

UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS
LABORATÓRIO DE ANÁLISE, SIMULAÇÃO E SÍNTESE DE
PROCESSOS QUÍMICOS - LASSPQ**

ALUNA: TELMA REGINA NOGUEIRA CAIO

**SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS A PARTIR DE
METACRILATO DE METILA E HIDRÓXIDOS
DUPLOS LAMELARES**

**TESE DE DOUTORADO APRESENTADA A FACULDADE DE ENGENHARIA
QUÍMICA DA UNICAMP PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTORA, NA
ÁREA DE: ENGENHARIA QUÍMICA**

Orientadora: Prof^a. Dra.: Liliane Maria Ferrareso Lona

Co-orientador: Prof. Dr.: Fernando Wypych

Campinas-São Paulo
19 de Março de 2012

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

C123s Caio, Telma Regina Nogueira
Síntese de nanocompósitos a partir de metacrilato de metila e hidróxidos duplos lamelares / Telma Regina Nogueira Caio. --Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador e co-orientador: Liliane Maria Ferrareso Lona e Fernando Wypych.

Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Nanocompósitos. 2. PMMA. I. Lona, Liliane Maria Ferrareso. II. Wypych, Fernando. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Synthesis of nanocomposites with poly(methyl methacrylate) reinforced by layered double hydroxides

Palavras-chave em Inglês: Nanocomposites, PMMA

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Doutor em Engenharia Química

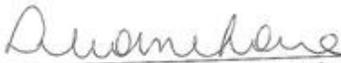
Banca examinadora: Cláudia Sayer, Domingos Sávio Giordani, Rafael Marangoni, Paula Sbaite Duarte dos Santos

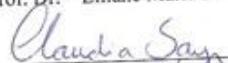
Data da defesa: 19-03-2012

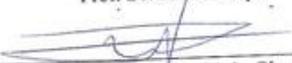
Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

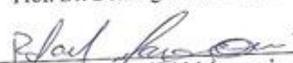
Folha de aprovação

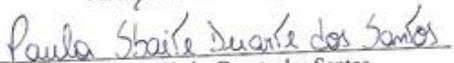
Tese de doutorado defendida por Telma Regina Nogueira Caio e aprovada em 19 de março de 2012 pela banca examinadora constituída pelos doutores:


Prof. Dr. – Liliane Maria Ferrareso Lona

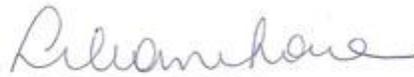

Prof. Dr. Claudia Sayer


Prof. Dr. Domingos Sávio Giordani


Prof. Dr. Rafael Marangoni


Prof. Dr. Paula Sbaite Duarte dos Santos

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE
DEFENDIDA PELA ALUNA TELMA REGINA NOGUEIRA CAIO, E
ORIENTADA PELA PROFA. DRA. LILIANE MARIA FERRARESO LONA



Assinatura da Orientadora

CAMPINAS, 2012

Dedicatória

Ao meu marido Felipe e aos meus pais,
Benedito e Elivonete.

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais por me ajudarem nos momentos difíceis.

Agradeço ao meu marido Felipe por sempre me apoiar em todos os momentos, pelo carinho e pela alegria em todos esses anos.

Agradeço à professora Liliane pela sua orientação, amizade, conselhos e confiança no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao professor Fernando Wypych pela co-orientação, conselhos, apoio e por ajudar a solucionar minhas dúvidas.

Agradeço a Rafael Marangoni por ter me ensinado os procedimentos para a síntese de HDLs.

Agradeço a Sheila que sempre me incentivou desde o mestrado, e me inspirou confiança no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao Rodrigo Botan por ter me ajudado com as dúvidas, pela troca de conhecimentos e pela amizade.

Agradeço à Núria e ao José Costa pela lição de vida.

Agradeço a todos os colegas de laboratório que sempre me ajudaram em muitos momentos.

Agradeço ao LNLS por me permitir realizar análises de microscopia eletrônica de transmissão.

Agradeço ao professor Rubens Maciel Filho por me permitir usar o equipamento de DSC.

Agradeço aos professores constituintes da banca examinadora desta tese, aos professores que constituíram a banca do exame de qualificação e aos demais professores e funcionários da Faculdade de Engenharia Química.

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro concedido.

Agradeço à Unicamp por permitir o desenvolvimento deste trabalho.

“O trabalho afasta de nós três grandes males: o tédio, o vício e a necessidade”.

Voltaire.

Resumo

Recentemente, nanocompósitos poliméricos reforçados com argilominerais têm atraído considerável interesse científico. A maioria dos trabalhos publicados sobre a produção de nanocompósitos poliméricos utiliza silicatos naturais lamelares da classe dos filosilicatos do tipo 2:1, como a montmorilonita e a hectorita, como agentes de reforço. Para permitir a compatibilização com polímeros hidrofóbicos, já que os filosilicatos são hidrofílicos, utiliza-se normalmente a montmorilonita modificada com surfactantes catiônicos (sais quaternários de amônio, por exemplo), como reforço. Outra classe de trocadores aniônicos é a dos hidróxidos duplos lamelares (HDLs), que raramente ocorrem na natureza, mas são muito simples e baratos de sintetizar. Neste trabalho de doutorado foi investigada a polimerização “in situ” de metacrilato de metila com hidróxidos duplos lamelares modificados com ânions orgânicos (dodecilsulfato, estearato e laurato). Há poucos estudos em literatura aberta sobre as propriedades mecânicas e térmicas dos nanocompósitos de PMMA reforçados com HDLs e até agora não foram encontrados estudos sobre nanocompósitos de PMMA reforçados com HDLs intercalados com ânions estearato. O laboratório iniciou o estudo nesta área de nanocompósitos recentemente, no entanto, já foram produzidos alguns resultados sobre as propriedades de nanocompósitos de poliestireno e hidróxidos duplos lamelares. No presente trabalho foram produzidos nanocompósitos com alta transparência na região espectral da radiação visível assim como nanocompósitos coloridos, sem a adição de pigmentos ou corantes. Através de resultados de análises termogravimétricas demonstrou-se que a adição de HDLs pode aumentar a temperatura de decomposição do PMMA em mais de 80°C. Os resultados de análise dinâmico-mecânica mostraram que a concentrações de HDLs de 1% em massa nos nanocompósitos foi possível obter módulos elásticos com valores mais do que o dobro daqueles obtidos para o PMMA na maior parte da faixa de temperatura estudada. Com o objetivo de avaliar como a concentração de HDL afetava as propriedades anteriormente avaliadas, foram sintetizados nanocompósitos poliméricos contendo seis diferentes HDLs pré-selecionados, em duas diferentes concentrações (3% e 5%). Estes resultados demonstraram que a maioria destes nanocompósitos apresentou valores de microdureza maiores do que os encontrados para o PMMA.

Palavras chave: HDL, PMMA, nanocompósitos

Abstract

Recently, nanocomposites consisting of polymer and mineral clays have attracted considerable scientific interest. Most published works on the production of polymer nanocomposites use clay mineral fillers such as montmorillonite, modified with cationic surfactants. Another class of anionic exchanger is layered double hydroxides (LDH), which rarely occur in nature but are very simple and inexpensive to synthesize, allowing the production of highly defined composition material. In this study we have investigated “in situ” bulk polymerization of methyl methacrylate (MMA) in the presence of LDHs intercalated by organic anions (dodecyl sulfate, laurate, stearate). There are few studies in the open literature on the mechanical and thermal properties of PMMA nanocomposites reinforced with hydrophobic HDLs and so far it was not found in open literature studies about the mechanical and thermal properties of the PMMA nanocomposites reinforced with stearate intercalated LDHs. In our laboratory, the investigation in the nanocomposites area started recently, however, some results on the nanocomposites of polystyrene and layered double hydroxides have already been produced. In the present work were synthesized nanocomposites with high transparence in the visible region as well as nanocomposites with an uniform orange color, without the addition of dyes or pigments. By thermogravimetric analysis, the results showed that the addition of LDHs may increase PMMA decomposition temperature in more than 80°C. The results of dynamic mechanical analysis, for nanocomposites with 1wt% of LDHs, showed that elastic modulus more than 2 times higher than PMMA in the range of studied temperature. In order to verify how the LDH concentration could affect the previously evaluated properties, nanocomposites containing six different pre-selected LDHs, in two different concentrations (3% and 5%) were synthesized. These results demonstrated that most of these nanocomposites presented microhardness values higher than those found for PMMA.

Keywords: LDH, PMMA, nanocomposites

Sumário

1. Introdução e justificativa da escolha do tema do projeto	1
2. Objetivos principais	4
2.1. Objetivos específicos	4
3. Fundamentação teórica e revisão bibliográfica	5
3.1. Polimetacrilato de metila (PMMA)	5
3.2. Conceitos gerais sobre polimerização	6
3.3. Conceitos gerais sobre hidróxidos duplos lamelares	8
3.3.1. Conceitos básicos sobre hidróxidos duplos lamelares	8
3.3.2. Métodos de síntese de hidróxidos duplos lamelares.	12
3.3.3. Aspectos que influenciam a formação de HDL	13
3.3.4. Algumas propriedades e aplicações dos hidróxidos duplos lamelares	15
3.4. Conceitos gerais sobre nanocompósitos poliméricos	16
3.4. Técnicas de caracterização	19
4. Estado da arte: Revisão Bibliográfica	20
5. Materiais e métodos	36
5.1- Materiais utilizados	36
5.1.1- Reagentes	36
5.1.2- Equipamentos utilizados	37
5.1.3. Métodos	38
5.1.3.1. Preparação de hidróxido duplo lamelar	38
5.1.3.2. Nanocompósitos obtidos por meio da polimerização “in situ” em massa	39
5.2. Caracterizações	41
6. Resultados e discussões	43
6. 1 Nanocompósitos contendo 1% em massa de HDLs em sua composição	43
6. 1. 1 Hidróxidos duplos lamelares contendo o dodecil sulfato como ânion interlamelar e nanocompósitos poliméricos contendo estes HDLs e PMMA	46
6.1.2 Hidróxidos duplos lamelares contendo estearato como ânion interlamelar e nanocompósitos contendo estes HDLs e PMMA	61
6.1.3 Hidróxidos duplos lamelares contendo laurato como ânion interlamelar e nanocompósitos contendo estes HDLs e PMMA	74
6.1.4 Comparações de desempenho dos nanocompósitos produzidos	85

6.1.5 Considerações sobre os resultados obtidos, considerando-se nanocompósitos com 1% em massa de HDLs	95
6.2 Nanocompósitos contendo maiores concentrações de HDLs	96
6.2.1 Propriedades dos nanocompósitos com maiores concentrações de HDLs	96
6.2.2 Considerações sobre os resultados obtidos para nanocompósitos com maiores concentrações de HDLs	113
7. Conclusões	115
8. Sugestões para trabalhos futuros	117
9. Referências	118
Apendice A: Técnicas de caracterização	128
A.1. Difração de raios X	128
A.2. Microscopia eletrônica de transmissão	129
A.3. Espectroscopia de absorção no infravermelho	130
A.4. Análise termogravimétrica	131
A.5. Análise térmica dinâmico-mecânica	133
A.6. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	135
A.7. Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível	137
A.8. Microdureza	137
A.9. Teste de inflamabilidade horizontal	138

Índice de figuras

<i>Figura 1: Possíveis taticidades do PMMA</i>	6
<i>Figura 2: Esquema de uma estrutura básica de HDLs.</i>	9
<i>Figura 3 Representação esquemática tridimensional dos HDLs.</i>	10
<i>Figura 4: Diferentes tipos de compósitos: (a) microcompósito com fase separada (b) nanocompósito intercalado e (c) nanocompósito esfoliado.</i>	18
<i>Figura 5: Fotos dos nanocompósitos obtidos.</i>	45
<i>Figura 6: Padrões de difração de raios-X dos HDLs. (a) Zn/Al 2:1, (b) Zn/Al 4:1, (c) Mg/Al 2:1, (d) Mg/Al 4:1, (e) Mg/Fe 2:1 e (f) Mg/Fe 4:1.</i>	47
<i>Figura 7: Padrões de difração de raios-X dos HDLs, na região de 1,5 a 40° 2 theta. (a) Zn/Al 2:1, (b) Zn/Al 4:1, (c) Mg/Al 2:1, (d) Mg/Al 4:1, (e) Mg/Fe 2:1 e (f) Mg/Fe 4:1.</i>	48
<i>Figura 8: Padrões de difração de raios-X para o PMMA e para os nanocompósitos produzidos. (a) PMMA, (b) PMMA/(Zn/Al 2:1), (c) PMMA/(Zn/Al 4:1), (d) PMMA/(Mg/Al 2:1), (e) PMMA/(Mg/Al 4:1), (f) PMMA/(Mg/Fe 2:1) e (g) PMMA/(Mg/Fe 4:1).</i>	49
<i>Figura 9: Padrões de difração de raios-X para o PMMA e para os nanocompósitos produzidos, na região de 1,5 a 40° 2 theta. (a) PMMA, (b) PMMA/(Zn/Al 2:1), (c) PMMA/(Zn/Al 4:1), (d) PMMA/(Mg/Al 2:1), (e) PMMA/(Mg/Al 4:1), (f) PMMA/(Mg/Fe 2:1) e (g) PMMA/(Mg/Fe 4:1).</i>	49
<i>Figura 10: Espectros de FTIR dos HDLs. (a) Zn/Al 2:1, (b) Zn/Al 4:1.</i>	50
<i>Figura 11: Espectros de FTIR dos HDLs. (a) Mg/Al 2:1, (b) Mg/Al 4:1.</i>	51
<i>Figura 12: Espectros de FTIR dos HDLs. (a) Mg/Fe 2:1, (b) Mg/Fe 4:1.</i>	51
<i>Figura 13: Espectros de FTIR do PMMA e dos nanocompósitos. (a) PMMA, (b) PMMA/(Zn/Al 2:1), (c) PMMA/(Zn/Al 4:1).</i>	53
<i>Figura 14: Espectros de FTIR dos nanocompósitos. (a) PMMA/(Mg/Al 2:1), (b) PMMA/(Mg/Al 4:1).</i>	54
<i>Figura 15: Espectros de FTIR dos nanocompósitos. (a) PMMA/(Mg/Fe 2:1), (b) PMMA/(Mg/Fe 4:1).</i>	54

