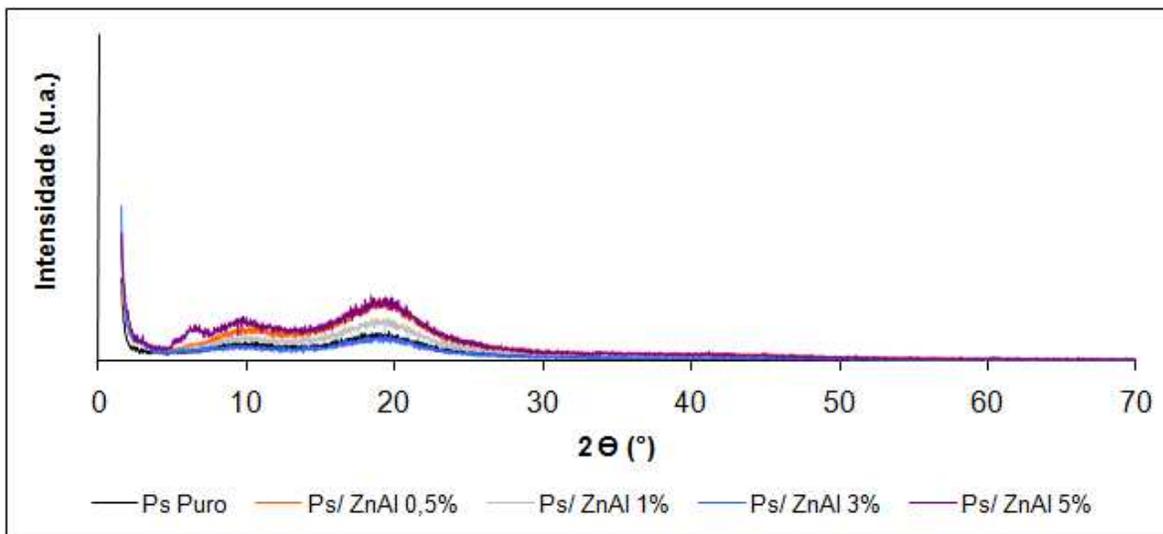


Figura 5.8: Sobreposição dos difratogramas para o PS puro e nanocompósitos formados por PS - $\text{Zn}_{0,66} \text{Al}_{0,33} (\text{OH})_2 (\text{DS})_{0,33}$.

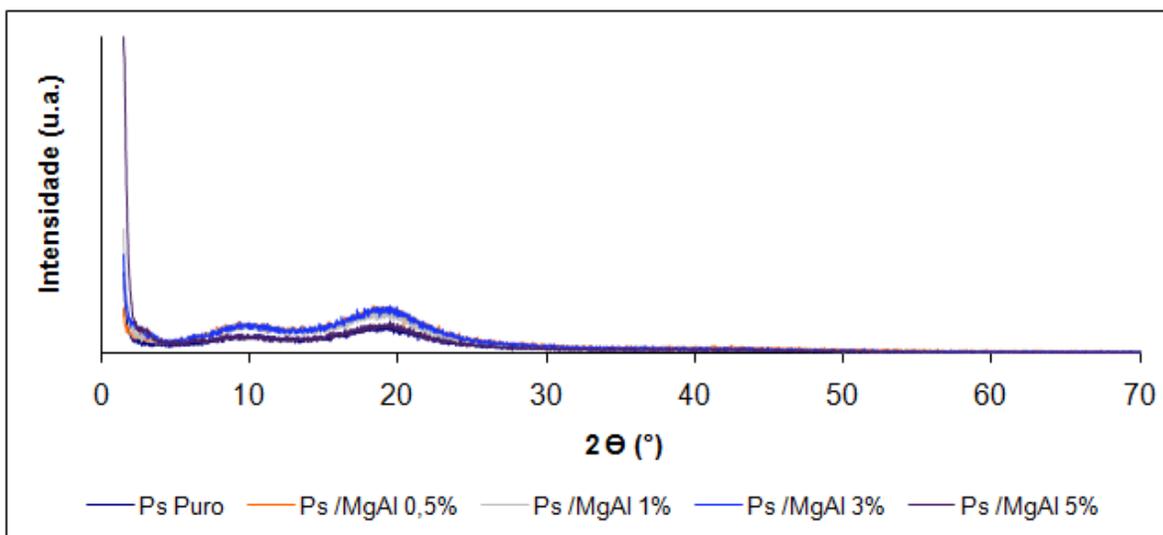


Figura 5.9: Sobreposição dos difratogramas para o PS puro e nanocompósitos formados por PS - $\text{Mg}_{0,66} \text{Al}_{0,33} (\text{OH})_2 (\text{DS})_{0,33}$.

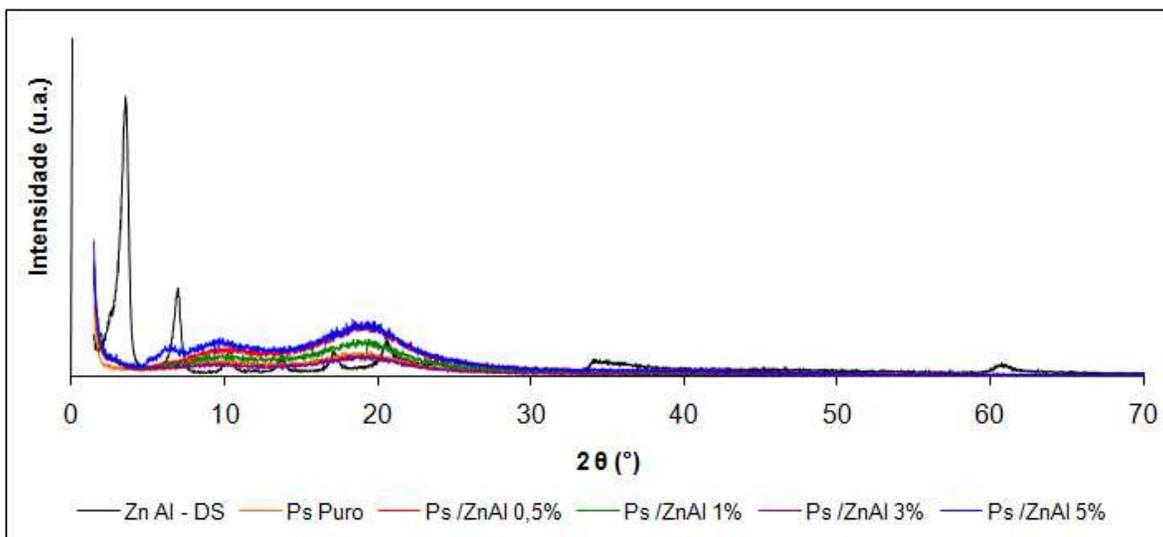


Figura 5.10: Sobreposição dos difratogramas para o HDL $(\text{Zn}_{0,66} \text{Al}_{0,33} (\text{OH})_2 (\text{DS})_{0,33})$; PS puro e nanocompósitos formados por PS - $\text{Zn}_{0,66} \text{Al}_{0,33} (\text{OH})_2 (\text{DS})_{0,33}$.

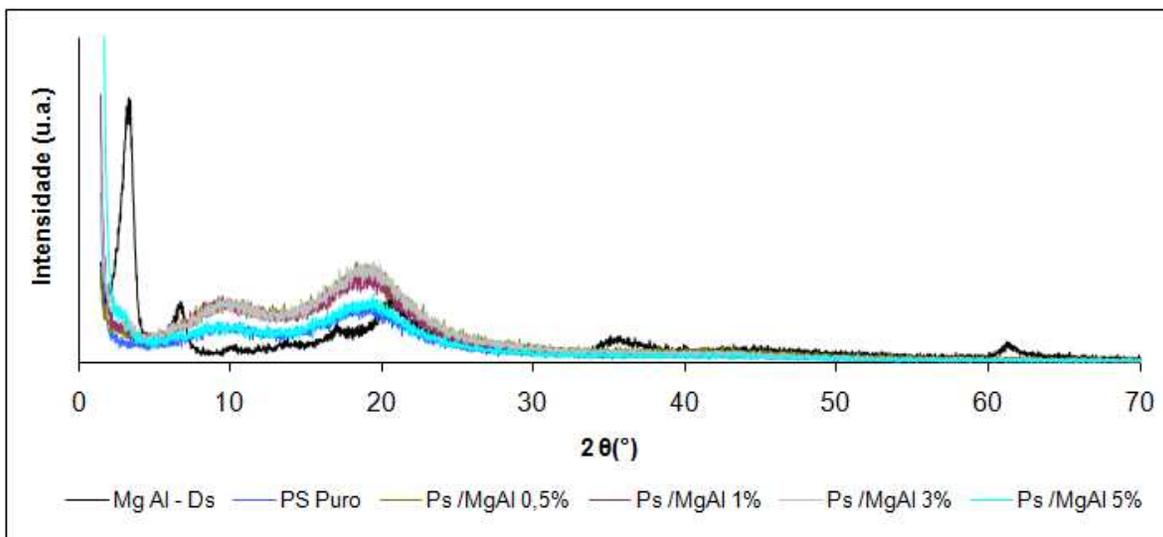


Figura 5.11: Sobreposição dos difratogramas para o HDL $(\text{Mg}_{0,66} \text{Al}_{0,33} (\text{OH})_2 (\text{DS})_{0,33})$; PS puro e nanocompósitos formados por PS - $\text{Mg}_{0,66} \text{Al}_{0,33} (\text{OH})_2 (\text{DS})_{0,33}$.

As figuras 5.12 e 5.13 mostram no mesmo gráfico todos os ensaios de DRX para os nanocompósitos.