<i>Figura 16: Espectros de transmissão na região doUV-visível para o PMMA e os nanocompósitos contendo de PMMA/HDL(DS).</i>	56
<i>Figura 17: Curvas de análise termogravimétrica do PMMA e dos nanocompósitos compostos por HDL(DS)/PMMA.</i>	57
<i>Figura 18: Módulo elástico em função da temperatura para o PMMA e para os nanocompósitos contendo PMMA/HDL(DS)</i>	59
<i>Figura 19: Módulo de amortecimento mecânico em função da temperatura para o PMMA e para os nanocompósitos contendo PMMA/HDL(DS)</i>	60
<i>Figura 20: Calor específico do PMMA e dos nanocompósitos de PMMA/HDL(DS)</i>	61
<i>Figura 21: Padrões de difração de raios X de amostras de hidróxidos duplos lamelares contendo estearato como ânion interlamelar: (a) Zn/Al 2:1, (b) Zn/Al 4:1, (c) Mg/Al 2:1, (d) Mg/Al 4:1, (e) Mg/Fe 2:1, (f) Mg/Fe 4:1.</i>	62
<i>Figura 22: Padrões de difração de raios X de amostras de hidróxidos duplos lamelares contendo estearato como ânion interlamelar, dando ênfase à região entre 1,5 e 40° 2 theta: (a) Zn/Al 2:1, (b) Zn/Al 4:1, (c) Mg/Al 2:1, (d) Mg/Al 4:1, (e) Mg/Fe 2:1, (f) Mg/Fe 4:1.</i>	63
<i>Figura 23: Padrões de difração de raios-X para o PMMA e para os nanocompósitos poliméricos produzidos. (a) PMMA, (b) PMMA/(Zn/Al 2:1), (c) PMMA/(Zn/Al 4:1), (d) PMMA/(Mg/Al 2:1), (e) PMMA/(Mg/Al 4:1), (f) PMMA/(Mg/Fe 2:1), (g) PMMA/(Mg/Fe 4:1)</i>	63
<i>Figura 24: Espectros de FTIR dos HDLs. (a) Zn/Al 2:1, (b) Zn/Al 4:1.</i>	65
<i>Figura 25: Espectros de FTIR dos HDLs. (a) Mg/Al 2:1, (b) Mg/Al 4:1.</i>	65
<i>Figura 26: Espectros de FTIR dos HDLs. (a) Mg/Fe 2:1, (b) Mg/Fe 4:1.</i>	66
<i>Figura 27: Espectros de FTIR do PMMA e dos nanocompósitos. (a) PMMA, (b) (Zn/Al 2:1) /PMMA, (c) (Zn/Al 4:1)/PMMA.</i>	67
<i>Figura 28: Espectros de FTIR dos nanocompósitos. (a) (Mg/Al 2:1)/PMMA, (b) (Mg/Al 4:1) /PMMA.</i>	67
<i>Figura 29: Espectros de FTIR dos nanocompósitos. (a) (Mg/Fe 2:1)/PMMA, (b) (Mg/Fe 4:1) /PMMA.</i>	68
<i>Figura 30: Espectro de transmissão no UV-visível para os nanocompósitos de (HDL/estearato)/PMMA.</i>	69

<i>Figura 31: Curvas de análise termogravimétrica do PMMA e dos nanocompósitos compostos por HDL(Estearato)/PMMA.</i>	70
<i>Figura 32: Módulo elástico em função da temperatura para o PMMA e para os nanocompósitos contendo HDL(Estearato)/PMMA</i>	72
<i>Figura 33: Módulo de amortecimento mecânico em função da temperatura para o PMMA e para os nanocompósitos contendo HDL(Estearato)/PMMA</i>	73
<i>Figura 34: Calor específico em função da temperatura para o PMMA e para os nanocompósitos PMMA/HDL(Estearato)</i>	74
<i>Figura 35: Padrões de difração de raios X de amostras de HDLs contendo laurato como ânion interlamelar: (a) Zn/Al 2:1, (b) Zn/Al 4:1, (c) Mg/Al 2:1, (d) Mg/Al 4:1, (e) Mg/Fe 2:1, (f) Mg/Fe 4:1.</i>	75
<i>Figura 36: Padrões de difração de raios X de amostras de HDLs contendo laurato como ânion interlamelar, de 1,5 até 40° 2 theta: (a) Zn/Al 2:1, (b) Zn/Al 4:1, (c) Mg/Al 2:1, (d) Mg/Al 4:1, (e) Mg/Fe 2:1, (f) Mg/Fe 4:1.</i>	75
<i>Figura 37: Padrões de difração de raios X para o PMMA e para os nanocompósitos produzidos. (a) PMMA, (b) Zn/Al 2:1/PMMA, (c) Zn/Al 4:1/PMMA, (d) Mg/Al 2:1/PMMA, (e) Mg/Al 4:1/PMMA, (f) Mg/Fe 2:1 e (g) Mg/Fe 4:1.</i>	76
<i>Figura 38: Espectros de FTIR dos HDLs. (a) ZnAl 2:1, (b) ZnAl 4:1.</i>	77
<i>Figura 39: Espectros de FTIR dos HDLs. (a) MgAl 2:1, (b) MgAl 4:1.</i>	77
<i>Figura 40: Espectros de FTIR dos HDLs. (a) MgFe 2:1, (b) MgFe 4:1.</i>	78
<i>Figura 41: Espectros de FTIR do PMMA e dos nanocompósitos HDL(Laurato). (a) PMMA, (b) Zn/Al 2:1/PMMA, (c) Zn/Al 4:1/PMMA.</i>	78
<i>Figura 42: Espectros de FTIR do PMMA e dos nanocompósitos HDL(Laurato). (a) Mg/Al 2:1/PMMA, (b) Mg/Al 4:1/PMMA.</i>	79
<i>Figura 43: Espectros de FTIR do PMMA e dos nanocompósitos HDL(Laurato). (a) Mg/Fe 2:1/PMMA, (b) Mg/Fe 4:1/PMMA.</i>	79
<i>Figura 44: Espectro de absorção no UV-visível para os nanocompósitos de (HDL/laurato)/PMMA.</i>	80
<i>Figura 45: Curvas de análise termogravimétrica do PMMA e dos nanocompósitos compostos por HDL(Laurato)/PMMA.</i>	81
<i>Figura 46: Módulo elástico em função da temperatura para o PMMA e para os nanocompósitos contendo HDL(Laurato)/PMMA</i>	83

<i>Figura 47: Módulo de amortecimento mecânico em função da temperatura para o PMMA e para os nanocompósitos contendo HDL(Laurato)/PMMA</i>	84
<i>Figura 48: Calor específico em função da temperatura para o PMMA e para os nanocompósitos de PMMA/HDL(laurato).</i>	84
<i>Figura 49: Velocidade de queima (mm/min) de nanocompósitos de polimetacrilato de metila e HDLs, considerando-se 1% em massa de carga.</i>	88
<i>Figura 50: Microdureza Vickers (HV) para o PMMA e para os nanocompósitos produzidos</i>	89
<i>Figura 51: Etapas de degradação do PMMA.</i>	91
<i>Figura 52: Padrões de difração de raios X para os nanocompósitos contendo 3% em massa de HDL. (a) PMMA/(Zn/Al 2:1 laurato), (b) PMMA/(Mg/Fe 4:1 laurato), (c) PMMA/(Zn/Al 2:1 estearato), (d) PMMA/(Mg/Fe 4:1 estearato), (e) PMMA/(Mg/Al 2:1 DS), (f) PMMA/(Zn/Al 4:1 DS).</i>	97
<i>Figura 53: Padrões de difração de raios X para os nanocompósitos contendo 5% em massa de HDL. (a) PMMA/(Zn/Al 2:1 laurato), (b) PMMA/(Mg/Fe 4:1 laurato), (c) PMMA/(Zn/Al 2:1 estearato), (d) PMMA/(Mg/Fe 4:1 estearato), (e) PMMA/(Mg/Al 2:1 DS), (f) PMMA/(Zn/Al 4:1 DS).</i>	97
<i>Figura 54: Espectros de FT-IR dos nanocompósitos contendo 3% em massa de HDL. (a) PMMA/(Zn/Al 2:1 laurato), (b) PMMA/(Mg/Fe 4:1 laurato), (c) PMMA/(Zn/Al 2:1 estearato), (d) PMMA/(Mg/Fe 4:1 estearato), (e) PMMA/(Mg/Al 2:1 DS), (f) PMMA/(Zn/Al 4:1 DS).</i>	98
<i>Figura 55: Espectros de FT-IR dos nanocompósitos contendo 5% em massa de HDL. (a) PMMA/(Zn/Al 2:1 laurato), (b) PMMA/(Mg/Fe 4:1 laurato), (c) PMMA/(Zn/Al 2:1 estearato), (d) PMMA/(Mg/Fe 4:1 estearato), (e) PMMA/(Mg/Al 2:1 DS), (f) PMMA/(Zn/Al 4:1 DS).</i>	99
<i>Figura 56: Curvas termogravimétricas para o PMMA e para os nanocompósitos com concentração mássica de HDL igual a 3%</i>	100
<i>Figura 57: Curvas termogravimétricas para os nanocompósitos com concentração mássica de HDL igual a 5%</i>	100
<i>Figura 58: Módulo elástico em função da temperatura para o PMMA e para os nanocompósitos contendo 3% em massa de HDL.</i>	102

<i>Figura 59: Módulo elástico em função da temperatura para o PMMA e para os nanocompósitos contendo 5% em massa de HDL.</i>	<i>103</i>
<i>Figura 60: Valores de temperatura de transição vítrea para os nanocompósitos.</i>	<i>104</i>
<i>Figura 61: Calor específico em função da temperatura para o PMMA e para os nanocompósitos com 3% em massa de HDL.</i>	<i>106</i>
<i>Figura 62: Calor específico em função da temperatura para o PMMA e para os nanocompósitos com 5% em massa de HDL.</i>	<i>107</i>
<i>Figura 63: Microdureza Vickers (HV) para o PMMA e para os nanocompósitos produzidos</i>	<i>109</i>
<i>Figura 64: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra PMMA/Zn/Al 2:1 laurato com 5% em massa de HDL a alta magnificação (a) e (b) e baixa magnificação (c).</i>	<i>111</i>
<i>Figura 65: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra PMMA/Zn/Al 2:1 estearato com 5% em massa de HDL a alta magnificação (a) e (b) e baixa magnificação (c).</i>	<i>113</i>
<i>Figura A. 1: Curva termogravimétrica considerando uma única etapa de degradação</i>	<i>132</i>
<i>Figura A. 2: Teste simplificado de inflamabilidade.</i>	<i>139</i>

Índice de tabelas

<i>Tabela 1: Combinação de cátions divalentes e trivalentes que produziram HDLs.....</i>	<i>11</i>
<i>Tabela 2: Exemplos de materiais inorgânicos suscetíveis à intercalação por um polímero</i>	<i>17</i>
<i>Tabela 3: HDLs sintetizados no presente trabalho</i>	<i>43</i>
<i>Tabela 4: Temperaturas de degradação para o PMMA e para os nanocompósitos compostos por HDL(DS)/PMMA</i>	<i>58</i>
<i>Tabela 5: Temperaturas de degradação para o PMMA e para os nanocompósitos compostos por HDL(Estearato)/PMMA</i>	<i>71</i>
<i>Tabela 6: Temperaturas de degradação para o PMMA e para os nanocompósitos compostos por HDL(Ác. Láurico)/PMMA</i>	<i>82</i>
<i>Tabela 7: Resumo das propriedades dos nanocompósitos estudados neste trabalho</i>	<i>86</i>
<i>Tabela 8: Valores médios de microdureza e seus desvios padrão para o PMMA e para os nanocompósitos produzidos.</i>	<i>90</i>
<i>Tabela 9: Temperaturas dos passos de degradação térmica do PMMA e dos nanocompósitos obtidos.....</i>	<i>92</i>
<i>Tabela 10: Valores de temperatura de transição vítrea e temperatura de fusão para o PMMA e para os nanocompósitos obtidos.....</i>	<i>93</i>
<i>Tabela 11: Temperaturas de degradação para os nanocompósitos contendo 1, 3 e 5% em massa de HDL.....</i>	<i>101</i>
<i>Tabela 12: Módulos elásticos dos nanocompósitos contendo 1, 3 e 5% em massa de HDL, a 50°C.....</i>	<i>103</i>
<i>Tabela 13: Valores de temperatura de fusão para os nanocompósitos selecionados anteriormente, a diferentes concentrações de HDL.....</i>	<i>105</i>
<i>Tabela 14: Temperaturas dos passos de degradação térmica do PMMA e dos nanocompósitos obtidos.....</i>	<i>105</i>
<i>Tabela 15: Calores específicos dos nanocompósitos contendo 1, 3 e 5% em massa de HDL, a 50°C</i>	<i>107</i>
<i>Tabela 16: Velocidade de queima (mm/min) de nanocompósitos de polimetacrilato de metila e HDLs, considerando-se concentrações de HDL de 1, 3 e 5% em massa.</i>	<i>108</i>

Tabela 17: Valores médios de microdureza para o PMMA e para os nanocompósitos produzidos. 109

ABREVIACÕES

DDM	Diamino difenil metano;
DPC	Fotocalorimetria diferencial;
DMSIP	Dimetil 5 sulfo-isoftalato de sódio;
DS	Dodecil sulfato de sódio;
DSC	Calorimetria exploratória diferencial;
EPON828	Diglicidil éter de bisfenol A;
FTIR	Espectroscopia vibracional da região do infravermelho;
GPC	Cromatografia de permeao em gel;
HDL	Hidróxido duplo lamelar;
HDL-AB	HDL intercalado com aminobenzoato;
HDL-CB	HDL intercalado com carbonato;
HDL-DMSIPp	nanocompósito em que o HDL foi intercalado com dimetil sulfo- isofalato;
HDL-DSp	Nanocompósito em que o HDL foi intercalado com dodecil sulfato;
HDL-SPMA	HDL intercalado com metacrilato de sulfoisopropila;
HDL-U	HDL intercalado com ânion undecanoato;
NC	Nanocompósito;
OIT	Tempo de induo oxidativa;
OOT	Temperatura de início de oxidao;
PMMA	Polimetacrilato de metila;
SBA	cido 4 sulfo-benzóico de potássio;
SPMA	Metacrilato de 3-sulfoisopropila;
UV	Ultravioleta;

1. Introdução e justificativa da escolha do tema do projeto

A origem dos polímeros modernos pode ser atribuída ao pioneiro trabalho de Wallace H. Carothers na DuPont, no qual sua grande realização foi a síntese do nylon como um superior substituto para a seda (Pinnavaia e Beall, 2001). Nas décadas de 50 e 60, novos polímeros foram introduzidos, com isso, madeira e metal também passaram a ser substituídos pelos polímeros.

Atualmente, os polímeros são encontrados em muitos tipos de produtos. As embalagens plásticas têm substituído embalagens de papelão, metal e papel. Na indústria automobilística, os polímeros estão sendo cada vez mais empregados com o objetivo de diminuir os pesos dos automóveis. No entanto, o emprego de polímeros ainda apresenta algumas limitações. Na indústria de embalagens, por exemplo, certos alimentos (produtos tomate e cerveja) são sensíveis a oxigênio e não podem ser armazenados em recipientes plásticos devido à permeabilidade a oxigênio dos polímeros. Na indústria de automóveis, baixa rigidez e força tênsil e a tendência de se deformar ao calor têm limitado o uso dos polímeros em aplicações automotivas (Pinnavaia e Beall, 2001).

Com o objetivo de tentar superar estas dificuldades, materiais nanocompósitos poliméricos reforçados com materiais inorgânicos lamelares têm recebido especial atenção dos ramos científico e industrial.

Os materiais lamelares comumente usados incluem argilominerais, óxidos de grafita, hidróxidos duplos lamelares, entre outros.

Entre todos os potenciais precursores de nanocompósitos poliméricos, aqueles baseados em argilominerais trocadores catiônicos do tipo 2:1 têm sido mais amplamente estudados, provavelmente porque os argilominerais são facilmente disponíveis e porque sua química de intercalação tem sido estudada por um longo tempo (Alexandre e Dubois, 2000).

As propriedades de engenharia que os nanocompósitos poliméricos reforçados com argilominerais podem apresentar são a melhora substancial na força tênsil, módulo tênsil, força e módulo flexural, temperatura de distorção ao calor, e, em casos ideais, nenhuma perda da resistência ao impacto em relação ao polímero puro. Em alguns casos as

melhoras na força e dureza são acompanhadas pela melhora na elongação até a quebra (Powell e Beall, 2006). Além disso, têm sido publicados muitos artigos em que outras propriedades (resistência ao fogo e à ignição, diminuição da permeabilidade a gases, aumento da biodegradabilidade, entre outras) também foram realçadas.

A fim de melhorar efetivamente as propriedades mecânicas e outras propriedades físicas, procura-se dispersar o agente de reforço uniformemente no polímero, a fim de promover a interação entre o agente de reforço e o polímero e realçar as suas afinidades (Chou et al., 2005).

Na maioria dos trabalhos publicados sobre nanocompósitos poliméricos, são utilizados os argilominerais trocadores catiônicos. No intuito de modificá-los quimicamente, os argilominerais são geralmente preparados a partir dos minerais brutos ou purificados, os quais são modificados pela troca iônica com um sal quaternário, por isso não se pode alterar ou controlar sua composição de modo a que se obtenha um material adequado a todos os tipos de matrizes poliméricas sem algum aditivo adicional.

Outra classe de materiais lamelares é a dos hidróxidos duplos lamelares (HDL), que são trocadores aniônicos e oferecem uma vantagem adicional: eles ocorrem mais raramente na natureza do que os argilominerais trocadores catiônicos, mas são muito simples e baratos para sintetizar e isto permite que produtos com composição altamente definida sejam produzidos e usados (Berti et al., 2009). No entanto, os hidróxidos duplos lamelares têm sido bem menos estudados devido à forte interação eletrostática entre as lamelas individuais dos HDLs, o que dificulta a delaminação (esfoliação incompleta) ou esfoliação (separação completa das lamelas) do agente de reforço na matriz polimérica. Além disso, a natureza hidrofílica do agente de reforço deve ser alterada para hidrofóbica (através de um pré-tratamento) para que a intercalação de um polímero ou seu precursor hidrofóbico seja possível. Este pré-tratamento geralmente envolve a inserção de espécies orgânicas aniônicas com uma longa cadeia hidrofóbica, que por um lado causa a expansão da distância interlamelar e por outro permite que os HDLs sejam compatibilizados com polímeros orgânicos (Herrero et al., 2009).

Seguindo a metodologia desenvolvida para argilominerais trocadores catiônicos, muitos hidróxidos duplos lamelares têm sido usados recentemente como agentes de reforço em polímeros (termorrígidos e termoplásticos), produzindo diferentes nanocompósitos poliméricos (Wypych et al., 2008).

Em nosso laboratório, os estudos neste ramo são bastante recentes, no entanto, já foram produzidos alguns resultados para nanocompósitos de poliestireno e HDLs, produzidos pela polimerização em massa (Botan et al., 2011). Neste estudo mostrou-se que foi possível aumentar em até 25°C a temperatura em que 50% da massa do material foi decomposta.

Neste projeto de pesquisa foi investigada a polimerização via radical livre de metacrilato de metila e diferentes hidróxidos duplos lamelares.

O polimetacrilato de metila é um polímero claro que pode substituir o vidro, sendo à prova de estilhaços. Para se fazer janelas, o polimetacrilato de metila tem outra vantagem sobre o vidro devido a ser mais transparente que ele. As janelas feitas com vidro grosso deixam de ser transparentes, já as janelas de polimetacrilato de metila podem apresentar grandes espessuras e ainda preservar esta propriedade. O polimetacrilato de metila também apresenta outras propriedades como: boa resistência química, alta resistência às intempéries, resistência ao impacto, etc.

Há poucos artigos disponíveis em literatura aberta que avaliam as propriedades mecânicas e térmicas de nanocompósitos de polimetacrilato de metila e hidróxidos duplos lamelares, sendo que o que merece mais destaque é o de Wang et al. (2006).

Apesar de Wang et al. (2006) terem estudado a polimerização via radical livre em massa de metacrilato de metila e um HDL, o ânion intercalado, com o objetivo de aumentar o espaço interlamelar, foi o undecanoato. Neste trabalho pretende-se estudar como a intercalação de diferentes ânions, entre outros fatores (diferentes cátions distribuídos nas lamelas, densidade de carga das lamelas e também diferentes frações mássicas de hidróxidos duplos lamelares) afetam as propriedades dos nanocompósitos poliméricos obtidos.

2. Objetivos principais

O objetivo deste trabalho de doutorado é investigar a polimerização “in situ” de metacrilato de metila com hidróxidos duplos lamelares modificados com ânions orgânicos como o dodecilsulfato, o estearato e o laurato, visando melhorar algumas propriedades do polimetacrilato de metila como as propriedades mecânicas, anti-chama e térmicas.

2.1. Objetivos específicos

- Sintetizar diferentes HDLs:
 1. Diferentes combinações de cátions divalentes e trivalentes (Mg/Al, Zn/Al, Mg/Fe);
 2. Duas diferentes razões entre cátions (2:1 e 4:1);
 3. Três diferentes agentes intercalantes (dodecil sulfato, ácido láurico, ácido esteárico);

- Sintetizar os nanocompósitos e avaliar:
 1. Dispersão dos HDLs na matriz polimérica (DRX);
 2. Verificar quais grupos funcionais estão presentes (FTIR);
 3. Verificar a transparência dos nanocompósitos (UV-visível);
 4. Verificar propriedades mecânicas (módulo elástico e microdureza);
 5. Verificar estabilidade térmica (TGA);
 6. Avaliar a flamabilidade;

- Selecionar seis HDLs capazes de realçar as propriedades do PMMA e produzir nanocompósitos com PMMA e duas diferentes concentrações mássicas destes agentes de reforço (3% e 5%);

3. Fundamentação teórica e revisão bibliográfica

Neste capítulo serão abordados conceitos básicos sobre o PMMA, polimerização, hidróxidos duplos lamelares e nanocompósitos poliméricos, que serão úteis para a melhor compreensão desta tese.

3.1. Polimetacrilato de metila (PMMA)

O polimetacrilato de metila é um termoplástico rígido. Ele tem excepcional claridade ótica, muito boa resistência a intempéries, resistência ao impacto e é resistente a muitos compostos químicos, apesar de ser atacado por solventes orgânicos (O dian, 1991). O PMMA é um plástico transparente e em muitas aplicações ele é usado como um substituto ao vidro. Isso porque quando se quebra ele não produz estilhaços (evitando acidentes, principalmente em ambientes com crianças, como as escolas), além disso, o PMMA é mais transparente que o vidro. Uma janela feita por vidro grosso perde sua transparência, já uma janela composta por PMMA pode continuar transparente mesmo a uma espessura de 33 cm, no entanto, o PMMA apresenta uma baixa resistência ao risco. Devido à sua transparência pode ser usado em aquários, faróis de automóveis, ringues de hóquei, etc. Ele ainda apresenta muitas aplicações médicas, e odontológicas como, uso em lentes de contato, implantes ortopédicos, dentaduras e materiais de preenchimento dentário, etc.

O PMMA também é usado em aplicações não rígidas. Estas aplicações incluem revestimentos (tintas para parte interna e externa, incluindo tintas automotivas), têxtil (acabamentos para melhorar a resistência à abrasão, ligação em pigmentos, redução do encolhimento da lã, proteção para cortinas e tapetes, aditivos para óleos de motor e fluidos, vedações e calafetações) (O dian, 1991).

O PMMA apresenta um módulo elástico de aproximadamente 2,8 GPa (Smallman e Bishop, 1999), também se queima facilmente e sua chama dificilmente se extingue (Amato, 2001).

O PMMA pode apresentar diferenças na sua estereoquímica, ou seja, apresentar taticidade. Se a cadeia central do polímero estiver com os seus grupos substituintes ordenados da mesma maneira, ele receberá a denominação de isotático (mm), se os grupos substituintes estiverem sem qualquer ordenamento, o polímero será denominado atático (mr) e se apresentar os substituintes ordenados de forma alternada, ele receberá o nome de sindiotático (rr) (Fabri, 2006). A figura 1 apresenta as possíveis taticidades do PMMA.

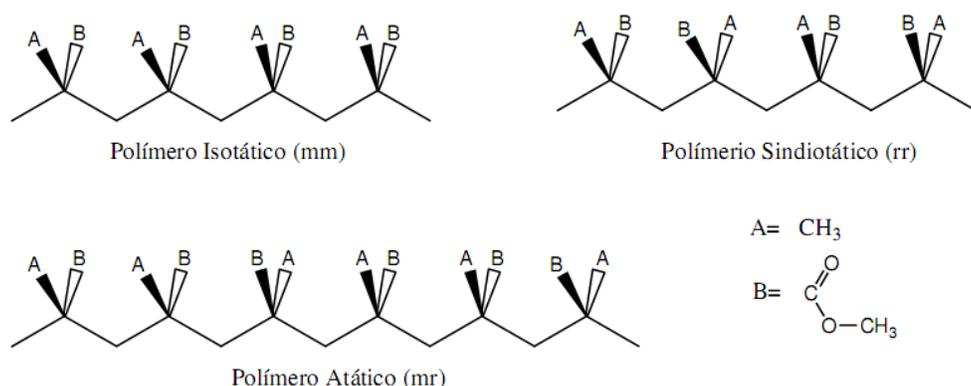


Figura 1: Possíveis taticidades do PMMA

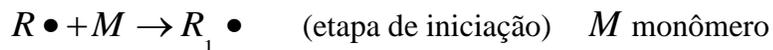
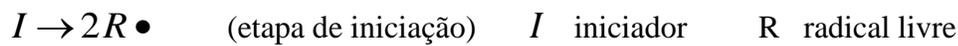
Fonte: Fabri, 2006

A taticidade afeta consideravelmente a temperatura de transição vítrea (T_g) do PMMA. Os valores aproximados de T_g descritos na literatura para o PMMA isotático, atático e sindiotático são 43°C, 105°C e 160°C, respectivamente (McCaffrey et al., 2005, Lima, J., 2008).

3.2. Conceitos gerais sobre polimerização

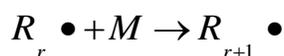
Na polimerização via radical livre, as cadeias passam pelas etapas de iniciação, propagação e terminação.

Na iniciação uma molécula de iniciador se decompõe formando dois ou mais radicais livres, dependendo da funcionalidade do iniciador. Os radicais formados reagem, então, com uma molécula de monômero. Nas fórmulas o \bullet representa o elétron.



A etapa de iniciação é responsável pela formação dos radicais livres que irão crescer e se tornar moléculas de polímero. Esta etapa será determinante no número de moléculas de polímero que será formado, pois este é proporcional à taxa de iniciação e quanto maior esta taxa, mais moléculas de polímeros serão formadas.

Após a iniciação, novas moléculas de monômeros reagem sucessivamente com os radicais livres e, com isso, há o crescimento da cadeia do radical livre caracterizando a etapa de propagação que dependerá da concentração destes dois elementos no meio reacional.

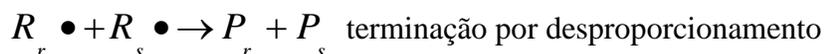
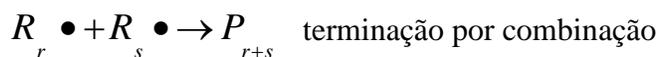


$$R_p = k_p \cdot [M] [R \bullet]$$

Sendo: k_p constante da taxa de propagação; R_p taxa de polimerização; $[M]$ concentração de monômero; $[R \bullet]$ concentração de radicais livres.

O término do crescimento das cadeias (etapa de terminação) ocorre quando dois radicais em crescimento se encontram e reagem, com isso, há a formação de uma ou duas moléculas de polímeros.

Há duas formas de reação de terminação polimérica:



Na terminação por combinação dois radicais reagem formando uma ligação simples nas posições onde se encontravam os radicais. Esta reação tem como resultado a formação de uma única molécula de polímero.

Na terminação por desproporcionamento há a captura de um hidrogênio de um radical por um segundo radical com a formação de duas moléculas de polímero. O hidrogênio capturado formará uma ligação simples no primeiro radical enquanto que o segundo radical ficará temporariamente com dois radicais na molécula, que formarão uma dupla ligação terminal.

A soma das constantes de terminação por combinação e por desproporcionamento fornece a constante global de terminação. Temperaturas mais elevadas favorecem a terminação por desproporcionamento, pois é facilitada a liberação de um átomo de hidrogênio de uma molécula para outra.

3.3. Conceitos gerais sobre hidróxidos duplos lamelares

3.3.1. Conceitos básicos sobre hidróxidos duplos lamelares

Os hidróxidos duplos lamelares, também conhecidos como compostos do tipo hidrotalcita, apresentam lamelas do tipo da Brucita ($Mg(OH)_2$). Na Brucita há octaedros com cátions de magnésio em seu centro e ânions hidroxila em seu vértice. Estes octaedros compartilham arestas formando infinitas lamelas. Quando nas lamelas, um cátion trivalente, como o Al^{3+} , substitui um cátion divalente, como o Mg^{2+} , é gerada uma lamela positivamente carregada. Para que estas lamelas sejam estabilizadas é necessária a inserção de ânions trocáveis entre elas com o objetivo de balancear a carga positiva. A seguinte fórmula geral representa estes materiais:

$[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+} (A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, sendo: M^{II} um cátion divalente, M^{III} um cátion trivalente e A^{n-} um ânion intercalado com carga n-.