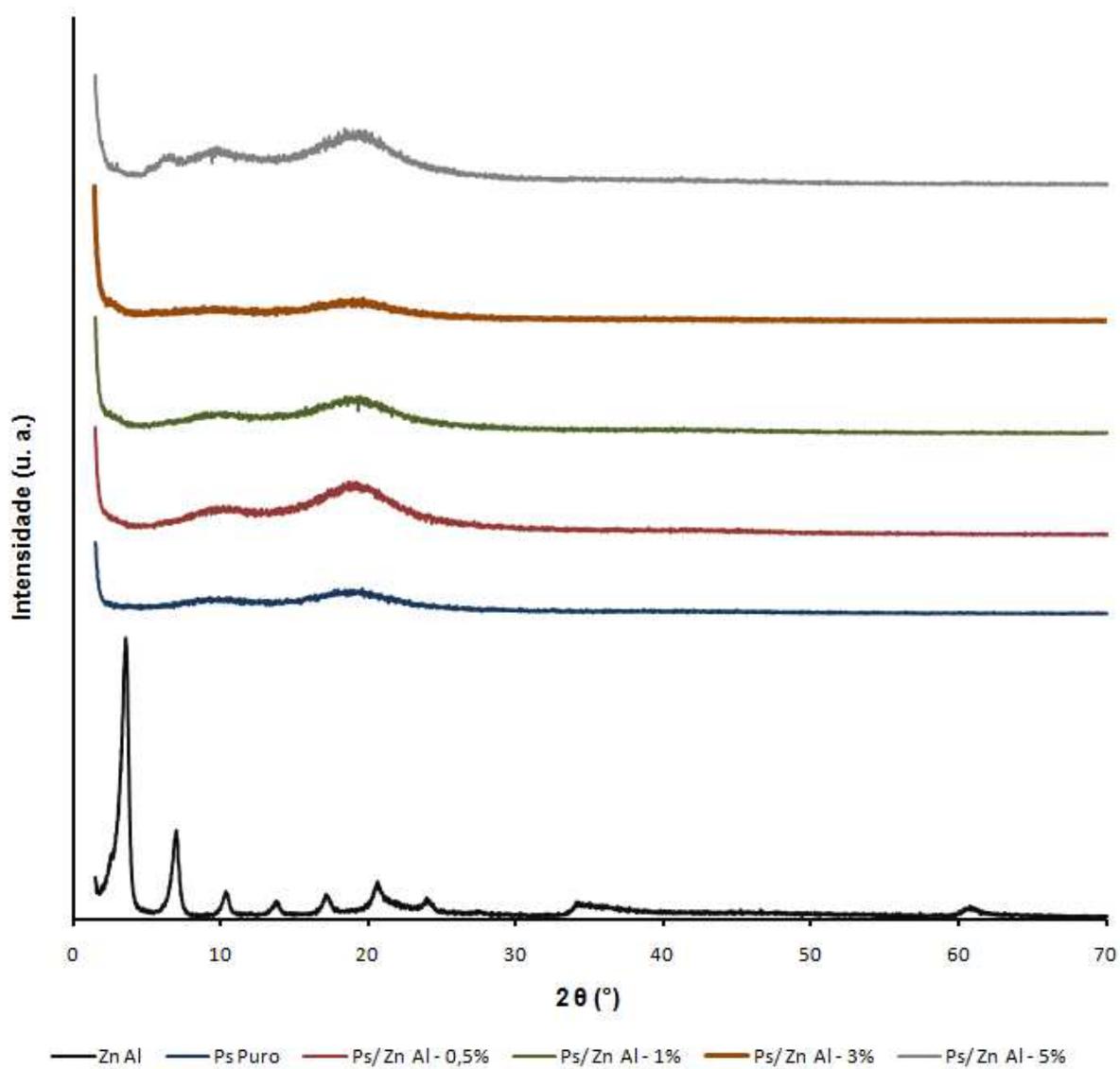


Figura 5.12: Difratogramas do HDL ($\text{Zn}_{0,66}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2(\text{DS})_{0,33}$); PS puro e nanocompósitos formados por PS - $\text{Zn}_{0,66}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2(\text{DS})_{0,33}$.

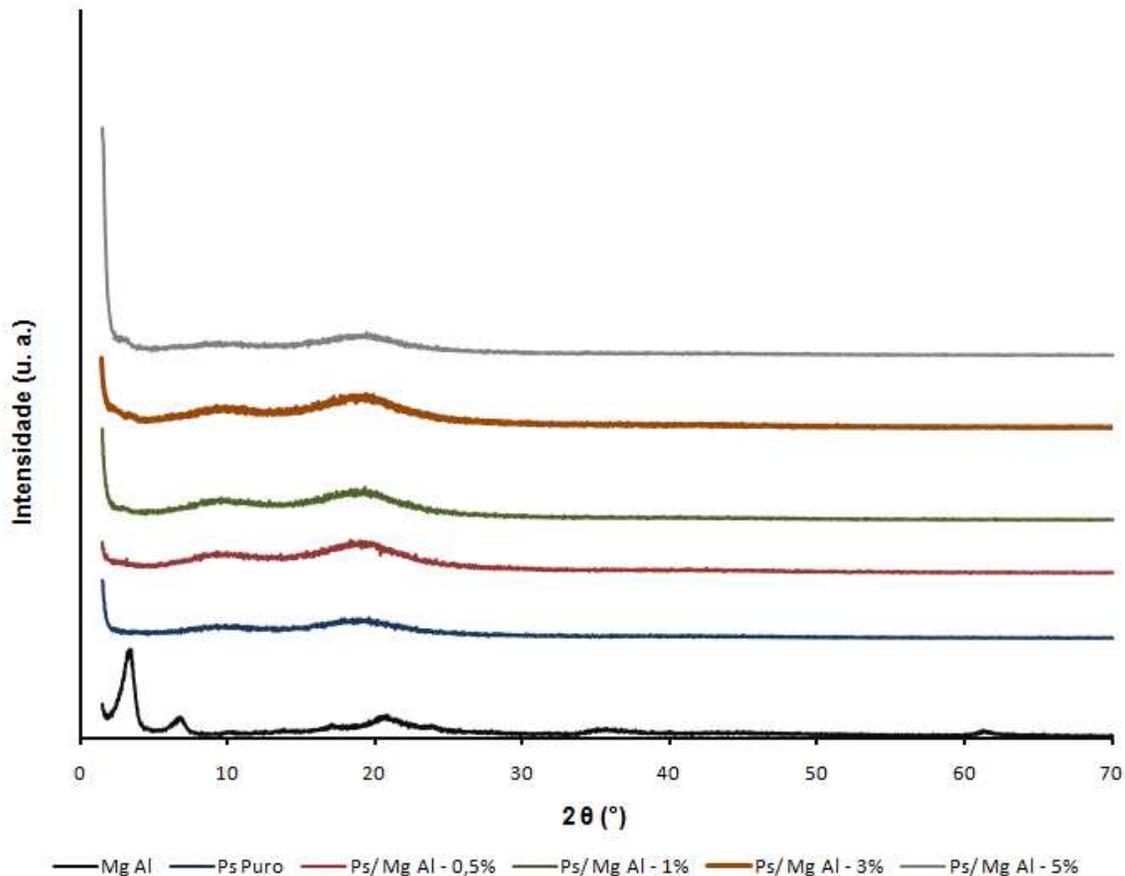


Figura 5.13: Difratogramas do HDL ($Mg_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$); PS puro e nanocompósitos formados por PS - $Mg_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$.

Outro fato interessante que deve ser notado é que até o valor estudado, 5% de carga inorgânica (HDL), não houve uma diferenciação em relação à estrutura (morfologia) dos nanocompósitos, todos formaram nanocompósitos esfoliados no caso dos PS - $Mg_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$, e nos PS - $Zn_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$ ocorreu uma exceção no PS - 5% $Zn_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$, que apresentou um pico muito sutil que pode ser de alguma organização do HDL na matriz polimérica.

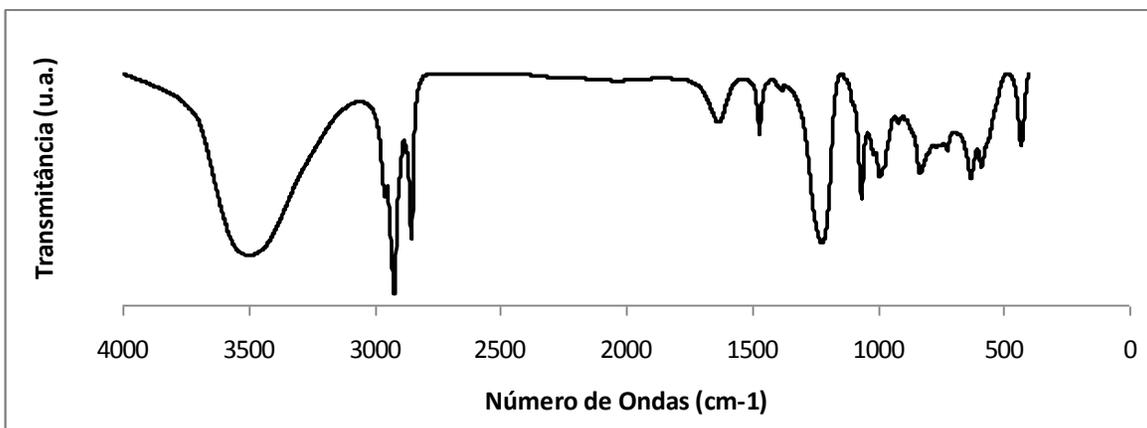
5.3 – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A terceira análise realizada neste trabalho foi o ensaio de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier. Basicamente esta análise é fundamentada na medida de energia absorvida pela vibração de cada uma das ligações químicas presentes nos materiais analisados. Através desta medida de energia absorvida pela ligação química, é possível caracterizar os materiais sintetizados determinando e identificando os principais grupos funcionais existentes em suas moléculas.

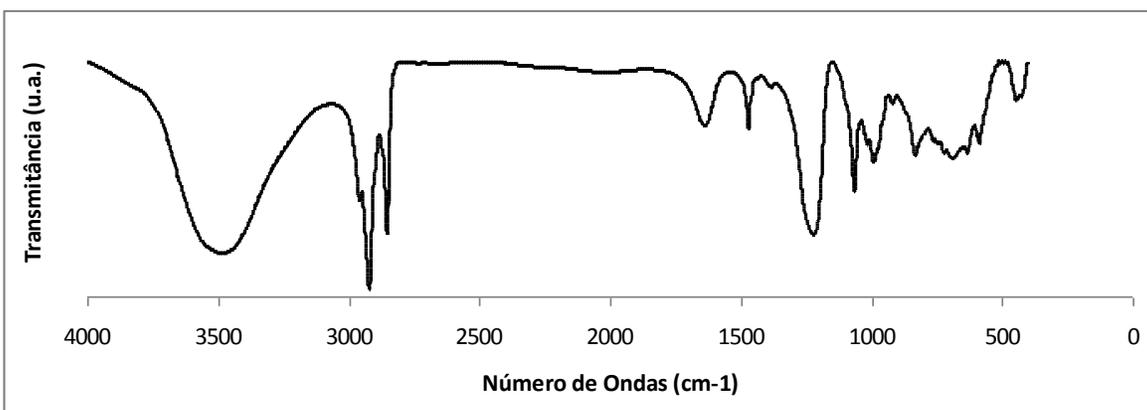
Os HDL's ($Mg_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$ e $Zn_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$) sintetizados neste trabalho foram os primeiros a serem caracterizados através do FTIR. Nesta caracterização foram observadas as ligações típicas esperadas para estes materiais, bem como novamente provado (como já provado através do teste de inchamento Foster e DRX) que os HDL's foram efetivamente modificados com DS. Na figura 5.14 são mostrados os espectros dos HDL's.

Os espectros obtidos para os HDL's são muito parecidos. Eles mostram valores em números de ondas próximos de 3500 e 1630 cm^{-1} , que correspondem às bandas de deformação axial e angular respectivamente em moléculas de água, presentes em seus espaços interlamelares. Na região de $823 - 429\text{ cm}^{-1}$ são observadas bandas de vibrações referentes aos $M - O$ ou $O - M - O$ (onde $M = Zn, Mg, Al$), caracterizando as ligações entre os cátions e oxigênio.

São observadas também nestes espectros bandas que fazem referência ao perfil do ânion DS nos HDL's. Em 2917 e 2850 cm^{-1} são observadas bandas estreitas de deformação axial dos grupos CH_2 e CH_3 do DS. Em 1210 cm^{-1} existe uma banda referente à deformação angular do grupo sulfato também presente no DS, junto a várias vibrações relativas aos movimentos de deformação da cadeia de CH_2 abaixo de 1062 cm^{-1} . Estas bandas relativas ao DS comprovam mais uma vez que os HDL's sintetizados realmente foram modificados.



(a)



(b)

Figura 5.14: Espectros de FTIR para os dois tipos de HDL's sintetizados, (a) $Zn_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$ e (b) $Mg_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$.

Caracterizados os HDL's, o próximo passo foi caracterizar o poliestireno puro (Figura 5.15), para assim comparar este com os HDL's e nanocompósitos.