Na figura 2 é apresentado um esquema da estrutura básica de um HDL. Visão lateral de duas lamelas (a) e representação esquemática de uma lamela (b)

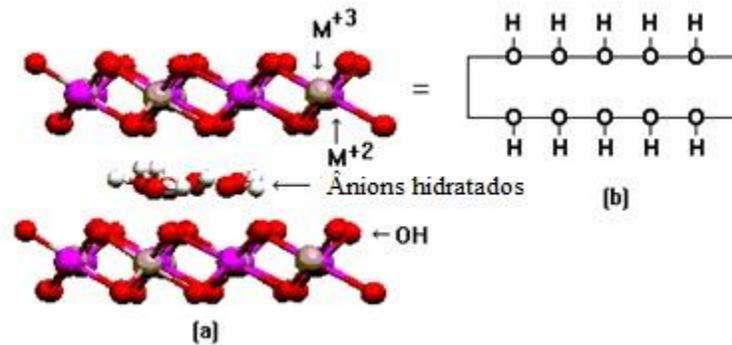


Figura 2: Esquema de uma estrutura básica de HDLs.

Fonte: Wypych e Satyanarayana, 2004.

O HDL mais conhecido e de ocorrência natural é a hidrotalcita, cuja fórmula é $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ (Berti et al., 2009) ou $Mg_{0,75}Al_{0,25}(OH)_2(CO_3)_{0,125} \cdot 0,5H_2O$ ou ainda Mg/Al – 3:1.

Com o objetivo de tornar os HDLs organofílicos, os mesmos são intercalados com ânions orgânicos de cadeia longa. A figura 3 apresenta uma estrutura esquemática de hidróxidos duplos lamelares, mostrando em detalhes a distância basal e o espaçamento interlamelar. Nos HDLs, o domínio interlamelar corresponde à região entre as camadas inorgânicas adjacentes (Botan, 2010). A distância basal corresponde à soma entre a espessura de um lamela e a dimensão do domínio interlamelar.

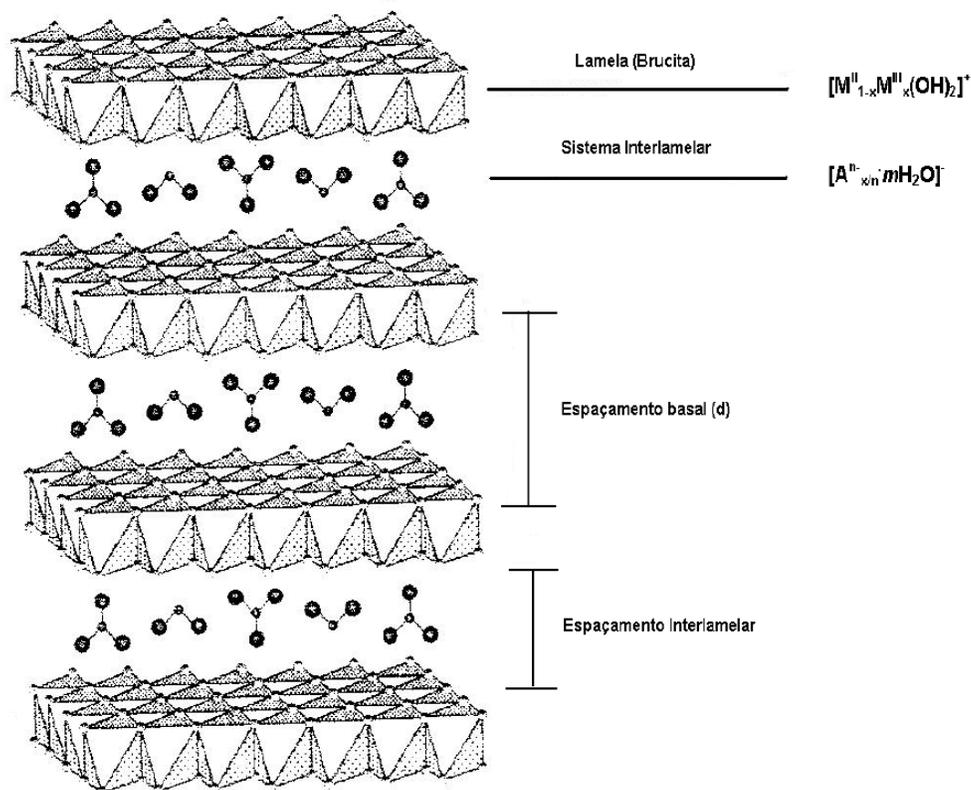


Figura 3 Representação esquemática tridimensional dos HDLs.

Fonte: Botan, 2010

As modificações orgânicas têm dois objetivos principais: primeiro, uma espécie orgânica apropriada reduz a hidrofiliçidade das lamelas do argilomineral e melhora a compatibilidade entre o agente de reforço e a matriz polimérica; segundo, um grande espaço entre as lamelas diminui as interações eletrostáticas entre as lamelas e torna mais fácil a esfoliação (Wang et al., 2005 a). Esta intercalação de espécies aniônicas não é fácil de ser conseguida porque os HDLs apresentam alta seletividade para os ânions carbonato, devido a isso o CO_2 deve ser excluído durante a preparação desta argila.

Diferente dos hidróxidos simples lamelares, como a brucita, os hidróxidos duplos lamelares apresentam variadas distâncias basais, que dependem do tipo do ânion intercalado, da energia de hidratação, da carga das lamelas e conseqüentemente do número de ânions intercalados entre as lamelas (Wypych et al., 2008).

Na literatura pode ser encontrada a intercalação de muitas espécies aniônicas, como, por exemplo, ânions orgânicos (carboxilatos, alquil sulfatos, etc) e oxo-ânions (NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , etc).

Também tem sido encontrados em literatura HDLs contendo variadas composições de cátions divalentes e trivalentes (a tabela 1 mostra combinações de cátions que produzem HDLs estáveis e cristalinos).

Tabela 1: Combinação de cátions divalentes e trivalentes que produziram HDLs.

	Cátions	Trivalente														
		Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Sc	Ga	Ti*	La	V	Sb	Y	In	Zr*
Divalente	Mg	x	x	x	x	x		x	x		x	x	x	x	x	x
	Ni	x	x	x	x	x	x		x		x					
	Zn	x	x	x					x		x					
	Cu	x	x	x					x							
	Co	x	x	x	x				x	x	x	x				
	Mn	x		x		x			x							
	Fe	x	x		x				x							
	Ca	x	x	x					x		x					
	Li**	x														

*tetavalente, **monovalente

Fonte: Marangoni (2009).

A razão entre os cátions di e trivalentes nos HDLs (M^{2+} / M^{3+}) pode variar na faixa de 1 a 6, o que resulta em uma faixa de x entre $0,14 \leq x \leq 0,5$, sendo x a fração de metais trivalentes presente na equação geral dos HDLs. Entretanto, outros pesquisadores consideram que para se obter um HDL puro a faixa de x deve variar apenas entre $0,2 \leq x \leq 0,34$, o que resulta em uma razão M^{2+} / M^{3+} entre 2 e 4 (Marangoni, 2009).

3.3.2. Métodos de síntese de hidróxidos duplos lamelares.

Co-precipitação ou método de sal-base

Este método pode ser empregado de duas diferentes formas, através da co-precipitação em pH constante e da co-precipitação em pH variável.

O método de co-precipitação a pH variável pode ser subdividido em: co-precipitação a pH crescente e decrescente.

No método de co-precipitação em pH decrescente, uma solução de sais, contendo cátions divalentes e trivalentes, é adicionada a uma solução contendo hidróxido e o composto a ser intercalado entre as lamelas.

No método de co-precipitação em pH crescente, uma solução alcalina contendo o agente intercalador é adicionada a uma solução contendo os sais de cátions divalentes e trivalentes.

Além da concentração das soluções, para uma síntese por co-precipitação, as condições a serem controladas são a velocidade de adição de uma solução sobre a outra, o pH final da suspensão formada, o grau de agitação (normalmente vigorosa) e a temperatura da mistura (geralmente realizada à temperatura ambiente, sendo que a maioria dos métodos encontrados na literatura utiliza temperaturas inferiores a 35°C (Crepaldi e Valim, 1998). A síntese é realizada a temperaturas baixas, visando à prevenção de formação de outras fases como a precipitação de hidróxidos simples.

No método de co-precipitação em pH constante, a solução de sais de cátions divalentes e trivalentes é adicionada simultaneamente à solução de hidróxido. Os materiais sintetizados por este método são mais homogêneos.

Nesta tese de doutorado os HDLs foram sintetizados por meio do método de co-precipitação a pH constante.

Método de sal-óxido

Este método de síntese consiste na reação entre uma suspensão do óxido do metal divalente com uma solução do sal formado pelo cátion trivalente e o ânion a ser formado (Marangoni, 2009). O procedimento consiste em adicionar lentamente quantidades constantes da solução do metal trivalente sobre a suspensão do óxido do metal divalente, de forma a se manter o pH constante.

Para que um HDL possa ser preparado por este método é necessário que o óxido do metal divalente possa ser obtido e ainda que este reaja com a solução do metal trivalente, mas não reaja com água rapidamente. Ainda é necessário que seja formado um sal solúvel entre o metal trivalente e o ânion a ser intercalado.

Outros métodos bastante usados na síntese de HDLs são: síntese hidrotérmica, hidrólise induzida, método sol-gel entre outros. Mais detalhes sobre a síntese de HDLs podem ser encontrados em Marangoni (2009).

A morfologia das partículas de HDL depende do método de preparo. Partículas com um elevado grau de coesão do cristal levando a picos de difração de raios X bem resolvidos, mas com uma ampla gama de tamanhos de partículas são obtidas quando o método de preparo é a co-precipitação a pH constante ou a hidrólise de uréia. Cristais com baixa granulação e superfícies ásperas, relativamente altas áreas de superfície e mesoporos com tamanhos na faixa de 50-300 Å podem ser obtidos pelo método de co-precipitação a pH variável (Forano, 2004).

3.3.3. Aspectos que influenciam a formação de HDL

Fatores relacionados com os cátions

Há alguns fatores que são determinantes para que um dado par de cátions forme um hidróxido duplo lamelar, como: número de coordenação, tamanho da esfera de coordenação, diferença entre os raios iônicos dos cátions e a energia do retículo.

Cátions cujos raios iônicos são muito diferentes formarão, provavelmente, hidróxidos simples. Para que seja formado um hidróxido duplo lamelar são importantes as seguintes condições: o número de coordenação dos cátions em seus hidróxidos deve ser o mesmo, o tamanho dos cátions mais os ligantes (hidroxilas) e as energias reticulares para os hidróxidos dos dois cátions devem ser próximos.

Para formar os HDLs, os cátions metálicos devem apresentar coordenação octaédrica o que implica uma faixa de raio iônico cujo valor, normalmente aceito pelos pesquisadores, é de 0,65-0,8 Å para os metais divalentes e 0,62-0,74 Å para os metais trivalentes, com exceção para o Al^{3+} que possui raio 0,5 Å (Marangoni, 2009).

Capacidade do ânion para estabilizar a estrutura lamelar

Na estrutura dos HDLs, um fator de grande importância é a capacidade de estabilização da estrutura lamelar pelo ânion interlamelar. Quanto maior a capacidade de estabilização, mais facilmente o HDL se formará (Botan, 2010) e também mais dificilmente estes ânions poderão ser substituídos por outros formando novos materiais através da síntese indireta.

Os ânions podem variar em geometria, tamanho e carga resultando em uma grande classe de materiais isoestruturais com diferentes propriedades físico-químicas (Nhlapo, 2008). Há uma grande variedade de ânions que já foram usados na intercalação de HDLs:

Ânions inorgânicos: haletos, CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , MnO_4^- , CrO_4^{2-} , ClO_4^- .

Ânions orgânicos: carboxilatos (laurato, estearato, palmitato), dicarboxilatos (adipato, undecenoato).

Surfactantes: dodecil sulfato de sódio, dodecilbenzeno sulfonato.

Antibióticos e drogas farmacêuticas: gramicidina, ascorbato

Ânions bioquímicos: aminoácidos, DNA.

Outros fatores

Para a obtenção de materiais mais cristalinos, devem ser controladas as concentrações das soluções, a velocidade de adição de uma solução sobre a outra, o grau de agitação, o pH final da suspensão obtida (para métodos a pH variável), o pH durante a agitação (para método a pH constante) e a temperatura de mistura (normalmente realizada a temperatura ambiente) (Ribeiro, 2008).

3.3.4. Algumas propriedades e aplicações dos hidróxidos duplos lamelares

Dependendo de sua composição, cristalinidade, estabilidade térmica e outras propriedades físico-químicas, os HDLs podem apresentar uma grande variedade de aplicações, entre as aplicações mais descritas pode-se citar o uso como catalisadores e como suporte para catalisadores, como adsorventes, sequestradores aniônicos, trocadores aniônicos, estabilizadores em polímeros, medicina, além de outras aplicações potenciais (Marangoni, 2009)

Estabilidade térmica dos HDLs

Tanto para a hidrotalcita quanto para os HDLs sintéticos, certas espécies são decompostas em determinadas faixas de temperatura. Para o HDL sintético $Mg-Al-CO_3$ na faixa que vai da temperatura ambiente até próximo de $250^\circ C$, há a perda de água interlamelar. Numa segunda etapa, que vai de $250^\circ C$ até próximo de $450^\circ C$, ocorre o processo de desidroxilação parcial da estrutura. Numa terceira fase, que vai de $450^\circ C$ até aproximadamente $700^\circ C$, há a perda do ânion interlamelar, a estrutura é totalmente desidroxilada e uma mistura de óxidos nanoestruturados é obtida. Acima de $700^\circ C$, compostos ternários envolvendo os óxidos metálicos podem ser obtidos.

Ânions orgânicos intercalados podem se tornar mais estáveis do que na forma livre, uma vez que as lamelas do HDL conferem “proteção” a estes ânions, o que permite sua aplicação em condições de temperaturas mais elevadas. De uma forma geral, um aumento na cristalinidade do material e uma redução da razão M^{2+}/M^{3+} aumenta a estabilidade térmica do material como um todo (Reis, 2009).

Porosidade e área superficial

Os HDLs têm sido muito aplicados como adsorventes e catalisadores, devido as suas altas porosidades e áreas superficiais.

Os HDLs são geralmente utilizados como catalisadores para catálise básica e catálise redox. Na catálise básica são utilizados em reações de condensações aldólicas, já na catálise redox são utilizados em reações de oxidação, síntese de metanol e síntese de alcoóis de cadeias longas. Como adsorventes, os HDLs podem ser utilizados principalmente no tratamento de efluentes industriais contendo tensoativos, corantes e herbicidas ácidos (Botan, 2010). Os HDLs sintéticos também têm sido empregados como precursores e suportes para catalisadores (Wypych et al., 2005).

Aditivos para polímeros formando nanocompósitos

Algumas pesquisas feitas com nanocompósitos poliméricos, nas quais utilizam-se HDLs como agentes de reforço, mostraram que estes apresentam melhores desempenhos que os polímeros puros. Entre as propriedades que podem ser realçadas, estão as propriedades mecânicas, de resistência à permeabilidade a gases, retardância à chama, entre outras.

3.4. Conceitos gerais sobre nanocompósitos poliméricos

Nanocompósitos poliméricos são formados por partículas com ao menos uma dimensão nanométrica que são dispersas em uma matriz polimérica. A introdução de quantidades menores do que 5% de partículas inorgânicas nanodispersas oferece um desempenho similar a convencionais compósitos poliméricos com 30%-50% em massa de reforço (Bocchini et al. 2008).

Há uma grande variedade de agentes de reforço cristalinos sintéticos e naturais que são capazes, sob condições específicas, de intercalar um polímero (Alexandre e Dubois, 2000). Na tabela 2 são apresentados alguns exemplos destes materiais inorgânicos.

Tabela 2: Exemplos de materiais inorgânicos suscetíveis à intercalação por um polímero

Natureza Química	Exemplos
Elemento	Grafita
Metal calcogênio	PbS, $(TiS_2)_2$
Óxidos de carbono	Óxido de grafita
Fosfatos metálicos	$Zr(HPO_4)$
Argilominerais	Montmorilonita, fluorohectorita, caulinita, etc
Hidróxidos duplos lamelares	$M_6Al_2(OH)_{16}CO_3.nH_2O; M = Mg, Zn, etc$

Fonte: Alexandre e Dubois, 2000.

Dentre todos estes materiais inorgânicos, os argilominerais trocadores catiônicos receberam maior atenção de pesquisadores devido à sua fácil disponibilidade. Estes tipos de agentes de reforço, usados em nanocompósitos poliméricos, são geralmente preparados começando dos argilominerais e sendo modificados por troca iônica com compostos iônicos quaternários, por isso, sua composição não pode ser adaptada e controlada para se obter uma material disponível para todos os tipos de matrizes poliméricas sem qualquer outro aditivo (Berti et al., 2009).

Recentemente, tem sido mostrado que o uso de hidróxidos duplos lamelares (HDL), como a hidrotalcita microdispersa, ou compostos do tipo hidrotalcita nanodispersos podem levar a uma perceptível melhora nas propriedades de retardância a chama de polímeros (Bocchini et al. 2008). Com isso, vem aumentando o número de trabalhos publicados em que os hidróxidos duplos lamelares, são adicionados a polímeros com o objetivo de avaliar as diferentes propriedades dos nanocompósitos poliméricos produzidos.

Os três principais tipos de compósitos poliméricos que podem ser obtidos são os microcompósitos com fases separadas, nanocompósitos intercalados e os nanocompósitos esfoliados. Quando um polímero é incapaz de intercalar entre as lamelas do argilomineral

ou do HDL, um compósito polimérico com fase separada é obtido, cujas propriedades ficam na mesma faixa que os tradicionais microcompósitos (Alexandre e Dubois, 2000). Sistemas intercalados são caracterizados pela inserção de polímero entre as lamelas do argilomineral ou do HDL, obtendo-se distâncias basais bem definidas (Powell e Beall, 2006). A estrutura esfoliada é obtida quando o argilomineral ou o HDL é completamente esfoliado em lamelas individuais, as quais são uniformemente dispersas na matriz polimérica. Na figura 4 são mostradas estas estruturas.

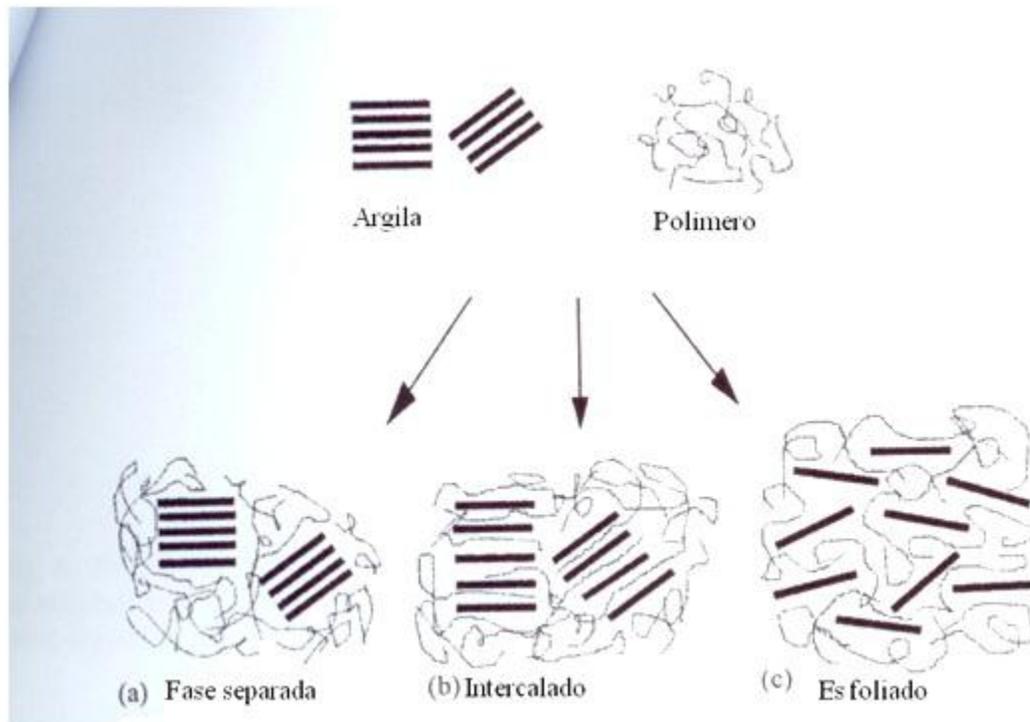


Figura 4: Diferentes tipos de compósitos: (a) microcompósito com fase separada (b) nanocompósito intercalado e (c) nanocompósito esfoliado.

Fonte: Alexandre e Dubois, 2000.

Há diversos métodos usados com o objetivo de se preparar nanocompósitos poliméricos reforçados por hidróxidos duplos lamelares, entre estes métodos podemos citar os principais:

- Método da polimerização intercalativa in situ: neste método, os compostos lamelares são dispersos e intumescidos em monômero líquido ou em uma solução contendo o monômero, com o objetivo de intercalar o monômero entre as lamelas do agente de reforço, para que depois ocorra a reação de polimerização, com o intuito de que o polímero seja formado na região interlamelar. A polimerização pode ser iniciada por calor, radiação, por

meio de um iniciador ou ainda por meio de um catalisador (Ray e Okamoto, 2003). Este foi o método utilizado para produzir os nanocompósitos neste trabalho.

- Método de intercalação a partir de uma solução (também conhecido como método de esfoliação-adsorção): neste método, os materiais lamelares são esfoliados usando um solvente no qual o polímero seja solúvel. Alguns materiais lamelares apresentam fracas forças de interação entre as lamelas e, com isso, eles podem ser facilmente dispersos em um solvente adequado. O polímero pode, então, ser adsorvido nas lamelas delaminadas e quando o solvente é evaporado (ou a mistura precipitada), as lamelas voltam a se empilhar, intercalando o polímero e formando, uma estrutura multilamelar ordenada (Alexandre e Dubois, 2000).

- Intercalação do polímero fundido: esta técnica envolve a mistura do material lamelar com a matriz polimérica em seu estado fundido. Neste caso, se as superfícies das lamelas forem suficientemente compatíveis com o polímero desejado, o polímero pode penetrar o espaço interlamelar e formar um nanocompósito intercalado ou esfoliado (Marangoni, 2009).

3.4. Técnicas de caracterização

Para caracterizar as estruturas dos nanocompósitos poliméricos, têm sido utilizadas principalmente duas técnicas: difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão. No apêndice A serão descritas várias técnicas utilizadas com o intuito de verificar as propriedades dos nanocompósitos poliméricos obtidos.

4. Estado da arte: Revisão Bibliográfica

Nesta revisão serão apresentadas referências sobre hidróxidos duplos lamelares, nanocompósitos poliméricos e nanocompósitos compostos por PMMA e HDLs.

Crepaldi e Valim (1998) apresentaram uma ampla revisão sobre hidróxidos duplos lamelares e suas estruturas, métodos de síntese, propriedades e aplicações.

Herrero et al. (2009) prepararam, pelo método de co-precipitação, dois tipos de hidróxidos duplos lamelares com os ânions dodecil sulfato ou adipato no espaço interlamelar.

As amostras de HDLs foram submetidas a irradiação por microondas com o intuito de melhorar a homogeneidade e obter sólidos bem cristalinos.

Por meio da difração de raios X das amostras, eles mostraram que a irradiação por microondas melhorou a cristalinidade de ambos os tipos de HDLs, sendo que para cada um deles houve um tempo diferente de irradiação para se obter uma melhora na cristalinidade. Eles concluíram que a diferença de comportamento entre as amostras foi devida às diferentes propriedades dielétricas dos materiais irradiados.

Para as amostras contendo adipato, as análises térmicas mostraram três picos que eles atribuíram à liberação de água interlamelar, à desidroxilação das lamelas e à decomposição (queima) dos ânions adipato. Eles também mostraram que o tratamento de irradiação por microondas afetou a estabilidade térmica dos hidróxidos duplos lamelares.

A análise térmica da amostra com dodecil sulfato mostrou um largo pico que eles atribuíram ser devida à perda de moléculas de água adsorvida. Esta análise também mostrou diversos picos exotérmicos atribuídos à combustão da cadeia orgânica do ânion interlamelar.

Ambos os HDLs obtidos mostraram baixas áreas superficiais específicas, fato que eles atribuíram ser devido à agregação dos ânions no espaço interlamelar. Segundo estes

autores, os surfactantes intercalados poderiam formar estruturas compactas devido às interações de van der Waals entre as cadeias no limitado espaço interlamelar.

Quando eles analisaram os resultados da distribuição do tamanho de partículas para ambas as amostras de HDLs, eles mostraram que para os HDLs contendo adipato no espaço interlamelar, o prolongado tratamento com microondas levou a uma desagregação, seguida pelo crescimento dos cristalitos individuais. Já para os HDLs intercalados pelo ânion dodecil sulfato, a aplicação de ultra-som teve um efeito quase negligenciável na desagregação das partículas.

Foram relatadas até aqui apenas duas referências sobre hidróxidos duplos lamelares, embora exista uma literatura muito vasta sobre este assunto.

Berti et al. (2009) sintetizaram nanocompósitos de politereftalato de butileno reforçados com hidróxidos duplos lamelares contendo os cátions metálicos Mg^{2+} e Al^{3+} , por meio do método de polimerização intercalativa “in situ” (policondensação), começando de monômeros de tereftalato de butileno ou de oligômeros cíclicos de politereftalato de butileno. Neste estudo eles usaram hidróxidos duplos lamelares preparados com diferentes ânions orgânicos intercalados. Os ânions intercalados são derivados dos seguintes compostos: dimetil 5 sulfo-isoftalato de sódio (DMSIP), ácido 4 sulfo-benzóico de potássio (SBA) e dodecil sulfato de sódio (DS). Este último foi usado na síntese de nanocompósitos produzidos a partir de oligômeros de tereftalato de butileno. Foram também preparados nanocompósitos a partir de montmorilonita modificada com sais quaternários de amônio e oligômeros de tereftalato de butileno.

Pela análise de estabilidade térmica dos hidróxidos duplos lamelares foi encontrado que sua decomposição ocorreu em três estágios. No primeiro estágio houve a remoção de água fisissorvida na superfície e no espaço interlamelar, na segunda etapa houve a desidroxilação da estrutura do HDL e na terceira etapa houve a eliminação e combustão dos ânions orgânicos.

Por meio de resultados de GPC, foram obtidos que as massas molares dos polímeros sintetizados com adição de agentes de reforço foram um pouco menores do que

aquelas obtidas para o polímero puro. Este resultado foi atribuído à dificuldade de liberação de sub-produtos voláteis através das lamelas inorgânicas durante a síntese.

Os difratogramas de raios X de todos os nanocompósitos mostraram que os picos de espaçamento basal dos nanocompósitos contendo HDL-DMSIP e HDL-DS desapareceram indicando a esfoliação dos hidróxidos duplos lamelares na matriz polimérica.

Por meio das análises de microscopia eletrônica de transmissão dos nanocompósitos contendo HDL-DMSIP e HDL-DS, foi observado que as lamelas dos HDLs se encontravam separadas individualmente.

Visando analisar as propriedades mecânicas, foram comparados os nanocompósitos produzidos em laboratório com amostras de politereftalato de butileno comercial e também com nanocompósitos contendo montmorilonita modificada com sais quaternários de amônio. Neste estudo verificou-se que, com exceção do nanocompósito contendo HDL-DS, o valor do módulo elástico para nanocompósitos foi maior do que o obtido para o polímero comercial.

Analisando o módulo de perda ou $\tan \delta$, foi observado que com exceção do nanocompósito contendo HDL-DS, os nanocompósitos apresentaram maiores temperaturas de transição vítrea do que a amostra comercial, sendo que a maior temperatura de transição vítrea foi obtida para o nanocompósito contendo HDL-DMSIP. Este aumento pode ser atribuído a uma reduzida mobilidade das cadeias de polímero. Segundo estes autores, dois fenômenos contribuem para este resultado: a grande porção da fase amorfa que pode ser intercalada entre as lamelas do agente de reforço (montmorilonita ou hidrotalcita), mas mais importante, são as fortes interações entre os grupos iônicos ligados às cadeias de polímeros e as superfícies carregadas dos agentes de carga.

Foi observado, por meio de análises gravimétricas, que o nanocompósito reforçado por HDL-DMSIP apresentou estabilidade térmica maior do que o polímero puro.

Leroux et al. (2005) prepararam, pelo processo de polimerização em massa, nanocompósitos constituídos por poliestireno e hidróxidos duplos lamelares modificados pelo ânion do composto metacrilato de 3-sulfoisopropila (SPMA).

A cristalinidade dos hidróxidos duplos lamelares (HDL-SPMA) obtidos a diferentes pHs (pH variando de 5 a 11) foi estudada e foi observado que um decréscimo no valor de pH deu origem a fases menos cristalinas.

Por meio de micrografias eletrônicas de transmissão, foi observada a dispersão dos hidróxidos duplos lamelares na matriz polimérica, e foi notado que estes compostos apresentam uma estrutura mista, sendo parte esfoliada e parte intercalada.

Pela técnica de DSC foi observado que um aumento na concentração de HDL acima de 10% provocou um decréscimo na temperatura de transição vítrea. Foi explicado que este fato poderia ser interpretado como um aumento na mobilidade das cadeias de polímero, e com isso, os autores concluíram que o HDL poderia ter agido como plastificante, em altas concentrações.