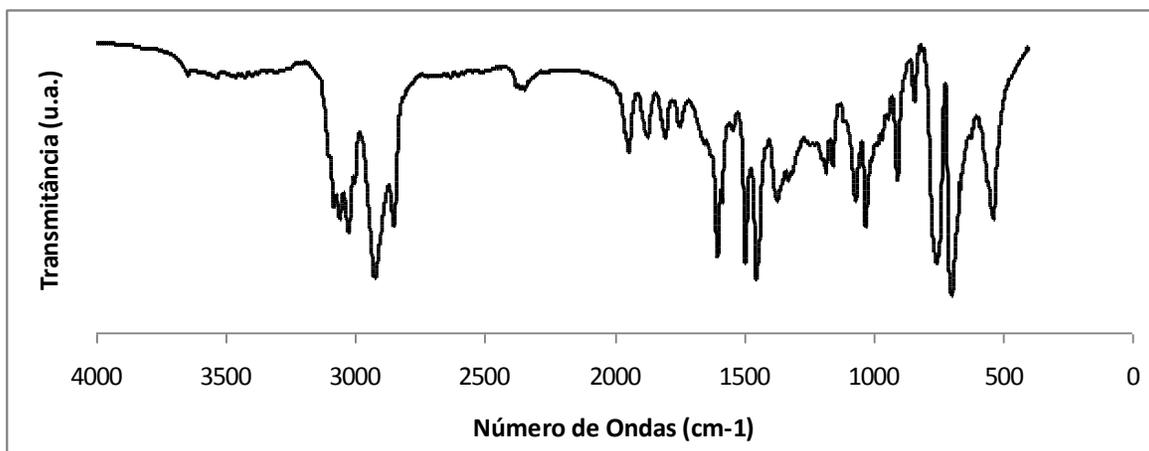


Figura 5.15: Espectro de FTIR para o poliestireno puro.

No espectro do poliestireno puro são observadas bandas de absorção em $3068 - 2847 \text{ cm}^{-1}$ características da deformação axial do grupo C – H, na região de $2000 - 1680 \text{ cm}^{-1}$ bandas referentes às ligações (combinações) encontradas no anel aromático e em 1598 e 1491 cm^{-1} bandas da deformação axial do grupo C = C [36, 69, 72].

Outras bandas encontradas no espectro do poliestireno puro são na região de 1459 e 1361 cm^{-1} , que caracterizam a deformação angular do grupo CH_2 , em 747 e 693 cm^{-1} , que caracterizam deformação angular do grupo CH no anel aromático e em 533 cm^{-1} referente a deformação axial também do grupo CH no anel aromático [36, 69, 72].

Caracterizados os HDL's e o poliestireno puro esta mesma análise foi feita para os nanocompósitos sintetizados.

As figuras 5.16 e 5.17 mostram os espectros para os dois nanocompósitos produzidos em todas as proporções.

As figuras 5.18 e 5.19 mostram os espectros dos dois nanocompósitos sintetizados junto com os do correspondente HDL e poliestireno puro.

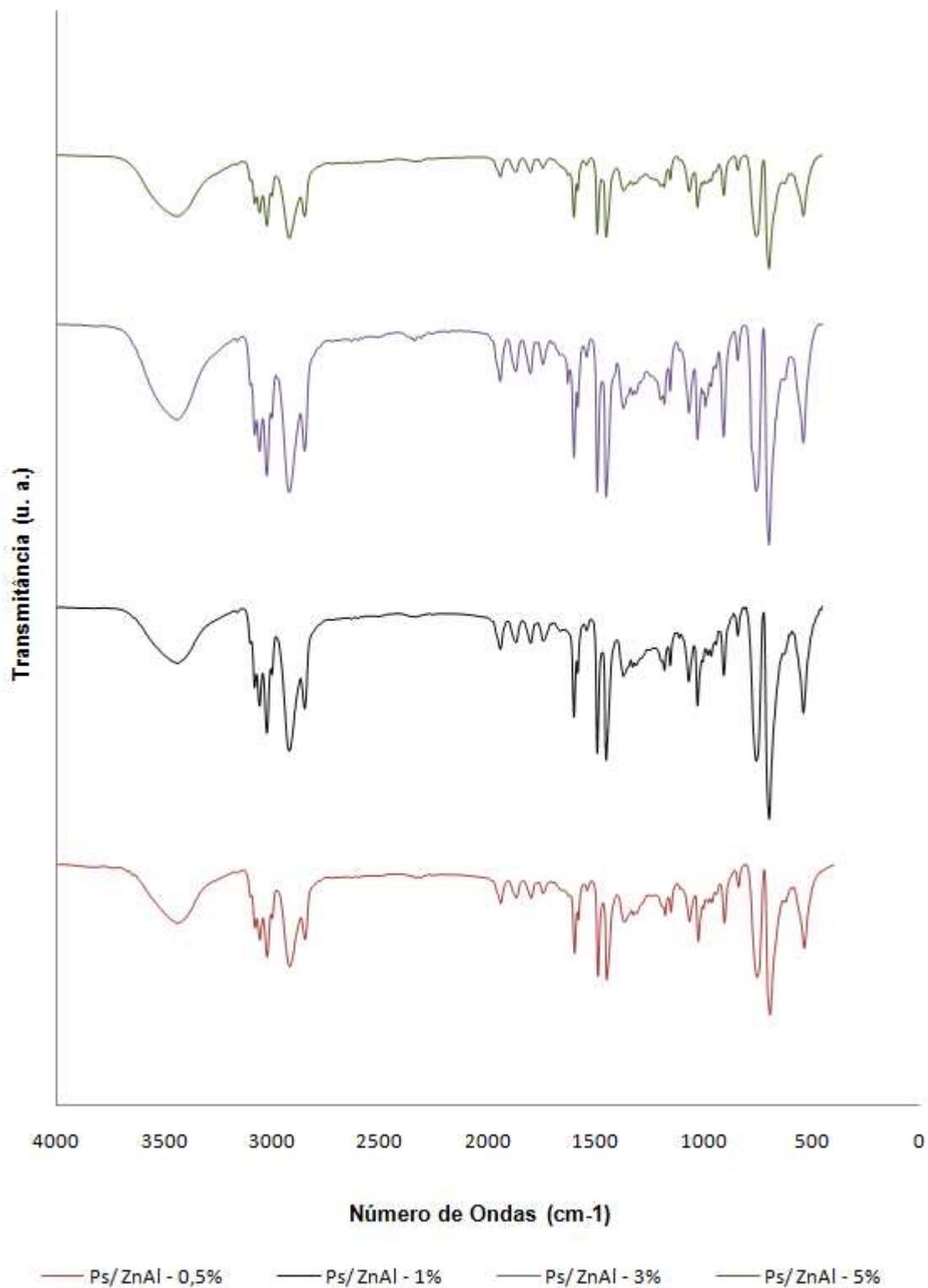


Figura 5.16: Espectros de FTIR para o nanocompósito de PS - $Zn_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$.

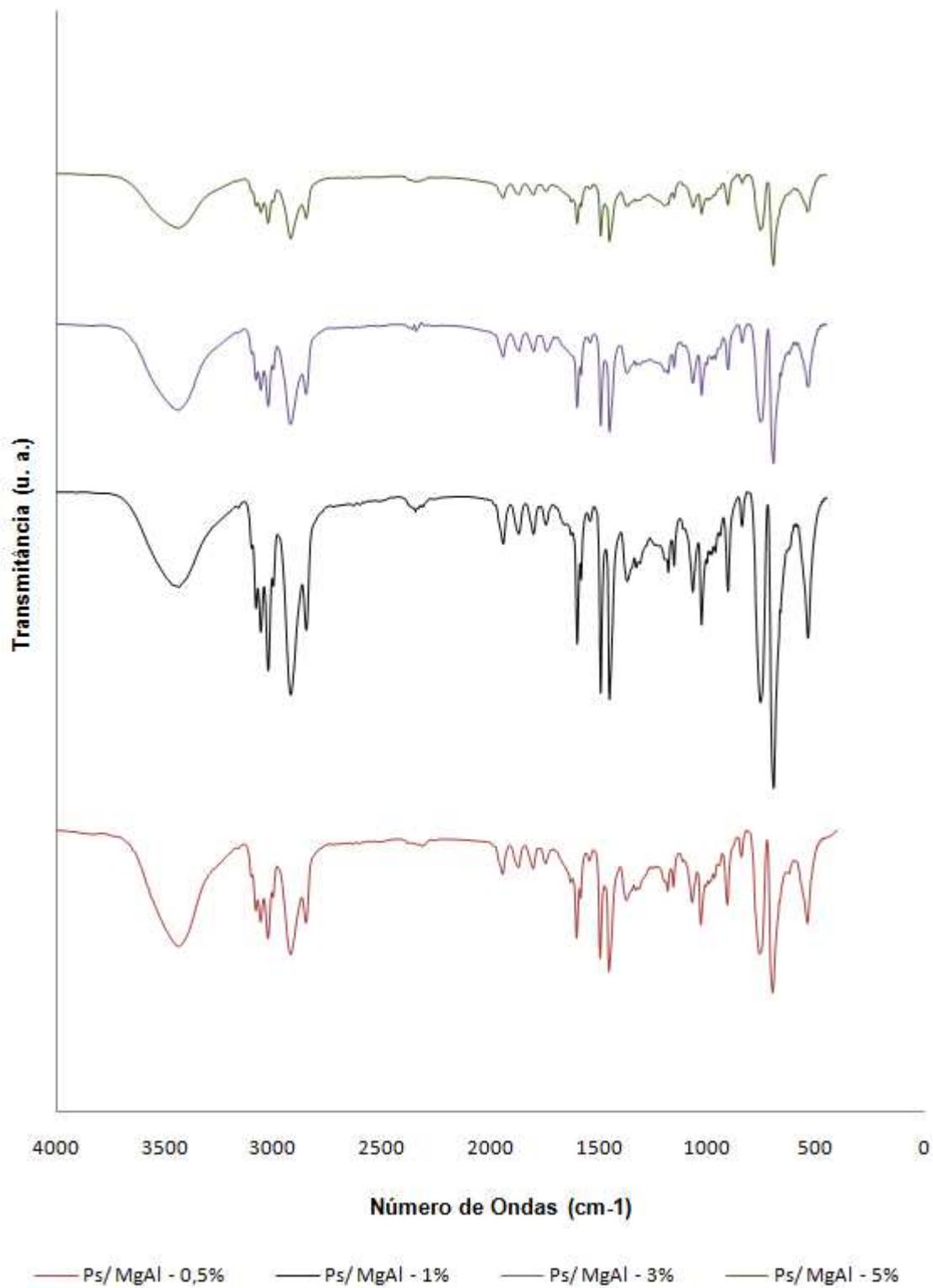


Figura 5.17: Espectros de FTIR para o nanocompósito de PS - $Mg_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$.