Por cromatografia de exclusão por tamanho, as massas moleculares médias ponderais de nanocompósitos foram medidas, demonstrando que a formação de poliestireno não foi impedida pela presença do agente de reforço, mesmo a altas concentrações.

Foi realizada a exposição do poliestireno e dos nanocompósitos poliméricos à luz UV e foi observado que a presença do HDL não modificou o mecanismo de fotooxidação do poliestireno, sendo que os mesmos produtos de oxidação foram observados na mesma proporção.

Foram comparadas taxas de fotooxidação de poliestireno e de nanocompósitos poliméricos produzidos, contendo diferentes concentrações de HDLs, e foi demonstrado que esta taxa foi mais alta na presença do agente de reforço.

Chou et al. (2005) prepararam nanocompósitos poliméricos por meio de vários procedimentos de polimerização em emulsão. Neste trabalho não foram utilizados ânions para intercalar os HDLs, o que propiciou a manutenção de uma emulsão estável, um processo mais rápido e com melhor controle de viscosidade entre outras coisas. Foram realizadas polimerizações “in situ”, ou seja, o HDL foi adicionado durante a polimerização, em outras polimerizações o agente de reforço foi adicionado fisicamente ao polímero (intercalação no estado fundido). Além disso, nestes experimentos foram sintetizados copolímeros com diferentes composições de metacrilato de metila e acrilato de butila em

alguns ensaios e em outros foram produzidos copolímeros com diferentes composições de metacrilato de alquila e acrilato de butila, variando também as concentrações de HDL. Notou-se que os nanocompósitos poliméricos tiveram melhores propriedades mecânicas do que os copolímeros puros e também que o fator de armazenamento dielétrico teve um aumento mais pronunciado nos nanocompósitos poliméricos obtidos pela adição física do agente de reforço ao polímero. Foi observado que com o aumento da concentração de HDL na composição do nanocompósito polimérico houve um aumento do fator de armazenamento dielétrico.

Bocchini et al. (2008) produziram nanocompósitos poliméricos contendo hidrotalcita e polipropileno, enxertado ou não com anidrido maleico, através do processo de intercalação do polímero fundido.

Os difratogramas de raios X dos nanocompósitos poliméricos mostraram picos de difração da hidrotalcita e halos amorfos do polipropileno sem qualquer expansão no espaço interlamelar da hidrotalcita. Na dispersão de polipropileno, não ocorreu a intercalação do polímero entre as lamelas de hidrotalcita.

As micrografias de transmissão eletrônica dos nanocompósitos com e sem anidrido maleico mostraram uma melhor dispersão das lamelas da hidrotalcita no caso das amostras contendo polipropileno puro.

Por meio de análises de espectroscopia de infravermelho (FT-IR) as modificações que ocorreram como resultado da fotooxidação de polipropileno e de nanocompósito polimérico foram acompanhadas. Estas análises mostraram a formação de ácidos carboxílicos, cetonas, ésteres, perésteres, lactonas, hidroxiperóxidos e ácoois para o polipropileno e, para o nanocompósito polimérico. Além destes compostos, houve também a formação de sais de ácidos carboxílicos e carbonato de hidrogênio.

Analisando o tempo de início de oxidação (OIT) das amostras, foi observado que as amostras contendo hidrotalcita como agente de reforço apresentaram valores bem menores deste parâmetro, o que os autores concluíram ser devido ao desaparecimento muito mais rápido do antioxidante em nanocompósitos poliméricos do que em filmes de polipropileno. Concluiu-se que a diminuição da OIT na presença de nanopartículas poderia

ser atribuída à captura dos oxidantes na superfície das partículas por causa de interações preferenciais com centros polares, levando à diminuição da eficiência do antioxidante.

O nanocompósito polimérico enxertado com anidrido maleico apresentou OIT maior do que o nanocompósito polimérico sem ele. Isso ocorreu, pois a dispersão de hidrotalcita foi muito mais pobre nos nanocompósitos poliméricos contendo anidrido maleico, com isso, houve uma menor superfície de interface, o que levou a uma redução da migração do anti-oxidante para a hidrotalcita.

Após a extração dos antioxidantes, foi observado que para todas as amostras o OIT foi o mesmo e que para os nanocompósitos poliméricos a taxa de oxidação foi maior do que para o polipropileno puro. Os autores concluíram que a aceleração da oxidação do nanocompósito polimérico poderia ser devida a íons metálicos liberados devido à reação de hidróxidos da hidrotalcita e ácidos carboxílicos formados durante a fotooxidação.

Tseng et al. (2007) sintetizaram HDL-aminobenzoato (HDL-AB) e HDL-carbonato (HDL-CB) e, posteriormente, obtiveram nanocompósitos poliméricos a partir de cada um destes hidróxidos duplos lamelares com diglicidil éter de bisfenol A (EPON 828) curado com diamino difenil metano (DDM).

Com o objetivo de pré-intercalar as moléculas de EPON 828 entre as lamelas de HDL, estes compostos foram misturados a altas temperaturas, visando diminuir a viscosidade da resina e facilitar a difusão de suas moléculas entre as lamelas de HDL. Depois da pré-intercalação, o agente de cura DDM foi misturado e o processo de cura foi realizado.

Nos difratogramas de raios X dos nanocompósitos poliméricos houve ausência de picos de difração quando a concentração de HDL-AB era baixa (fração mássica de até 7%), indicando que este composto se encontrava esfoliado na matriz polimérica. Para uma concentração mais alta de HDL-AB, o polímero se encontrava parcialmente intercalado no HDL. Foi explicado que a altas concentrações de HDL-AB (fração mássica de 10%), o monômero DDM não conseguiu se difundir efetivamente entre as lamelas do HDL. Para os nanocompósitos de HDL-CB/epóxi foram observados picos de difração indicando que o HDL não se encontrava esfoliado.

Analisando as propriedades óticas dos nanocompósitos poliméricos obtidos, foi observado que somente os nanocompósitos compostos por HDL-AB/epóxi, a baixas concentrações de agente de reforço, eram tão transparentes quanto a resina epóxi.

Analisando as propriedades tênses dos nanocompósitos poliméricos, foi mostrado que a força tênsil e a elongação até a quebra aumentaram com o aumento da concentração de HDL-AB. Este fato foi atribuído à boa compatibilidade entre o HDL-AB e a matriz polimérica. Já os nanocompósitos reforçados por HDL-CB apresentaram um decréscimo em ambas as propriedades com o aumento da concentração desse agente de carga.

O módulo tênsil aumentou com o aumento da concentração de agente de reforço nos dois tipos de nanocompósitos, no entanto, este aumento foi maior para os nanocompósitos poliméricos contendo HDL-AB.

Foram também verificadas algumas propriedades viscoelásticas dos nanocompósitos como o módulo elástico, o módulo de dissipação viscosa e o atrito interno como uma função da temperatura.

O módulo de dissipação viscosa, o módulo elástico e a temperatura de transição vítrea de ambos os tipos de nanocompósitos aumentaram com o aumento da concentração de HDL. Os nanocompósitos poliméricos contendo HDL-AB apresentaram os maiores aumentos nessas características. Segundo os autores este aumento ocorreu porque os nanocompósitos com HDL-AB se encontravam esfoliados, com mais fortes interações entre os HDLs e a matriz polimérica, melhorando sua rigidez.

A magnitude do atrito interno diminuiu com o aumento da concentração de HDL e para os nanocompósitos poliméricos reforçados por HDL-AB esta diminuição foi maior que para os nanocompósitos poliméricos reforçados por HDL-CB. Tal fato ocorreu devido a uma mais eficiente imobilização das cadeias da matriz polimérica.

Os nanocompósitos poliméricos apresentaram uma redução do coeficiente de expansão térmica, sendo que os nanocompósitos de HDL-AB apresentaram um maior decréscimo nesta propriedade. Isto pode ter ocorrido, pois o HDL-AB se encontrava esfoliado na matriz polimérica o que favoreceu o aumento da densidade de reticulações e, com isso, reduziu a expansão da resina epóxi com o aumento da temperatura.

Foi também mostrado que a temperatura de decomposição térmica aumentou com o aumento da concentração de HDL. Além disso, os nanocompósitos poliméricos com HDL-AB foram mais estáveis termicamente que os nanocompósitos com HDL-CB. Os autores concluíram que o HDL-AB esfoliado na matriz polimérica poderia agir como uma barreira de gases que previniu a permeação de gás volátil a partir dos nanocompósitos poliméricos durante a decomposição térmica.

Marangoni et al. (2008) incorporaram moléculas de corante azul no espaço interlamelar de hidróxidos duplos lamelares e, posteriormente usaram estes HDLs para tentar produzir nanocompósitos de poliestireno. Pela comparação entre os difratogramas de raios X dos hidróxidos duplos lamelares e dos nanocompósitos poliméricos obtidos, foi concluído que não foi possível a difusão das cadeias de estireno entre as lamelas de HDL. Por meio das medidas de DSC, foi mostrado que os nanocompósitos poliméricos apresentaram maiores temperaturas de transição vítrea (T_g) que o poliestireno puro e concluiu-se que este aumento de T_g era incomum para nanocompósitos poliméricos não-miscíveis, já que este aumento geralmente é resultado de nanocompósitos poliméricos intercalados ou esfoliados. Foi explicado que na ausência de uma estrutura intercalada, este aumento deveria ser causado pelo fenômeno de atrito entre as lamelas de HDLs e as cadeias de poliestireno. Para o nanocompósito polimérico contendo o HDL intercalado pelo corante Niagara Blue, foram encontradas características de incompleta relaxação das cadeias de poliestireno. Os autores explicaram que este fenômeno poderia ser associado à esfoliação e esclareceram que tal característica poderia também ter ocorrido devido ao atrito entre as cadeias de polímero e as lamelas de HDLs.

Até aqui foram descritos trabalhos nos quais foram utilizados diversos polímeros, mas não o PMMA, como matriz polimérica. A partir daqui, será dada ênfase aos trabalhos de literatura que produziram nanocompósitos contendo PMMA.

Ding et al. (2008), sintetizaram, por meio da polimerização *in situ* em solução, nanocompósitos poliméricos compostos por polimetacrilato de metila e hidróxidos duplos lamelares. Estes continham em sua composição os cátions magnésio e ferro e possuíam em

seu espaço interlamelar ânions dodecil sulfato (MgFe(DS)-HDL). Pela comparação do espaço basal da hidrotalcita e do MgFe(DS)-HDL foi encontrado que neste último o espaço basal era maior. Foi explicado que tal fato poderia indicar que o grupo dodecil sulfato foi intercalado entre as lamelas de HDL. Por difração de raios X foi observado que nas amostras de nanocompósitos poliméricos com menor concentração de HDL os picos de difração referentes ao agente de reforço desapareceram completamente o que poderia indicar que as lamelas de MgFe(DS)-HDL foram completamente esfoliadas.

As análises de espectroscopia de absorção no UV-visível mostraram que as amostras de nanocompósitos poliméricos se mantiveram transparentes nesta faixa de comprimento de onda.

Analisando o comportamento de degradação térmica do polimetacrilato de metila e dos nanocompósitos poliméricos produzidos, foi observado que a taxa de degradação das amostras de nanocompósitos poliméricos, na faixa de temperatura estudada, foi muito menor do que a encontrada para o polimetacrilato de metila puro. Os autores explicaram que geralmente, nanocompósitos poliméricos reforçados por HDLs apresentavam mais rápidas taxas de degradação do que o polímero puro na região de temperatura de degradação inicial (perda de massa de até 10% do material). Os autores concluíram que a possível razão deste fato foi que os íons ferro presentes no HDL preveniram a decomposição dos nanocompósitos poliméricos através da captura dos radicais livres na região de temperatura de degradação inicial.

Foi observado que o aumento da temperatura de degradação térmica dos nanocompósitos não foi diretamente proporcional à concentração de HDL. Após uma dada concentração de HDL houve um reverso na tendência de estabilidade térmica, fato que foi atribuído à extensão da esfoliação do HDL.

Wang et al. (2005 a) sintetizaram, pela polimerização in situ em solução, nanocompósitos poliméricos compostos por polimetacrilato de metila e hidróxidos duplos lamelares, contendo os cátions Mg^{2+} e Al^{3+} na sua composição, e intercalados pelo ânion aminobenzoato. Além disso, por meio do método de co-precipitação, foi sintetizado um HDL cujos ânions intercalados eram de carbonato.

Por meio da análise elementar de C, H e N e da espectrometria por plano acoplado indutivamente, eles encontraram uma fórmula empírica para o HDL-AB. Por esta fórmula foi mostrado que uma grande quantidade de ânions aminobenzoato foi intercalada no espaço interlamelar do HDL e aproximadamente 96% dos ânions interlamelares eram compostos pelos ânions aminobenzoato, sendo que o restante era composta por ânions carbonato.

Pelos difratogramas de raios X foi observado que o HDL-AB apresentou um espaço basal bem maior que do que o HDL-carbonato.

Analisando a conversão, massas molares e polidispersidades de metacrilato de metila, como função de HDL-AB contido foi mostrado que a conversão de metacrilato de metila foi inversamente proporcional à quantidade de HDL-AB adicionado. Foi também observado que comparado com o PMMA preparado nas mesmas condições e sem HDL-AB, o peso molecular do PMMA no nanocompósito diminuiu e a polidispersidade aumentou conforme a quantidade de HDL-AB foi aumentada.

Pelos difratogramas de raios-X foi observado que para concentrações de HDL de até 4%, os nanocompósitos se encontravam esfoliados e para concentrações de 6% de HDL, os resultados mostraram que os nanocompósitos se encontravam parcialmente intercalados.

Analisando a transparência do nanocompósito polimérico produzido, por meio de espectroscopia de UV-visível, os autores mostraram que para concentrações de até 4% de HDL no nanocompósito, uma alta transparência foi obtida. Foi também observado que apesar de uma menor transparência ter sido obtida para o nanocompósito polimérico com concentração de HDL de 6%, sua transparência ainda era aceitável.

Analisando a estabilidade térmica dos nanocompósitos poliméricos, considerando uma perda de massa de 5%, foi obtido que a temperatura de decomposição aumentou significativamente conforme a porcentagem de HDL-AB aumentou. Os autores explicaram que esta melhora poderia ser devida a dois fatos. O primeiro poderia ser devido a alta resistência térmica apresentada pelo HDL. O segundo fato poderia ser devido à excelente propriedade de barreira das lamelas de HDL dispersas homogeneamente, que seriam responsáveis pela prevenção da migração de pequenas moléculas voláteis da matriz para a superfície.

Os valores de Tg encontrados para os nanocompósitos poliméricos foram maiores que os valores obtidos para o PMMA puro. Isso ocorreu, pois a movimentação segmental das cadeias de PMMA nos nanocompósitos intercalados e esfoliados foi limitada devido à forte interconexão entre as duas fases.

Chen et al. (2004) sintetizaram um nanocompósito polimérico composto por polimetacrilato de metila e um hidróxido duplo lamelar, contendo os cátions Mg^{2+} e Al^{3+} e intercalado pelo ânion dodecil sulfato (PMMA-MgAl NC), pela polimerização in situ em emulsão.

Pelos difratogramas de raios X dos nanocompósitos, calcinados a $200^{\circ}C$ por 1 hora, concluiu-se que as cadeias de polimetacrilato de metila foram intercaladas entre as lamelas do HDL.

Por meio de micrografias eletrônicas de transmissão (TEM) do PMMA-MgAl NC foram obtidas imagens que mostraram que as partículas de HDL estavam presentes como folhas hexagonais. As espessuras dessas folhas intercaladas tinham entre 25 e 40 nanômetros e a largura das folhas era de 60 a 120 nanômetros.

A imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (SEM) a partir da superfície do nanocompósito PMMA-MgAl NC submetido a um teste de tensão foi mostrada. Nesta superfície não havia vazios entre as partículas intercaladas e a matriz polimérica, o que os autores concluíram ser indício de uma forte interação entre o HDL e a matriz polimérica.

Pela espectrofotometria de UV-visível foi observado que o nanocompósito PMMA-MgAl NC apresentou alta transparência.

Verificando a estabilidade térmica dos nanocompósitos mostrou-se que quando 50% de perda de massa foi selecionado como um ponto de comparação, a temperatura de decomposição do nanocompósito PMMA-MgAl NC foi $45^{\circ}C$ mais alta do que a do polímero puro.

Wang et al. (2005 b) sintetizaram por meio da polimerização in situ em massa em dois estágios, um nanocompósito polimérico contendo polimetacrilato de metila e um

hidróxido duplo lamelar, contendo os cátions Mg^{2+} e Al^{3+} na sua composição e em cujo espaço interlamelar havia ânions undecanoato (HDL-U). O ânion undecanoato foi usado com o objetivo de produzir um HDL em cujo espaço interlamelar houvesse um ânion polimerizável e com boa afinidade com o monômero de metacrilato de metila.

Por meio da análise elementar de C, H e N e da espectrometria por plano acoplado indutivamente, uma fórmula empírica para o HDL-U foi encontrada. Através desta fórmula, mostrou-se que aproximadamente 92% dos ânions interlamelares eram compostos pelos ânions undecanoato.

Por meio de difratogramas de raios X, foi mostrado que quando a pré-polimerização do nanocompósito foi terminada, nenhum pico de difração foi observado. Segundo os autores, isso demonstra que os cristais do HDL-U foram esfoliados e as lamelas homogeneamente dispersas na matriz de PMMA.

As micrografias eletrônicas de transmissão do produto da pré-polimerização também mostraram que as lamelas do HDL estavam bem dispersas na matriz polimérica.

Foi possível extrair apenas uma parte do PMMA contida no nanocompósito (79%). Os autores explicaram que este resultado indica que as lamelas de HDL interagiram fortemente com a matriz polimérica.

Costache et al. (2006) estudaram a degradação de polimetacrilato de metila e de seus nanocompósitos que poderiam ter como agente de carga montmorilonita, hidróxidos duplos lamelares ou nanotubos de carbono em concentrações mássicas de 3%. Os nanocompósitos foram produzidos por meio da polimerização em massa *in situ*.

Pela difração de raios X, foi observado que os nanocompósitos poliméricos reforçados por montmorilonita apresentavam uma estrutura intercalada. Para os nanocompósitos de HDL intercalados pelos ânions de estireno sulfonato de sódio (MStSA) houve um pequeno degrau de intercalação, já para os nanocompósitos de HDL intercalados por ânions de ácido aminotolueno sulfônico (MATSA), a difração de raios X sugeriu que nanocompósitos imiscíveis foram produzidos. Os autores explicaram que isso poderia ser devido ao pequeno tamanho das moléculas intercaladoras usadas, que poderia ter feito com que a organofilicidade fosse insuficiente para permitir a entrada do polímero no espaço

interlamelar, levando à relativamente modesta intercalação do polímero entre as lamelas de HDLs.

As micrografias eletrônicas de transmissão sugeriram uma melhor dispersão do nanocompósito PMMA/MStSA do que para o PMMA/MATSA, sendo que ambos formaram microcompósitos. O TEM também mostrou uma excelente dispersão dos nanotubos de carbono no nanocompósito.

Analisando o desempenho em relação ao fogo dos nanocompósitos, foi mostrado que houve uma redução no pico da taxa de liberação de calor na faixa de 27% a 35%.

Por meio das curvas de TGA, foi observado que a temperatura de perda de 10% da massa foi aumentada para todos os nanocompósitos poliméricos, comparada ao PMMA. Nos nanocompósitos contendo como agente de carga a montmorilonita ou qualquer dos HDLs, dois ou três passos na degradação puderam ser observados, mas para os nanocompósitos poliméricos reforçados por nanotubos de carbono a degradação procedeu em um único passo.

Por meio da análise dos gases condensáveis provindos da degradação dos nanocompósitos poliméricos, foi observado que não apareceram mudanças significativas no espectro durante o curso da degradação, sugerindo que não houve o surgimento de novas funcionalidades.

O espectro de FT-IR dos resíduos depois de 60% da perda de massa do PMMA e dos nanocompósitos poliméricos foram os mesmos, indicando que os produtos da degradação foram os mesmos.

Os autores explicaram que houve uma significativa diferença entre os comportamentos de degradação dos nanocompósitos de PMMA e de outras matrizes poliméricas, como o poliestireno. No caso deste último nanocompósito houve uma muito maior redução do pico da taxa de liberação de calor, além disso, foram observados diferentes produtos de decomposição ou diferentes quantidades de produtos.

Apesar de Ding et al. (2008), Wang et al. (2005a), Chen et al. (2004), Wang et al. (2005b) e Costache et al. (2006) terem trabalhado com PMMA, nestes trabalhos, não foram avaliadas as propriedades mecânicas dos nanocompósitos.

Wang et al. (2006) sintetizaram nanocompósitos compostos por polimetacrilato de metila/10 undecanoato (HDL-U) por meio da polimerização in situ em massa.

Pelos difratogramas de raios X e micrografias eletrônicas de transmissão mostrou-se que nos nanocompósitos obtidos, o HDL estava esfoliado.

Pelos espectros de transmissão de UV-visível foi observado que a presença de HDL-U afetou minimamente a transparência do nanocompósito de polimetacrilato de metila a qual continuou alta, na região visível.

Por meio da calorimetria exploratória diferencial, mostrou-se que a temperatura de transição vítrea aumentou com o aumento da concentração de HDL-U. Pelos experimentos, os autores observaram que a força e o módulo tênsil dos nanocompósitos foi maior do que os valores encontrados para o polimetacrilato de metila puro e aumentou em proporção ao aumento da concentração de HDL-U. Estes aumentos foram atribuídos à dispersão do HDL e à força da ligação química entre as lamelas do HDL e as cadeias de polimetacrilato de metila.

Notou-se também que a elongação tênsil diminuiu conforme aumentou a concentração de HDL-U no nanocompósito. Concluiu-se que tal fato ocorreu devido à alta resistência fornecida pelas lamelas do HDL contra a deformação do polimetacrilato de metila.

Manzi-Nshuti et al. (2008) sintetizaram HDLs contendo os pares de cátions: zinco/alumínio, cobalto/alumínio, níquel/alumínio e cobre/alumínio com o ânion undecanoato intercalado no espaço interlamelar e, posteriormente, sintetizaram, por meio do método de intercalação do polímero fundido, nanocompósitos compostos por estes HDLs e por polimetacrilato de metila. Foram avaliadas as propriedades térmicas, mecânicas e anti-chama dos nanocompósitos obtidos.

Por meio de difratogramas de raios X e das micrografias eletrônicas de transmissão dos nanocompósitos, notou-se que somente para o nanocompósito PMMA-CoAl₂ HDL, houve alguma evidência de intercalação.

Avaliando algumas propriedades mecânicas dos nanocompósitos (força tênsil, alongamento até a quebra e módulo de Young) foi mostrado que a adição de agente de carga não teve efeito significativo sobre estas propriedades. Comparando também o efeito de diferentes razões entre os cátions (ZnAl_2 e ZnAl_3) presentes nos HDLs, observou-se que essa variação também não causou efeito significativo nas propriedades mecânicas estudadas.

As análises de TGA do PMMA comercial mostraram dois principais picos de degradação. O primeiro pico foi atribuído às cisões de grupos insaturados terminais presentes devido à terminação por desproporcionamento deste polímero, enquanto o último pico foi atribuído à cisão da cadeia central de PMMA.

Da análise da TGA notou-se que quando foi considerada uma perda de massa de 10%, o nanocompósito com PMMA- NiAl_2 HDL foi o mais estável, e quando foi considerada uma perda de 50% os nanocompósitos PMMA- CoAl_2 HDL e PMMA- ZnAl_2 HDL foram os mais estáveis.

A flamabilidade relativa de nanocompósitos contendo PMMA e HDLs com diferentes composições: ZnAl_2 HDL, CoAl_2 HDL e NiAl_2 HDL foi investigada. Mostrou-se que quando a concentração de HDLs nos nanocompósitos poliméricos foi de 1% em massa não houve melhora no pico da taxa de liberação de calor dos nanocompósitos, relativo ao PMMA. A maior redução no pico da taxa de liberação de calor foi observada para o nanocompósito PMMA- CoAl_2 HDL contendo 10% em massa de HDL.

Apesar de Wang et al. (2006) e Manzi-Nshuti et al. (2008) terem estudado as propriedades mecânicas de nanocompósitos compostos por PMMA e HDLs, nestes trabalhos os HDLs continham o ânion undecanoato entre suas lamelas. Estudos sobre as propriedades mecânicas e térmicas de nanocompósitos de PMMA reforçados com HDLs intercalados com o ânion estearato não foram encontrados em literatura aberta.

No presente trabalho HDLs com diferentes composições (Mg/Al, Mg/Fe e Zn/Al), razões entre cátions (2:1 e 4:1) e diferentes agentes intercalantes (dodecil sulfato, ácido

esteárico e ácido láurico) foram sintetizados. Estes HDLs foram usados na produção de nanocompósitos de PMMA. Foi possível obter nanocompósitos que exibiram excelente desempenho em propriedades mecânicas e térmicas comparado ao PMMA.

5. Materiais e métodos

Nesta seção serão apresentadas as descrições dos materiais e métodos utilizados.

5.1- Materiais utilizados

5.1.1- Reagentes

- Metacrilato de metila – Sigma-Aldrich (99%)
- Tert-butilperóxido-2-etihexil carbonato (TBEC) - Sigma-Aldrich (95%)
- Hidróxido de Sódio - Ecibra (99%)
- Cloreto de Cálcio puro granulado – Ecibra (96%)
- Etanol – Ecibra (99%)
- Cloreto de alumínio hexahidratado– Ecibra (99%)
- Cloreto de zinco – Ecibra (99%)
- Cloreto de magnésio hexahidratado– Ecibra (99%)
- Cloreto de ferro hexahidratado– Synth (99%)
- Ácido láurico – Vetec (98%)
- Ácido esteárico – Synth (99%)
- Dodecil sulfato de sódio – FMaia (99%)
- Fluido de silicone

5.1.2- Equipamentos utilizados

Todos os equipamentos usados são do LASSPQ.

- Ampolas feitas no Instituto de Química
- Bomba de vácuo - Edwards rv3
- Balança analítica - Tecnal 210a
- Banho de óleo aquecido com agitação - Cintec ct-268h
- Secadora (ou estufa) a vácuo - Tecnal te-395
- Deionizador e destilador de água - Permution
- Balança eletrônica de precisão – Marte
- Centrífuga 3-16P – Sigma
- Frasco lavador de gás com placa porosa 500 mL – Laborglas
- pHmetro – Analyser
- Agitador – Nova ética
- Banho de Ultrassom – Unique
- Equipo macro gotas – Compojet
- Dispositivo para infusão intravenosa – Vacuette
- Aparato experimental. Neste equipamento havia em recipiente, no qual estavam conectadas uma entrada de nitrogênio, uma saída de nitrogênio, duas entradas de soluções.

5.1.3. Métodos

5.1.3.1. Preparação de hidróxido duplo lamelar

Coletou-se aproximadamente 2 litros de água destilada. Borbulhou-se nitrogênio na água por 30 minutos, deixando uma pequena saída para aliviar a pressão, procedimento realizado com o intuito de retirar o carbonato da água, pois este ânion poderia competir com os ânions pré-selecionados (dodecil sulfato, estearato e laurato) na intercalação dos hidróxidos duplos lamelares, mesmo em pequenas concentrações. Após este tempo o frasco lavador foi vedado com parafilme.

Após definidas as proporções de cada um dos cátions e ânions no HDL a ser produzido, pesou-se as massas dos sais que forneceriam os cátions divalentes (por exemplo, o cloreto de zinco) e trivalentes (por exemplo, o cloreto de alumínio) e também do ânion que foi intercalado entre as lamelas do HDL. Considerando-se, uma razão entre os cátions $M^{2+}/M^{3+}=2/1$, seriam necessários para a síntese 0,066 mols do sal contendo o cátion divalente e 0,033 mols do sal contendo o cátion trivalente. A quantidade de agente intercalante foi de quatro vezes a capacidade de troca iônica do HDL, portanto foram utilizados 0,132 mols de dodecil sulfato, ácido esteárico ou ácido láurico.

Dissolveu-se cada um dos sais em 100 mL de água deionizada e, posteriormente, estas soluções foram misturadas.

Preparou-se uma solução com NaOH (utilizando-se água deionizada) com concentração de 2 mols/L.

Colocou-se a solução de sais e a de hidróxido de sódio em recipientes separados e com um fluxo de nitrogênio passando por elas, com o objetivo de evitar a formação de carbonatos.

Colocou-se no aparato experimental o composto orgânico cujo ânion seria intercalado entre as lamelas de HDL e adicionou-se água até a sua solubilização. O sistema foi deixado sob agitação e o pH passou a ser acompanhado.

Deixou-se a solução de sais escoar. Depois foram adicionados simultaneamente a solução de sais e a de hidróxido de sódio, com o objetivo de se manter um pH constante e próximo de 10.

Após terminada a adição de todos os reagentes, deixou-se o pH da solução em torno de 8 e o sistema foi deixado sem agitação e com fluxo constante de nitrogênio por no mínimo 12 horas.