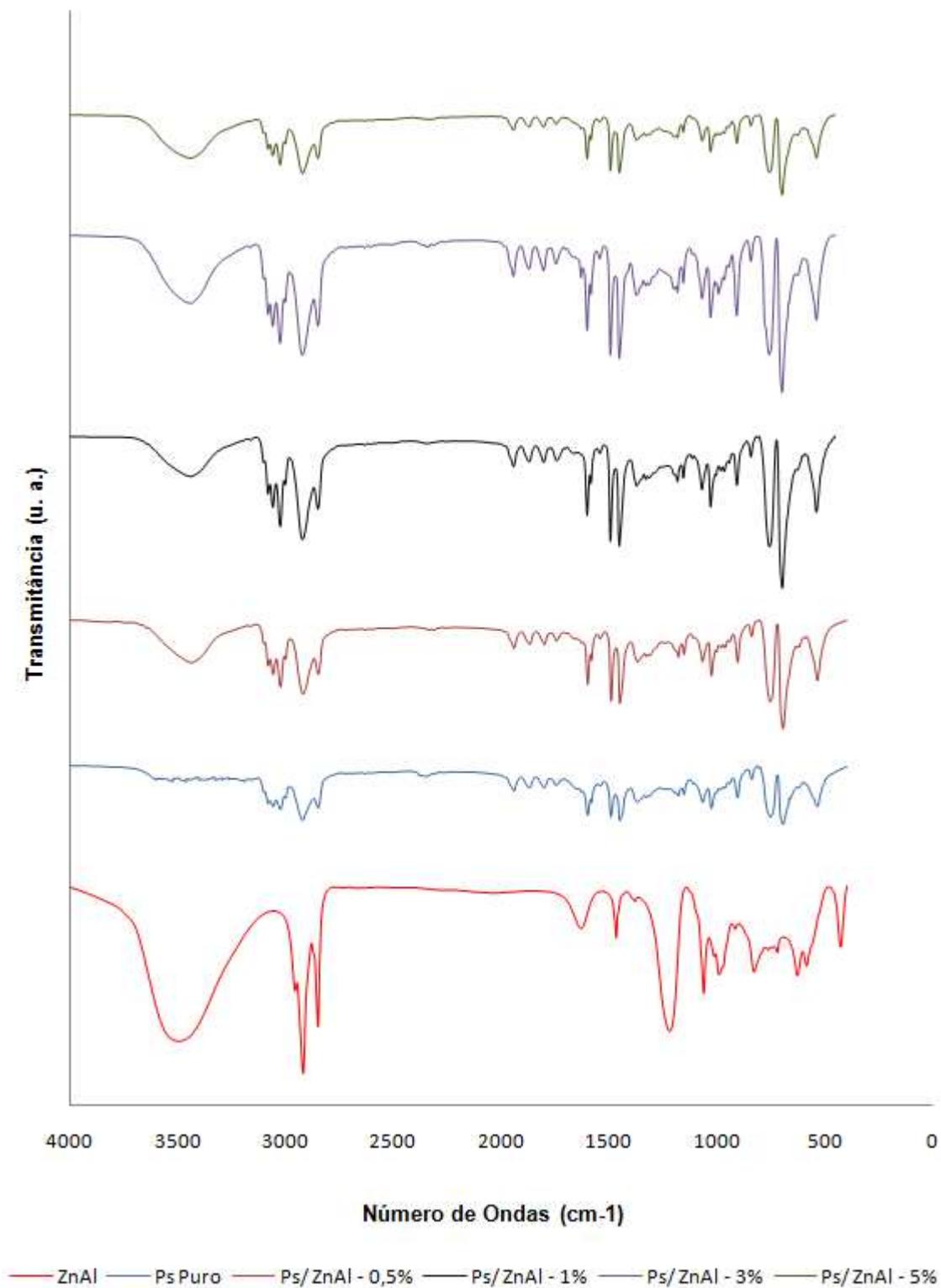


Figura 5.18: Espectros de FTIR dos nanocompósitos de PS - $Zn_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$, PS puro e HDL.

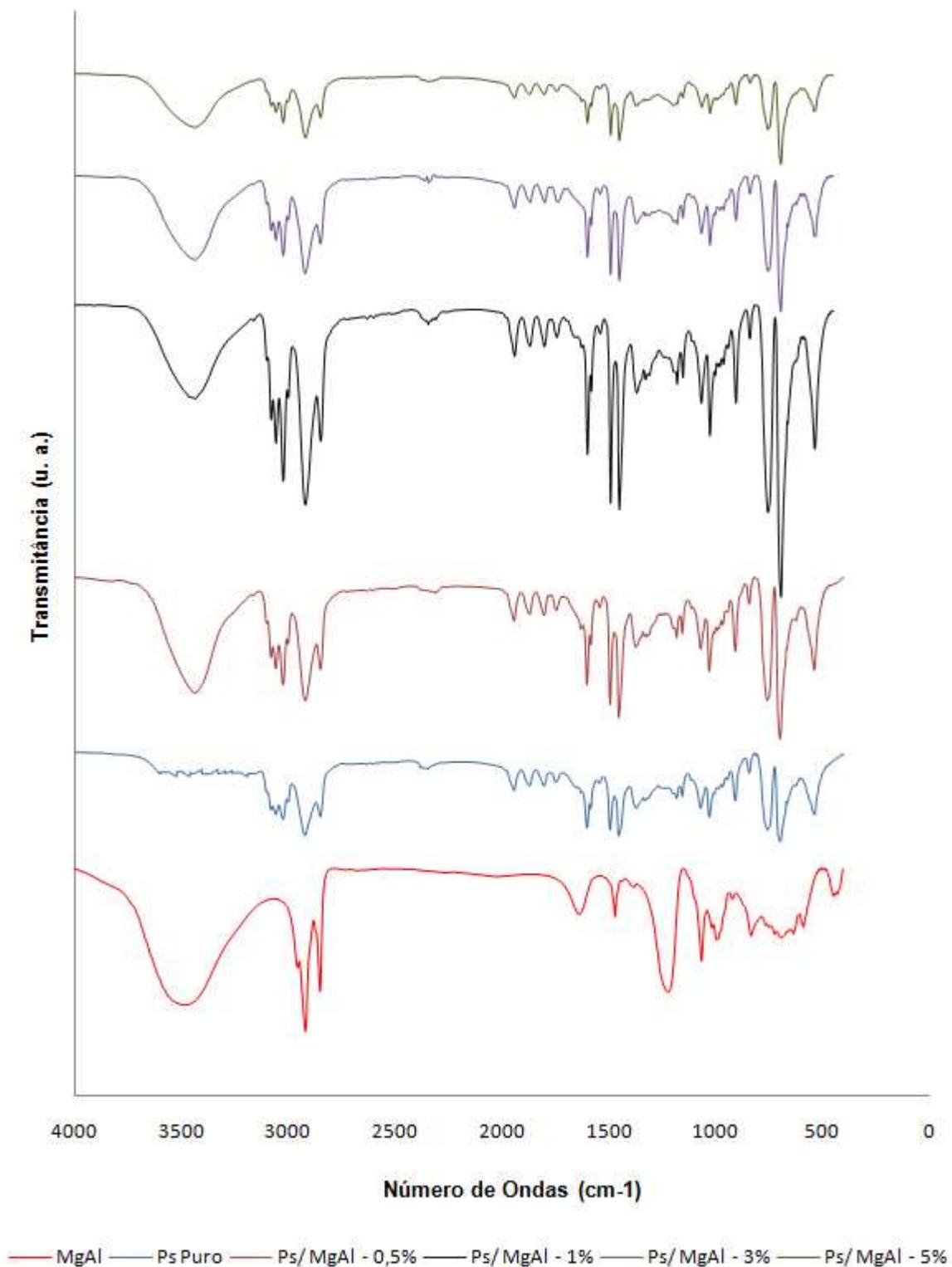


Figura 5.19: Espectros de FTIR dos nanocompósitos de PS - $Mg_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$, PS puro e HDL.

Nos espectros dos nanocompósitos é observada uma banda bem característica que existe nos HDL's e não existe no poliestireno em 3500 cm^{-1} , a qual correspondente à deformação axial da molécula de água. Também são observadas nestes espectros bandas bem características do poliestireno puro e que não estão presentes nos espectros dos HDL's como em 3068 cm^{-1} , banda característica do grupo C – H e em $2000 - 1680\text{ cm}^{-1}$, que são bandas características das ligações (combinações) encontradas no anel aromático.

Assim através dos espectros mostrados nas figuras 5.14, 5.15, 5.16, 5.17, 5.18 e 5.19 é possível verificar que os dois nanocompósitos sintetizados apresentam combinações do HDL e poliestireno puro, fato que comprova a existência destes dois materiais nos nanocompósitos sintetizados.

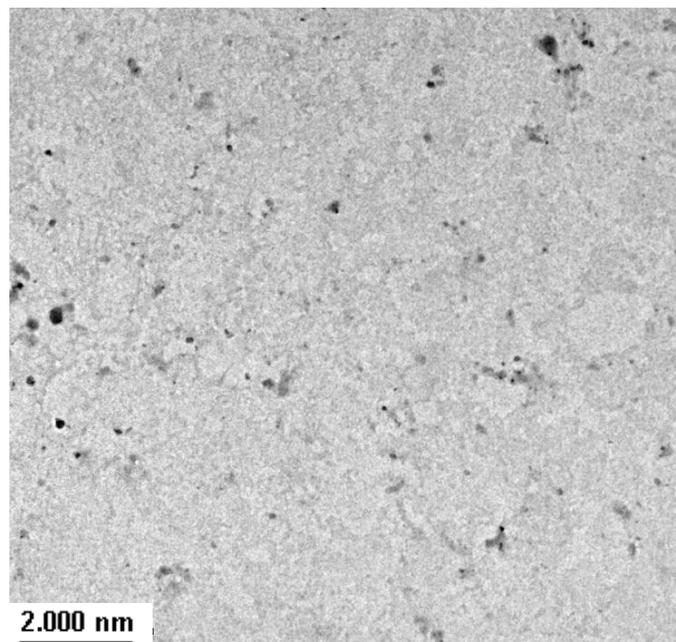
5.4 – Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A quarta técnica de caracterização utilizada neste trabalho foi a análise no microscópio eletrônico de transmissão. Esta análise tem como principal função visualizar a microestrutura do material analisado.

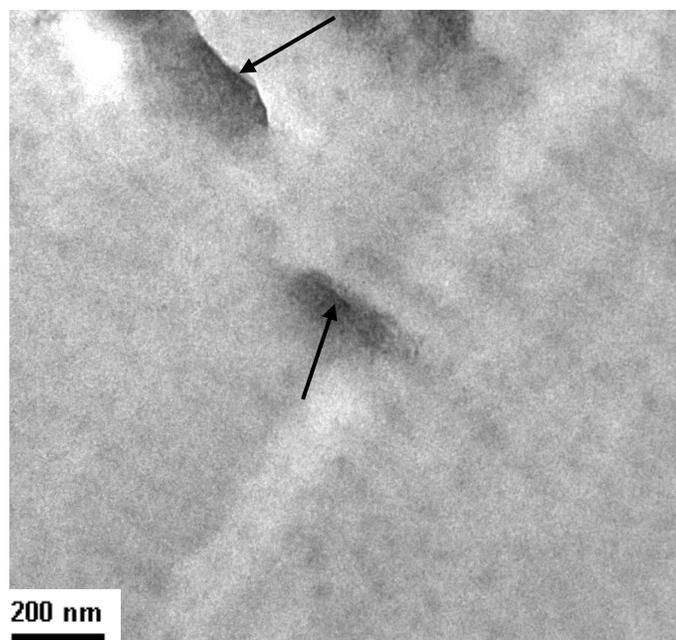
Neste trabalho foi realizada esta análise para investigar a morfologia dos nanocompósitos, como os HDL's estão dispersos na matriz polimérica.

A figura 5.20 mostra as imagens obtidas do nanocompósito de PS - ZnAl/DS com maior percentual de HDL, 5%.

Através da figura 5.20 (a) é possível observar que as lamelas de HDL, pontos escuros na imagem, estão distribuídas aleatoriamente na matriz polimérica (parte clara da imagem). Não existe um ordenamento das lamelas, estas se apresentam delaminadas, demonstrando que o pequeno pico encontrado no resultado obtido na DRX não caracteriza uma organização das lamelas de HDL, estrutura intercalada-esfoliada, mas sim um pequeno desvio da análise.



(a)



(b)

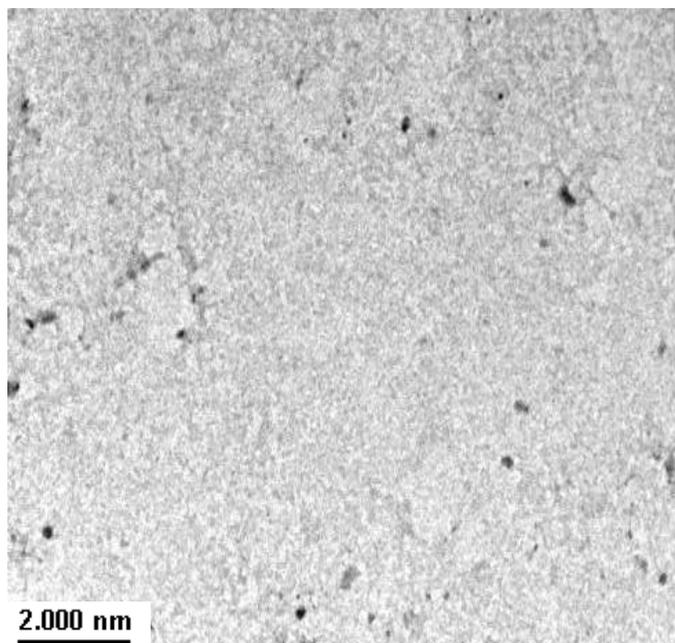
Figura 5.20: Imagens da análise de MET para o nanocompósito de PS - $Zn_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$ - 5%. Imagem (a) em baixa resolução e (b) em alta resolução.

Na figura 5.20 (b) é apresentada uma imagem do MET em alta resolução. Nesta imagem é possível observar claramente a existência de duas lamelas de HDL, lamelas (riscos) mais escuros dentro dos pontos mais cinza na imagem, sinalizadas por setas. Estas lamelas se encontram dispersas na matriz polimérica, não existem evidências destas lamelas apresentarem alguma estrutura cristalina, algum tipo de ordenação, caracterizando a estrutura de natureza esfoliada deste nanocompósito sintetizado. Através desta imagem também é possível estimar a espessura das lamelas de HDL dispersa na matriz polimérica, estas lamelas apresentam valores estimados inferiores a 1 nm, valor que corresponde ao apresentado em literatura^[37, 38, 68, 71]. Resultados similares podem ser observados em estudos de nanocompósitos poliméricos e HDL^[36, 37, 38, 69].

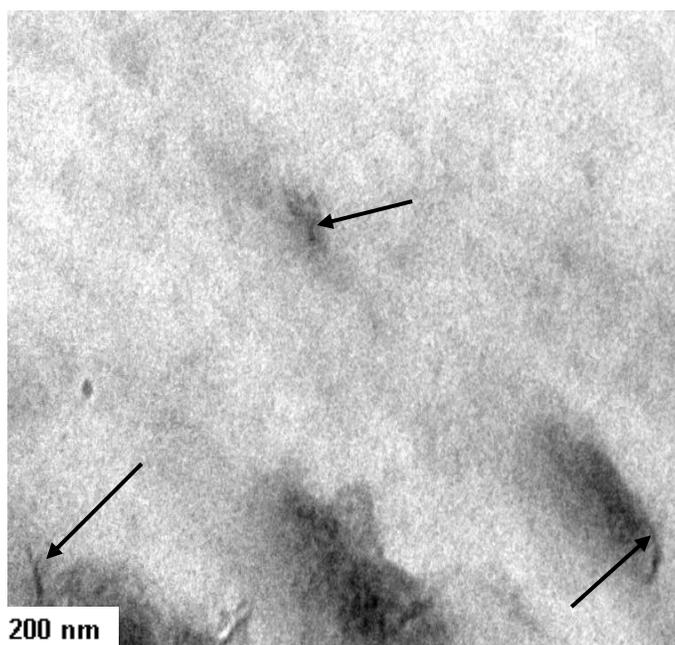
Esta mesma análise foi realizada para o nanocompósito de PS - MgAl/DS com maior percentual de HDL, 5%. A figura 5.21 mostra as imagens obtidas.

A figura 5.21 (a) mostra que as lamelas de HDL, pontos escuros na imagem, assim como para o nanocompósito anterior estão distribuídas aleatoriamente na matriz polimérica (parte clara da imagem). Não existe um ordenamento das lamelas, estas se apresentam delaminadas, confirmando o resultado obtido na DRX.

Na figura 5.21 (b) é apresentada uma imagem do MET em alta resolução. Nesta imagem é possível observar claramente a existência de três lamelas de HDL, lamelas (riscos) mais escuros dentro dos pontos mais cinza na imagem, sinalizadas por setas. Estas lamelas como pode ser observado na imagem se encontram dispersas na matriz polimérica, não existem evidências destas lamelas apresentarem algum tipo de ordenação, caracterizando a estrutura de natureza esfoliada deste nanocompósito sintetizado.



(a)



(b)

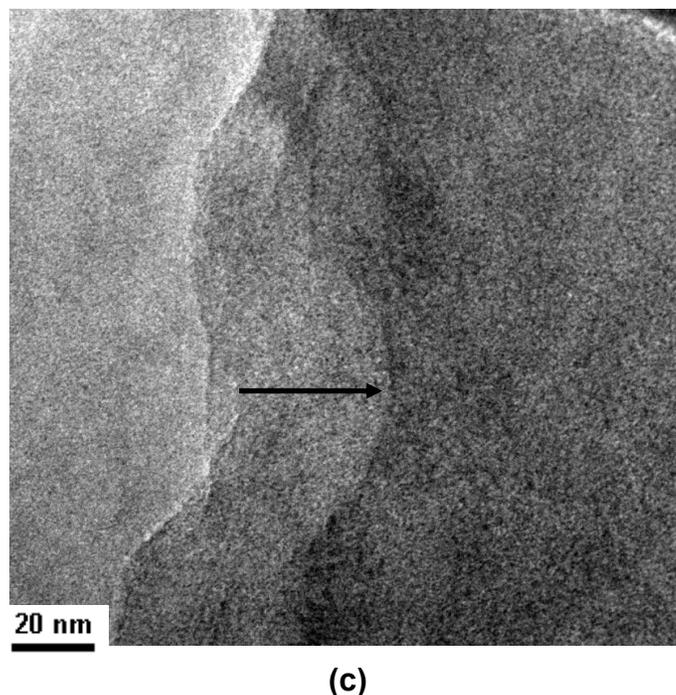


Figura 5.21: Imagens da análise de MET para o nanocompósito de PS - $Mg_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$ - 5%. Imagem (a) em baixa resolução, (b) e (c) em alta resolução.

A figura 5.21 (c) apresenta uma imagem em baixa resolução, 20 nm, onde é possível observar uma lamela de HDL, sinalizada na imagem por uma seta. Através desta imagem além da confirmação da natureza esfoliada deste material, pois nessa resolução observamos apenas uma lamela de HDL delaminada, também é possível estimar a espessura da lamela de HDL, esta lamela apresenta valor estimado inferior a 1 nm, valor que corresponde ao apresentado em literatura^[37, 38, 68, 71]. Resultados similares podem ser observados em estudos de nanocompósitos poliméricos e HDL^[36, 37, 38, 69].

5.5 – Análise Termogravimétrica (TGA)

A quinta técnica de caracterização utilizada neste trabalho foi a análise termogravimétrica. Neste ensaio a variação de massa da amostra (perda) é determinada em função da temperatura e ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura.

Neste trabalho esta técnica foi utilizada com o objetivo de verificar a estabilidade térmica dos nanocompósitos produzidos e compará-los ao poliestireno puro.

O primeiro material a ser analisado por esta técnica foi o poliestireno puro, como pode ser observado na figura 5.22. O poliestireno apresentou uma característica muito marcante e conhecida neste ensaio. Este material começou a se degradar, perder massa, a uma temperatura em torno de 360°C, a partir deste ponto, o material polimérico e suas cadeias foram degradadas até valores de temperatura em torno de 427°C, onde quase a totalidade do material foi consumido.

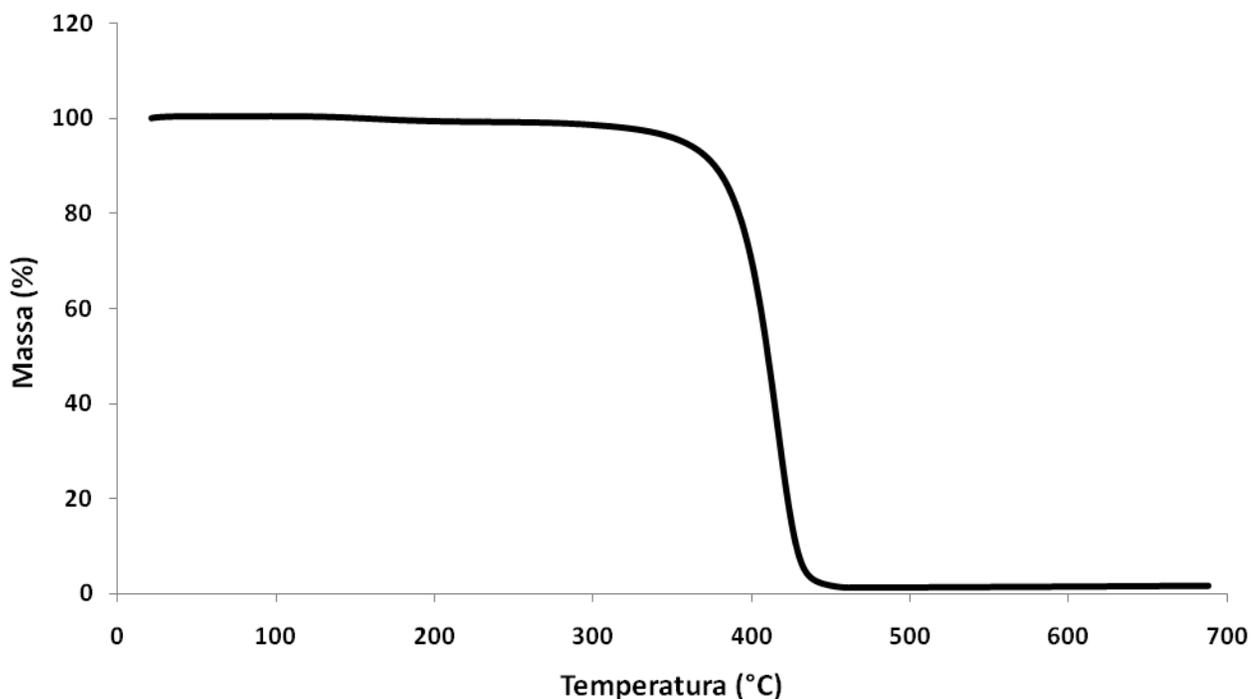


Figura 5.22: Gráfico do ensaio de TGA para o poliestireno puro.

Realizada a análise para o poliestireno puro, o próximo passo foi realizar o mesmo ensaio para os nanocompósitos.

Foi realizado o ensaio para os nanocompósitos de PS - ZnAl/DS e PS - MgAl/DS. De uma forma geral nestes nanocompósitos foi verificado um passo de degradação em valores de 130 a 220°C, principalmente nos nanocompósitos com 3 e 5% de HDL, os com 0,5 e 1% essa degradação é muito sutil. Esta degradação inicial é caracterizada pela evaporação de água presente nos espaços interlamelares e das hidroxilas presentes nas lamelas do HDL. O segundo passo de degradação ocorre em valores por volta de 350°C e se estende até a quase completa degradação do material em torno de 450°C. Este segundo passo corresponde a degradação térmica das cadeias poliméricas presentes nos nanocompósitos [36, 37, 69].

Nas figuras 5.23 e 5.24 pode-se observar o comportamento do poliestireno puro com todos os nanocompósitos sintetizados de PS – ZnAl/DS e PS – MgAl/DS.

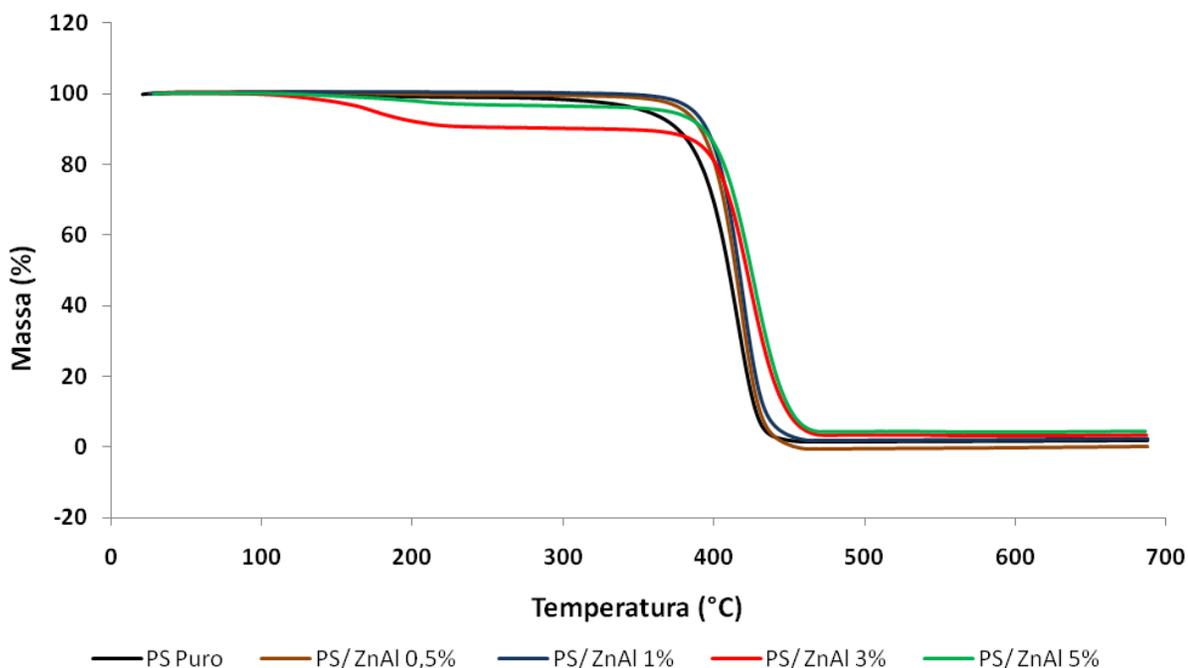


Figura 5.23: Gráfico do ensaio de TGA para o poliestireno puro e todos os nanocompósitos de PS – ZnAl/DS.

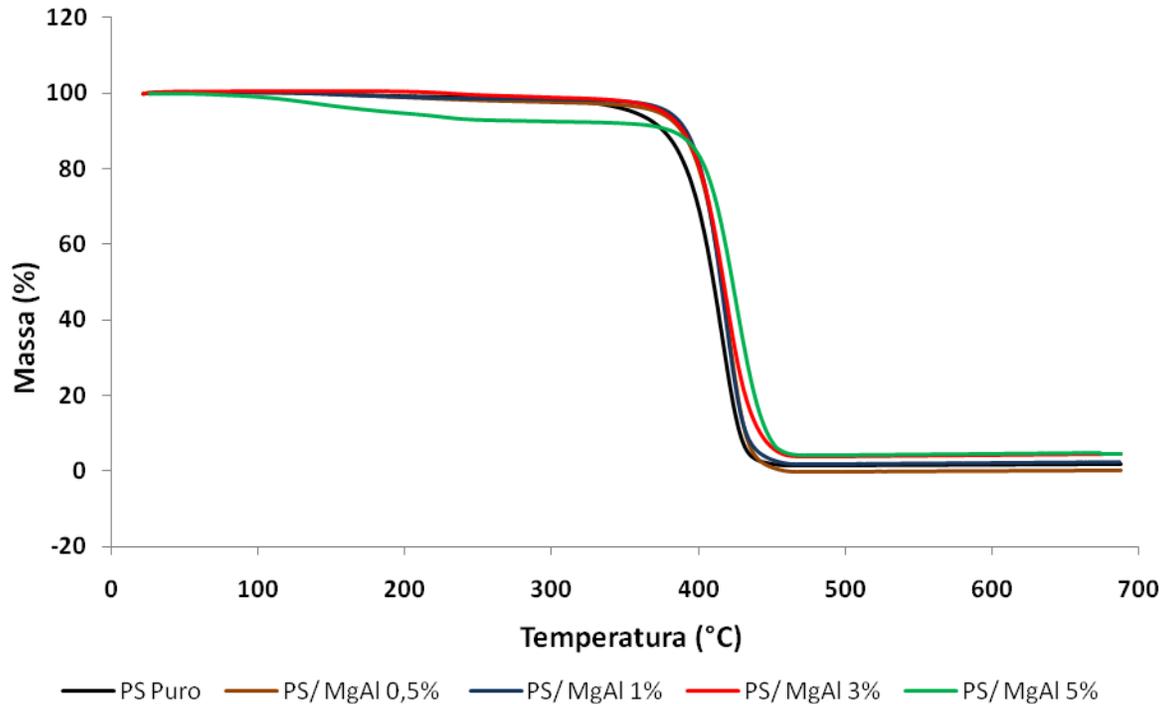


Figura 5.24: Gráfico do ensaio de TGA para o poliestireno puro e todos os nanocompósitos de PS – MgAl/DS.

Através destas análises também foi possível observar que a degradação dos nanocompósitos ocorre de forma mais lenta em todos os casos quando comparado com o poliestireno puro. Basicamente este fato se deve à interação entre o polímero e os HDL's, onde temos partículas com nanômetros criando uma grande área superficial de contato entre HDL's e poliestireno, o que acarreta formação de ligações mais fortes e em maior número, possibilitando que ocorra uma boa interação entre matriz e reforço. Com esta interação entre reforço e matriz, este material apresenta uma maior resistência à difusão de oxigênio e compostos voláteis, outro fato de extrema importância para degradação mais lenta [36, 37, 69].

Quando utiliza-se 50% de perda de peso como ponto de comparação entre os materiais obtemos resultados promissores.

Para a análise realizada no poliestireno puro no ponto de comparação foi obtido um valor de 410°C, neste mesmo ponto para os nanocompósitos de PS –

ZnAl/DS com 0,5% o resultado obtido foi de 420°C, com 1% 425°C, com 3% 430°C e com 5% 435°C.

Assim os nanocompósitos com 0,5%, 1%, 3% e 5% apresentam um aumento de 10°C, 15°C, 20°C e 25°C respectivamente. Portanto estes novos materiais apresentam uma maior estabilidade térmica que o poliestireno puro. Este aumento na estabilidade térmica permite atribuir uma possível melhora na propriedade de resistência a chama destes nanocompósitos.

Já para a análise realizada no nanocompósitos de PS – MgAl/DS com 0,5% foi obtido um valor de 420°C, com 1% 420°C, com 3% 425°C e com 5% 436°C.

Assim os nanocompósitos com 0,5%, 1%, 3% e 5% apresentam um aumento de 10°C, 10°C, 15°C e 26°C respectivamente. Portanto estes novos materiais também apresentam uma maior estabilidade térmica que o poliestireno puro, como ocorreu no caso do nanocompósito com ZnAl. Este aumento na estabilidade térmica nos refere a uma melhora na propriedade resistência a chama também destes nanocompósitos.

Estes novos nanocompósitos sintetizados apresentam com o maior volume de material inorgânico, 5%, um ganho muito próximo para os dois, com valores em torno de 26°C. Com esse ganho estes materiais apresentam características de materiais mais estáveis termicamente e, consequentemente, podem vir a ter características de resistência a chama quando comparados ao polímero puro.

5.6 – Teste de Inflamabilidade

A sexta e última técnica de caracterização utilizada neste trabalho foi o teste de inflamabilidade. Neste ensaio o material é sujeito a condições extremas, este é 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 inflamabilidade do poliestireno puro e nanocompósitos sintetizados.

Como descrito na secção 4.3.6 este teste é similar ao teste de inflamabilidade da UL 94 HB com modificação no corpo de prova devido à escassez de material, obtido por síntese em ampola^[67], portanto este teste é usado neste trabalho como um ensaio comparativo entre os materiais sintetizados, não sendo aplicada as normas da UL para descrição dos mesmos.

O primeiro material que passou pelo teste de inflamabilidade foi o poliestireno puro, seguido por todos os nanocompósitos de PS – ZnAl/DS e PS – MgAl/DS. O cálculo utilizado para comparação destes ensaios foi o grau de queima, que correlaciona mm queimados por minuto. Os resultados obtidos são apresentados nas figuras 5.25 e 5.26.

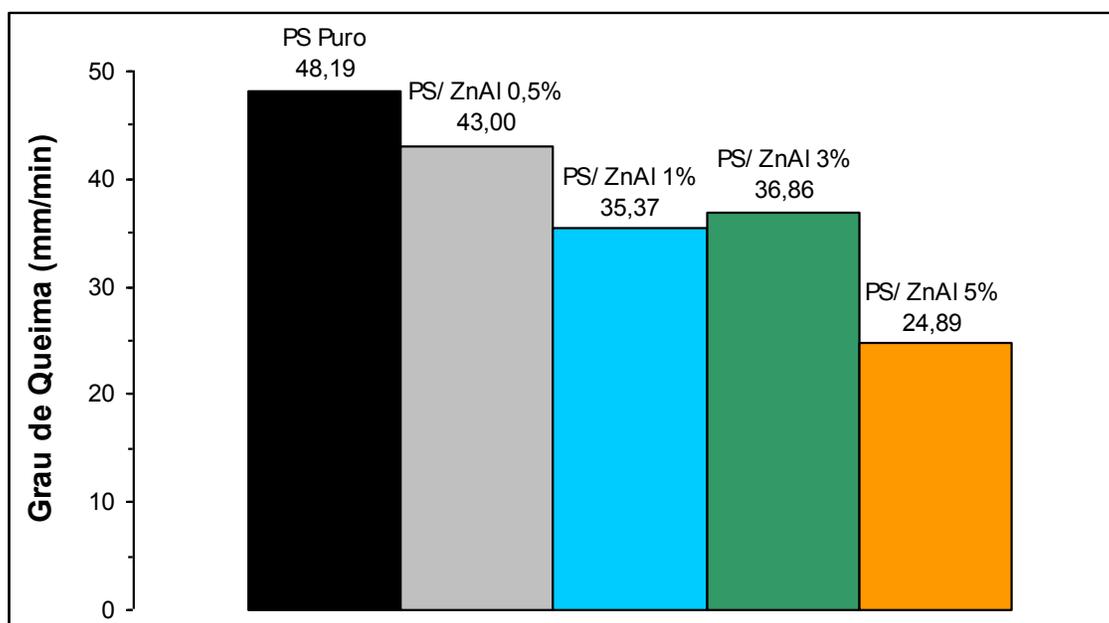


Figura 5.25: Teste de inflamabilidade para PS puro e nanocompósitos de PS – ZnAl/DS.

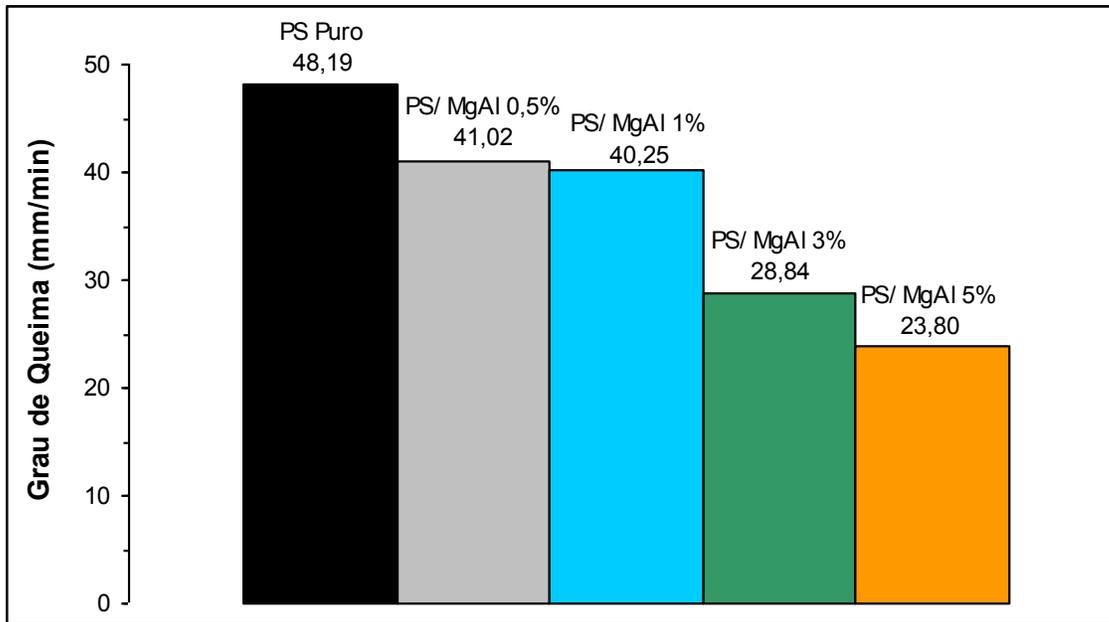


Figura 5.26: Teste de inflamabilidade para PS puro e nanocompósitos de PS – MgAl/DS.

Por meio dos resultados obtidos para o teste comparativo de inflamabilidade, os resultados de melhora na característica de inflamabilidade (resistência a chama) que eram esperados pela análise de TGA foram confirmados.

A figura 5.25 mostra que a diferença no grau de queima do poliestireno puro para o nanocompósito com maior percentual de HDL (5%) chegou a 48,35%, ou seja, o nanocompósito com 5% de HDL em sua composição queima 48,35% a menos que o poliestireno puro.

As diferenças percentuais de queima para o nanocompósito de ZnAl podem ser vistas na tabela 5.2.

Os resultados obtidos para o nanocompósito de ZnAl apresentam uma relação com os resultados obtidos para a análise de TGA, onde o aumento na quantidade de HDL na composição do nanocompósito acarreta um aumento na estabilidade térmica e conseqüentemente um aumento na característica de resistência a chama (retardante de chama). Apenas é válido fazer uma ressalva para o resultado obtido do PS – ZnAl/DS 3%, que apresentou um resultado

destoante dos demais. Todavia é importante enfatizar que devido à escassez de material este ensaio de inflamabilidade foi realizado uma única vez para todos os nanocompósitos, portanto este resultado destoante pode ser explicado pelo erro existente no processo. Principalmente no corpo de prova, o qual não passou por nenhum tipo de homogeneização e minimização de defeitos.

Tabela 5.2: Diferença do grau de queima dos nanocompósitos em relação ao PS puro, diferença em %.

	0,5%	1,0%	3,0%	5,0%
PS - Zn Al/DS	10,77	26,60	23,51	48,35
PS - Mg Al/DS	14,88	16,48	40,15	50,61

Para o nanocompósito formado com MgAl, a figura 5.26 mostra que a diferença no grau de queima do poliestireno puro para o nanocompósito com maior percentual de HDL (5%) foi de 50,61%, ou seja, o nanocompósito com 5% de HDL em sua composição queima 50,61% a menos que o poliestireno puro.

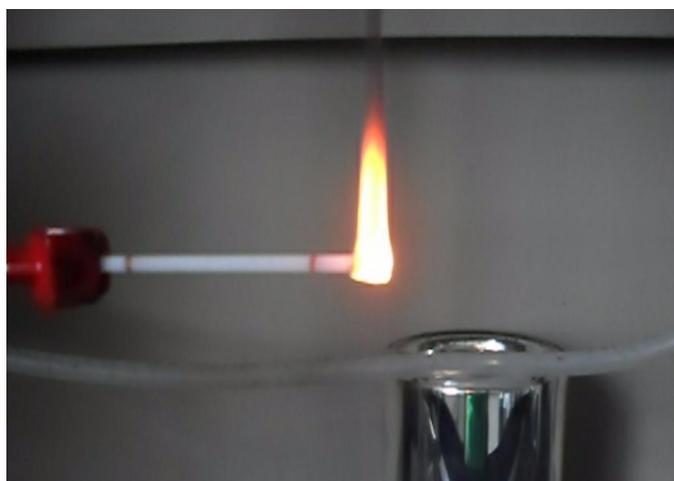
As diferenças percentuais de queima para o nanocompósito de MgAl também podem ser vistas na tabela 5.2.

Assim como para o nanocompósito formado por ZnAl, os formados por MgAl apresentaram alguma relação com os resultados obtidos para a análise de TGA, os nanocompósitos com 0,5% e 1%, que na TGA apresentaram ambos 10° C de aumento na estabilidade térmica, no teste de inflamabilidade também apresentaram resultados muito próximos.

A figura 5.27 ilustra a chama no teste para o nanocompósito de PS – MgAl/DS 5%, onde foi obtido o melhor resultado e o PS puro.



(a)



(b)

Figura 5.27: Teste de inflamabilidade, (a) imagem do teste para o PS puro e (b) imagem do teste para PS – MgAl/DS 5%.

Através da figura 5.27 é possível observar a diferença entre as chamas para o teste de inflamabilidade, a chama do poliestireno puro é maior e mais extensa do que a chama para o nanocompósito.

Com os resultados obtidos neste teste é possível vislumbrar um grande potencial de aplicação para estes materiais sintetizados. Os resultados mostram

que os nanocompósitos apresentam de uma forma geral com 5% de HDL um grau de queima 50% inferior ao obtido para o poliestireno puro.

6 – CONCLUSÕES

Neste trabalho foram sintetizados com sucesso dois tipos de nanocompósitos formados por PS - $Zn_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$ e PS - $Mg_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$. Estes novos nanocompósitos, que não existem na literatura até o presente momento, foram caracterizados por difração de raios-x (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e teste de inflamabilidade.

Para síntese deste nanocompósitos foram sintetizados os HDL's modificados com DS. Os HDL's sintetizados neste trabalho foram o $Zn_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$ e $Mg_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$, que foram caracterizados através de teste de inchamento Foster, difração de raios-x (DRX) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Através das caracterizações realizadas nos HDL's, foi possível confirmar que o material sintetizado realmente pode ser classificado com um HDL e que foi modificado com DS, possibilitando assim sua mistura com o monômero para posterior síntese dos nanocompósitos.

Foi sintetizado também com sucesso neste trabalho o poliestireno puro para comparação de suas propriedades com os nanocompósitos. Este poliestireno puro foi caracterizado por difração de raios-x (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e teste de inflamabilidade.

Os nanocompósitos sintetizados foram produzidos com quatro composições diferentes, sendo elas 0,5%, 1%, 3% e 5% de HDL para os dois tipos de nanocompósitos.

As análise de DRX e MET mostraram que os nanocompósitos sintetizados em todas as composições apresentaram estrutura ou morfologia de natureza esfoliada, já a análise de FTIR permitiu a identificação dos grupos funcionais presentes nos nanocompósitos, comprovando a existência de PS e HDL modificado nos nanocompósitos sintetizados.

Os nanocompósitos apresentaram, em todas as composições sintetizadas, estabilidade térmica maior que a do poliestireno puro. Para o nanocompósito de ZnAl com maior quantidade de HDL na composição (5%), foi obtido um aumento de 25°C e para o nanocompósito de MgAl também com maior quantidade de HDL na composição (5%), foi obtido um aumento de 26°C, quando utiliza-se 50% de perda de peso como ponto de comparação.

No teste de inflamabilidade, a diferença no grau de queima do poliestireno puro para o nanocompósito formado por ZnAl com maior percentual de HDL (5%) chegou a 48,35%, ou seja, o nanocompósito com 5% de HDL em sua composição queima 48,35% a menos que o poliestireno puro. Para o nanocompósito formado com MgAl a diferença no grau de queima do poliestireno puro para o nanocompósito com maior percentual de HDL (5%) obtido foi de 50,61%.

Através deste trabalho foi possível observar que os dois nanocompósitos produzidos, um com $Zn_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$ e o outro com $Mg_{0,66} Al_{0,33} (OH)_2 (DS)_{0,33}$, não apresentaram muitas diferenças nas caracterizações utilizadas, sendo sempre os resultados obtidos muito próximos. Portanto é possível concluir que para estes nanocompósitos produzidos as composições químicas utilizadas nos HDL's não influenciam de maneira efetiva suas características.

E por fim, com o trabalho finalizado e por meio dos resultados obtidos para os novos nanocompósitos sintetizados, é possível vislumbrar um futuro promissor para estes materiais devido à vasta gama de aplicação destes materiais em diversos campos da indústria e pesquisa.

7 – SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Como sugestões para trabalhos futuros:

- Ampliar as caracterizações para estes nanocompósitos, a fim de se possuir um completo mapeamento de suas características. Estas caracterizações se dariam através de ensaio mecânicos, térmico, elétricos e etc.
- Desenvolver processos de produção destes nanocompósitos em escala industrial.
- Desenvolver outros HDL's com composições diferentes e sintetizar novos nanocompósitos de poliestireno – HDL e caracterizá-los.
- Desenvolver outros nanocompósitos com os HDL's utilizados neste trabalho, mas com outros polímeros como matrizes.

8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Reinhart, T. J.; Clements, L. L.; “Engineered materials handbook”, ASM International, New York (1987).
- [2] Esteves, A. C. C.; Timmons, A. B.; Trindade, T. – Quím. Nova, 27, p. 795-806 (2004).
- [3] Okada, A.; Kawasumi, M.; Usuki, A.; Kojima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. – “Synthesis and properties of nylon-6/clay hybrids”, in: Polymer based molecular composites, cap. 1, Schaefer DW e Mark JE (ed.), Pittsburgh (1990).
- [4] Freedoniagroup. – “Nanocomposites”, Ohio (2008). Disponível em: <http://www.Freedoniagroup.com>. Acesso em: Abril de 2009.
- [5] Wypych, F.; Satyanarayana, K. G. – J. Colloid Interface Sci., 285, p. 532-543 (2005).
- [6] Liu, Z.; Ma, R.; Ebina, Y.; Iyi, N.; Takada, K.; Sasaki, T. – Langmuir., 23, p. 861-867 (2007).
- [7] Liu, Z.; Ma, R.; Osada, M.; Iyi, N.; Ebina, Y.; Takada, K.; Sasaki, T. – J. Am. Chem. Soc., 128, p. 4872-4880 (2006).
- [8] Crepaldi, E. L.; Valim, J. B. – Quím. Nova, 21, p. 300-311 (1998).
- [9] Gillman, G. P.; Noble, M. A.; Raven, M. D. – Appl. Clay Sci., 38, p. 179-186 (2007).
- [10] Demir, M. M.; Memesa, M.; Castignolles, P.; Wegner, G. – Macromol. Rapid Comm., 27, p. 763-770 (2006).

- [11] Santos, P. S. – “Ciência e Tecnologia de Argilas”, Edgard Blucher, São Paulo (1989).
- [12] Barbosa, R.; Araújo, E. M.; de Oliveira, A. D.; de Melo, T. J. L. – *Cerâmica*, 52, p. 264-268 (2006).
- [13] Cavani, F.; Trifirò, F.; Vaccari, A. - *Catal. Today*, 11, p. 173 (1991).
- [14] Roy, A.; de Forano, C.; El Malki, K.; Besse, J. P.; Ocelli, M. L.; Robson, H. E. – “Synthesis of Microporous Materials”, Van Nostrand Reinhold, New York (1992).
- [15] Feitknecht, W. – *Helv. Chim. Acta.*, 21, p. 766 (1938).
- [16] Feitknecht, W. – *Helv. Chim. Acta.*, 25, p. 131 (1942).
- [17] Feitknecht, W. – *Helv. Chim. Acta.*, 25, p. 555 (1942).
- [18] Tronto, J. – “Síntese, caracterização e estudo de hidróxidos duplos lamelares intercalados com polímeros condutores”, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Brasil (2006).
- [19] Miyata, S.; Kumura, T.; Hattori, H.; Tanabe, K. - *Nippon Kugaku Zasshi*, 92, p. 514 (1971).
- [20] Roussel, H.; Briois, V.; Elkaim, E.; de Roy, A.; Besse, J. P. – *J. Phys. Chem. B.*, 104, p. 5915 (2000).
- [21] Lal, M.; Howe, A. T. - *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 15, p. 737 (1980).
- [22] Allmann, R. - *Acta Cryst.*, B24, p. 972 (1968).
- [23] Kooli, F.; Kosuge, K.; Hibino, T.; Tsunashima, A. - *J. Mater. Sci.*, 28, p. 2769 (1993).
- [24] Morpurgo, S.; Jacono, M. L.; Porta, P. – *J. Mater. Chem.*, 4, p. 197 (1994).

- [25] Reichle, W. T. - *Solid State Ion.*, 22, p. 135 (1986).
- [26] Boehm, H. P.; Steinle, J.; Viewege, C. – *Angew. Chem. Int. Ed.*, 16, p. 265 (1977).
- [27] Lopez, T.; Bosch, P.; Ramos, E.; Gomez, R.; Novaro, O.; Acosta, D.; Figueras, F. - *Langmuir.*, 12, p. 189 (1996).
- [28] Miyata, S. - *Clays and Clay Minerals*, 31, p. 305 (1983).
- [29] Bish, D. L. - *Bull. Minéral*, 103, p. 170 (1980).
- [30] Reichle, W. T. – *J. Catal.*, 94, p. 547 (1985).
- [31] Gusi, S.; Trifiro, F.; Vaccari, A.; Delpiero, G. – *J. Catal.*, 94, p. 120 (1985).
- [32] Smith, K. J.; Anderson, R. B. – *J. Catal.*, 85, p. 428 (1994).
- [33] dos Reis, M. J.; Silvério, F.; Tronto, J.; Valim, J. B. - *J. Phys. Chem. Solids.*, 65, p. 487 (2004).
- [34] Inacio, J.; Taviot-Gueho, C.; Forano, C.; Besse, J. P. - *Appl. Clay Sci.*, 18, p. 255 (2001).
- [35] Lazarides, N. K. - *Water Air Soil Pollut.*, 146, p. 127 (2003).
- [36] Ding, P.; Qu, B. – *J. Colloid Interface Sci.*, 291, p. 13–18 (2005).
- [37] Nyambo, C.; Songtipya, P.; Manias, E.; Jimenez-Gascoc, M.M.; Wilkie, C. A. – *J. Mater. Chem.*, 18, p. 4827–4838 (2008).
- [38] Qiu, L., Chen, W., Qu, B. - *Colloid Polymer Sci.*, 283, p. 1241–1245 (2005).
- [39] Leroux, F.; Besse, J. P.; Wypych, F.; Satyanarayana, K. G. – “Clay Surfaces: Fundamentals and Applications”, Cap 16, Elsevier, London (2004).

- [40] Wing Mai, Y.; Zhen Yu, Z. – “Polymer Nanocomposites”, CRC press LLC, New York (2006).
- [41] Itaya, K.; Chang, H. C.; Uchida, I. – Inorg. Chem., 26, p. 624 (1987).
- [42] Raki, L.; Beaudoin, J. J.; Mitchell, L. - Cement Concr. Res., 34, p. 1717 (2004).
- [43] Callister, W. D. – “Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução”, LTC, São Paulo (2002).
- [44] Mano, E. B.; Mendes, L. C. – “Introdução a Polímeros”, Edgard Blücher, São Paulo (1999).
- [45] Canevarolo Jr., S. V. – “Ciência dos polímeros”, Artliber, São Paulo (2002).
- [46] Nunes, L. R.; Rodolfo Jr, Antonio.; Ormanji, W. – “Tecnologia do PVC”, ProEditores / Braskem, São Paulo (2002).
- [47] Fernandes, F. A. N.; Lona, L. M. F. – “Introdução à modelagem de sistemas de polimerização”, Campinas (2002).
- [48] Contant, S. – “Modelagem de reatores de polimerização: determinística e por redes neurais”, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil (2007).
- [49] Odian, G. – “Principles of Polymerization”, McGraw-Hill, New York (1991).
- [50] Kiparissides, C. – Chem. Eng. Sci., 51, p. 1637-1659 (1996).
- [51] Dotson, N. A.; Galván, R.; Laurence, R. L.; Tirrell, M. - “Polymerization Process Modeling”, Wiley-VCH, New York (1996).
- [52] Zmontenegro, R. S. P.; Serfaty, M. E. – “Setor Petroquímico”, BNDES Setorial, Rio de Janeiro, p. 123-136, set. (2002).

- [53] Mazumdar, S. K. – “Composites Manufacturing: materials, product, and process engineering”, CRC Press, New York (2002).
- [54] Ou, Y. ; Yang, F. ; Yu, Z. Z. ; J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 36, p. 789 (1998).
- [55] Zhu, J.; Uhl, F. M.; Morgan, A. B.; Wilkie, C. A. - Chem. Mater., 13, p. 4649 (2001).
- [56] Fogg, D. E.; Radzilowski, L. H.; Dabbousi, B. O.; Scrock, R. R.; Thomas, E. L.; Bawendi, M. G.; Macromol. Res., 30, p. 8433 (1997).
- [57] Du, H.; Cao, Y.; Bai, Y.; Zhang, P.; Qian, X.; Wang, D.; Li, T.; Tang, X. - J. Phys. Chem. B., 102, p. 232 (1998).
- [58] Morais, P. C.; Azevedo, R. B.; Rabelo, D.; Lima, E. C. D. - Chem. Mater., 15, p. 3 (2003).
- [59] Klabunde, K. J. - “Nanoscale Materials in Chemistry”, John Wiley & Sons, New York (2001).
- [60] Bershtein, V. A.; Egorova, L. M.; Yakushev, P. N.; Pissis, P.; Sysel, P.; Brozova, L. - J. Polym. Sci., 40, p. 1056 (2002).
- [61] Botelho, K. T. – “Síntese de argilas organofílicas e sua incorporação em polimerização *in situ* para a obtenção de nanocompósitos antichamas de poliestireno”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil (2006).
- [62] Sinha Ray, S.; Okamoto, M. – Progr. Polymer Sci., 28, p. 1539–1641 (2003).

- [63] WESSEL, J. K. - "Handbook of advanced Materials Enabling new designs", Wiley Wessel & Associates, Tennessee (2004).
- [64] Foster, M. D. - Am. Mineral., 38, p. 994-1006 (1953).
- [65] Benvenuto, E. V. - "Química Orgânica", UFRGS, Porto Alegre (2003).
- [66] Canevarolo Jr, S. V. - "Técnicas de caracterização de polímeros", Artiber, São Paulo (2004).
- [67] UL 94. - "Standard for Safety of Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances testing", (2006).
- [68] Del Arco, M.; Fernández, A.; Martín, C.; Rives, C. - Appl. Clay Sci., 36, p. 133 (2007).
- [69] Qiu, L.; Chen, W.; Qu, B. - Polym. Degrad. Stab., 87, p. 433 - 440 (2005).
- [70] Ren, L.; He, J.; Zhang, S.; Evans, D. G.; Duan, X. - J. molecular catalysis B: Enzymatic., 18, p. 3 (2002).
- [71] Velu, S.; Suzuki, K.; Okasaki, M.; Osaki, T.; Tomura, S.; Ohashi, F. - Chem. Mater., 11 (8), p. 2163 (1999).
- [72] Stuart, B.; George, B.; Mcnlyre, P. - "Modern infrared spectroscopy", John Wiley & Sons, New York (1998).
- [73] Alexander, L.E. - "X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science", CRC Press LLC, New York (1969).
- [74] Fu, X.; Qutubuddin, S. - Polymer., 42, p. 807-813 (2001).
- [75] Hussein, M. Z. ; Yahaya, A. H. ; Ping, L. M. - Dyes and Pigments., 63, p. 135-140 (2004).

- [76] Illaïk, A.; Vuillermoz, C.; Commereuc, S.; Tavio-Guého, C.; Verney, V.; Leroux, F. – J. Phys. Chem. Solids., 69, p. 1362–1366 (2008).
- [77] Kooli, F.; Depege, C.; Ennaqadi, A.; de Roy, A.; Besse, J. P. - Clays and Clay Minerals, 45, p. 92 (1997).
- [78] Leroux, F.; Meddar, L.; Mailhot, B.; Morlat-Thérias, S.; Gardette, J. L. – Polymer., 46, p. 3571–3578 (2005).
- [79] Plastivida jornal. Estudos Recentes Mostram que o Poliestireno é Seguro, ed. 66/67, out./nov. (2001).
- [80] Plastics Additives & Compounding, 2004. News Industry: Polymer Nanocomposite Market Set to Take off. Março/Abril, 6.
- [81] Uthirakumar, P.; Song, M. K.; Nah, C.; Lee, Y. S. – Eur. Polym. J., 41, p. 211–217 (2005).
- [82] Zeng, Q. H.; Wang, D. Z.; Yu, A. B.; Lu, G. Q. - Nanotechnology, 13, p. 549–553 (2002).
- [83] Zhong, Y.; Zhu, Z.; Wang, S. Q. - Polymer, 46, p. 3006–3013 (2005).
- [84] Ding, P.; Zhang, M.; Gai, J.; Qu, B. – J. Mater. Chem.. 17, p. 1117–1122 (2007).
- [85] Qi, L.; Cölfen, H.; Antonietti, M. - Nano Lett., 1, p. 61 (2001).
- [86] Yang, Y.; Huang, J.; Liu, S.; Shen, J. - J. Mater. Chem., 7, p. 131 (1997).
- [87] Ramos, C.; Milan, A.; Calbet, G.; Palacio, F. - Chem. Mater., 12, p. 3681 (2000).