Após este período, coletou-se novamente água destilada e nela borbulhou-se nitrogênio.

O material que estava em repouso foi ressuscitado e colocado na centrífuga por 10 minutos. A fase que não precipitou foi retirada. Ao precipitado foi adicionada água destilada e este material foi colocado no ultrassom por 10 minutos. Repetiu-se este procedimento por quatro vezes.

Finalmente, o decantado foi coletado e deixado na estufa por 7 dias a 50°C. Com isso, os HDLs foram produzidos.

5.1.3.2. Nanocompósitos obtidos por meio da polimerização “in situ” em massa

Purificação do metacrilato de metila

Preparou-se uma solução com aproximadamente 10% em massa sobre volume de hidróxido de sódio (NaOH) (100 g de NaOH dissolvidos até um litro com água deionizada) em um bequer.

O metacrilato de metila que estava guardado em refrigerador ficou à temperatura ambiente antes do uso, isto preveniu a condensação de água dentro do recipiente de monômero. Uma determinada quantidade de monômero (geralmente 250 a 500 mL) foi colocada em um funil de separação de 500 ou 1000 mL. Um determinado volume de solução de NaOH foi colocado no funil. A solução de NaOH foi utilizada para remover o inibidor, geralmente a quinona, do monômero. Depois disto, o funil foi vigorosamente agitado por um período de 2 a 3 minutos. Formaram-se uma fase orgânica e uma fase aquosa separadas. A que ficou em baixo era a fase aquosa que foi drenada em um becker e

descartada. A lavagem com solução de NaOH foi repetida mais 3 vezes. Tendo isto sido feito, 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) na forma de grânulos, o qual agiu 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. O monômero lavado pode ficar na geladeira por até três meses depois de lavado.

Polimerização

O iniciador e o monômero foram removidos do refrigerador e deixados dentro da capela até que atingissem a temperatura ambiente.

Quantidades pré-estabelecidas de monômero (30mL), iniciador (0,04 mol/L) e hidróxidos duplos lamelares (frações mássicas de 1%, 3% ou 5%) foram pesadas separadamente em balança analítica. Estes reagentes foram misturados mecanicamente por uma hora a temperatura ambiente.

Ligou-se a bomba de vácuo e adicionou-se aproximadamente 2 mL de solução 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 monomérica estava completamente congelada, as válvulas foram abertas. Depois de alguns minutos as linhas individuais foram fechadas e uma ampola de cada vez era retirada e lavada com água gelada e etanol (percebeu-se que gases escapavam da mistura). As ampolas foram submersas em nitrogênio líquido novamente. Este ciclo de congelamento e descongelamento foi repetido por três vezes. Cada ampola foi selada usando um pequeno maçarico.

As ampolas foram colocadas em um banho com circulação do fluido, composto por silicone, a uma temperatura previamente estabelecida. A temperatura do banho foi monitorada e mantida em 95°C para garantir temperaturas constantes de reação. As

ampolas foram retiradas, quando a polimerização tinha sido completa, e foram quebradas. As amostras foram guardadas para posterior análise.

5.2. Caracterizações

As análises de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro Shimadzu-XRD 7000 a 40 KV e 30 mA, usando radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5406\text{\AA}$), com velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$ e 2θ inicial igual a $1,5^\circ$.

Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos em um espectrômetro FTIR Spectrum One Perkin Elmer, utilizando-se pastilha de KBr, na região de 4000 a 400 cm^{-1} na proporção de 1 mg de amostra para 100 mg de KBr.

A espectroscopia de absorção no ultravioleta visível foi obtida em um espectrofotômetro (Varian/ Cary 5G). As amostras foram analisadas com acessório de refletância difusa.

As medidas de análise termogravimétrica (TGA) foram realizadas em um equipamento universal V2.3C da TA Instruments. As amostras foram aquecidas de 30°C a 700°C , com taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera oxidante (taxa de oxigênio de $100\text{ mL}/\text{min}$).

As análises de difração de raios X, FT-IR, UV-visível e TGA foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da UNICAMP.

As análises de DSC foram realizadas em um equipamento Mettler Toledo DSC 823e. Primeiramente, as análises foram realizadas com fluxo de nitrogênio de $50\text{ mL}/\text{min}$, uma taxa de aquecimento de $10^\circ/\text{min}$ e entre as temperaturas de 25 e 200°C . Para a análise de calor específico, o material padrão para comparação foi a safira, cuja massa de amostra foi de 23,53 g. Posteriormente foram realizadas análises de DSC com fluxo de oxigênio de $50\text{ mL}/\text{min}$ e taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ entre as temperaturas de 25 a 500°C .

As análises de DMA foram realizadas em um equipamento Netzsch DMA 242, o método utilizado na avaliação foi o de três pontos, a taxa de aquecimento foi de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ a uma frequência de 1HZ, a força empregada foi de 1N, a amplitude de oscilação foi de 120

micrômetros. A análise foi realizada entre 25 e 200°C. As amostras possuíam 4,75mm de diâmetro e 35 mm de comprimento.

O teste anti-chama foi baseado no teste de inflamabilidade horizontal 94 HB, no entanto, neste trabalho foi feita uma adaptação da norma devido à pequena quantidade de material obtido pela polimerização em ampolas. Com isso, os valores obtidos foram analisados apenas comparativamente. Foram utilizadas amostras com 40 mm de comprimento e 4,75 mm de diâmetro. A chama foi mantida em um ângulo de 45° em relação ao material e seu contato ocorreu até que ocorresse a propagação da chama.

As análises de microdureza foram realizadas utilizando um microdurômetro modelo HMV-2000 da marca Shimadzu. Os corpos de prova foram lixados para uniformizar a superfície, utilizando uma lixa de granulometria 1200. Os corpos de prova possuíam diâmetro de 4,75 mm e comprimento de 50 mm. Nos testes foi utilizado um penetrador Vickers com carga de 0,1 Kgf e o tempo de duração da penetração foi de 15 segundos.

As análises de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas em um microscópio modelo JEOL 2100, com uma aceleração de voltagem de 200 KV. As amostras utilizadas para análise no microscópio tinham espessura de 120 nm e foram cortadas em um ultramicrotomo utilizando uma faca de vidro.

6. Resultados e discussões

Nesta seção serão apresentados os resultados experimentais obtidos para os hidróxidos duplos lamelares e para os nanocompósitos de polimetacrilato de metila reforçados por diferentes hidróxidos duplos lamelares.

6.1 Nanocompósitos contendo 1% em massa de HDLs em sua composição

Na tabela 3 são mostrados os diferentes HDLs sintetizados. Os HDLs sintetizados possuem diferentes pares de cátions divalentes e trivalentes, duas diferentes razões entre os cátions e três diferentes espécies intercaladoras.

Tabela 3: HDLs sintetizados no presente trabalho

CÁTIONS DIVALENTES E TRIVALENTES	RAZÃO ENTRE OS CÁTIONS	ÂNIONS INTERCALADOS
Mg/Al	2/1	Dodecil sulfato
Mg/Al	2/1	Laurato
Mg/Al	2/1	Estearato
Mg/Al	4/1	Dodecil sulfato
Mg/Al	4/1	Laurato
Mg/Al	4/1	Estearato
Zn/Al	2/1	Dodecil sulfato
Zn/Al	2/1	Laurato
Zn/Al	2/1	Estearato
Zn/Al	4/1	Dodecil sulfato
Zn/Al	4/1	Laurato
Zn/Al	4/1	Estearato
Mg/Fe	2/1	Dodecil sulfato
Mg/Fe	2/1	Laurato
Mg/Fe	2/1	Estearato
Mg/Fe	4/1	Dodecil sulfato
Mg/Fe	4/1	Laurato
Mg/Fe	4/1	Estearato

Na figura 5 são mostradas as fotos dos nanocompósitos poliméricos obtidos. Por meio da comparação visual, percebe-se que a maioria dos nanocompósitos poliméricos apresentou uma transparência bastante alta, comparável a do PMMA, apesar da presença dos HDLs. Os nanocompósitos poliméricos reforçados por HDLs que tinham em sua composição íons ferro, apesar de apresentarem uma coloração avermelhada tinham uma cor uniforme. Com isso, foi possível obter polímeros coloridos sem a adição de pigmentos ou corantes. Serão apresentados mais adiante os espectros de absorção na região do ultravioleta visível de todos os nanocompósitos com o objetivo de avaliar quantitativamente sua transparência.

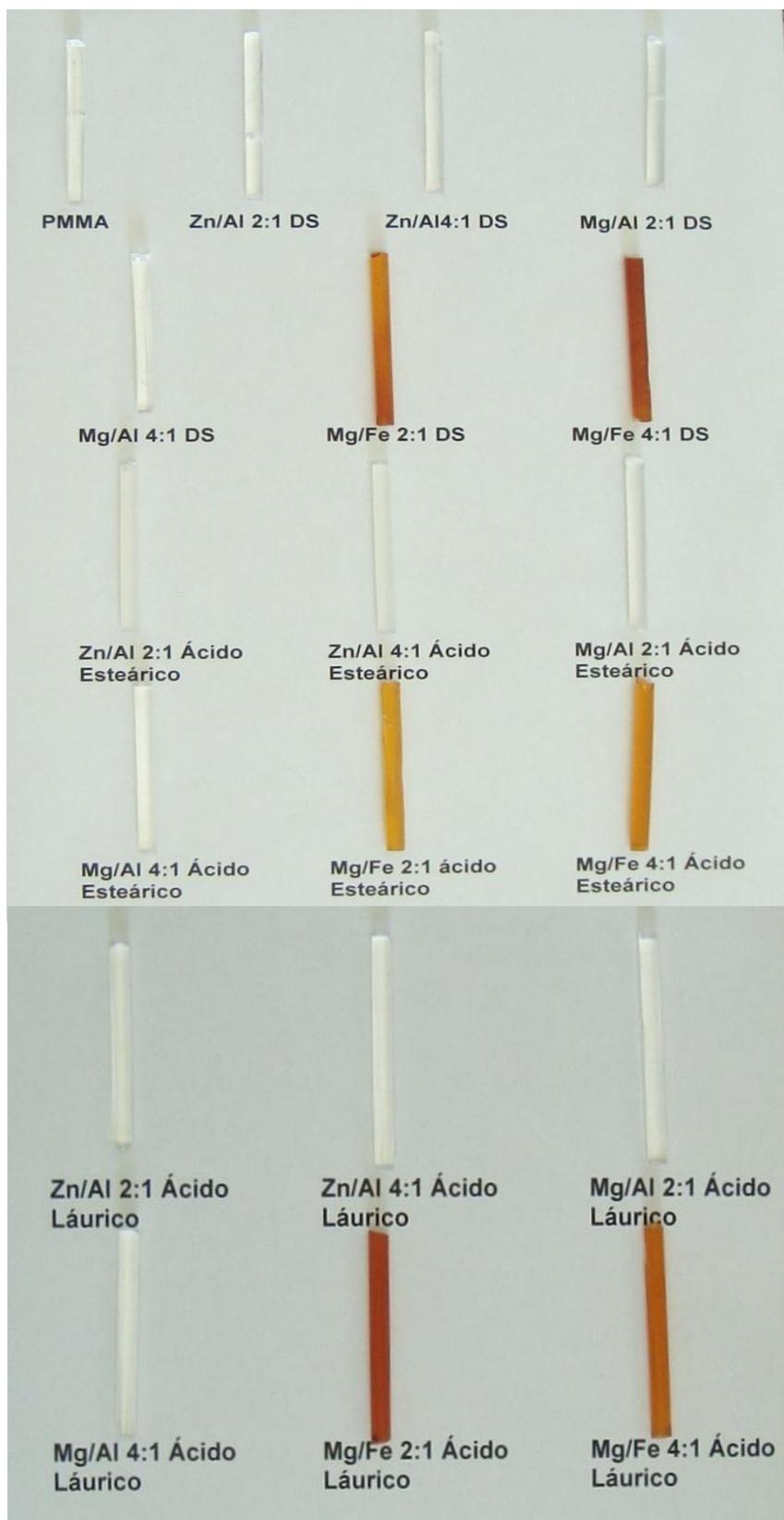


Figura 5: Fotos dos nanocompósitos obtidos.

6.1.1 Hidróxidos duplos lamelares contendo o dodecil sulfato como ânion interlamelar e nanocompósitos poliméricos contendo estes HDLs e PMMA

Na figura 6 são mostrados os padrões de difração de raios X para os HDLs contendo dodecil sulfato como ânion interlamelar.

HDLs podem apresentar dois tipos principais de empilhamento das lamelas, resultando em uma simetria romboédrica (tipo 3R) ou hexagonal (tipo 2H), sendo que a hidrotalcita tem a simetria romboédrica. O espaçamento basal deste sistema (tipo 3R) corresponde à soma entre a espessura da lamela e o espaço ocupado pelo ânion interlamelar.

Para os HDLs, há uma série de reflexões basais e cada uma delas representa um plano cristalográfico presente na estrutura cristalina do HDL. O espaçamento basal foi obtido através da lei de Bragg, usando-se para o cálculo a primeira reflexão basal ($d(003)$). Os HDLs contendo os cátions magnésio e ferro apresentaram uma série adicional de picos de difração finos, atribuídos a prováveis impurezas devido ao excesso de agente intercalante usado na produção dos HDLs.

Segundo Bocchini et al. (2008), o espaço basal da hidrotalcita (intercalada com o ânion carbonato) é de aproximadamente 7,6 Å. Na figura 6 pode-se observar que os HDLs produzidos apresentam espaçamentos basais maiores, indicando que o ânion dodecil sulfato se encontra intercalado no espaço interlamelar. Percebe-se também que os valores de espaçamento basal obtidos, estão bem próximos dos descritos na literatura que é de 26 Å (Bubniak et al., 2002), sendo mais uma evidência de intercalação dos referidos ânions. Além disso, quando se avalia o comprimento da cadeia de dodecil sulfato e a espessura da lamela de HDL 20,7 Å e 4,8 Å (Acharya et al., 2007), respectivamente, percebe-se que grande parte dos valores dos espaçamentos basais obtidos neste trabalho são muito próximos da soma destes dois valores. As modificações orgânicas têm dois objetivos principais: primeiro, uma espécie orgânica apropriada reduz a hidrofobicidade das lamelas dos HDLs e melhora a compatibilidade entre as lamelas e a matriz polimérica; segundo, um grande espaço entre as lamelas diminui as interações eletrostáticas entre as lamelas e torna

mais fácil uma potencial esfoliação, maximizando o efeito do agente de reforço, nas propriedades do polímero (Wang et al., 2005 a). Na figura 7, foi dada ênfase na região do ângulo 1,5 a 40° (em 2theta), com o objetivo de propiciar uma melhor visualização dos picos encontrados nesta região do difratograma de raios X.

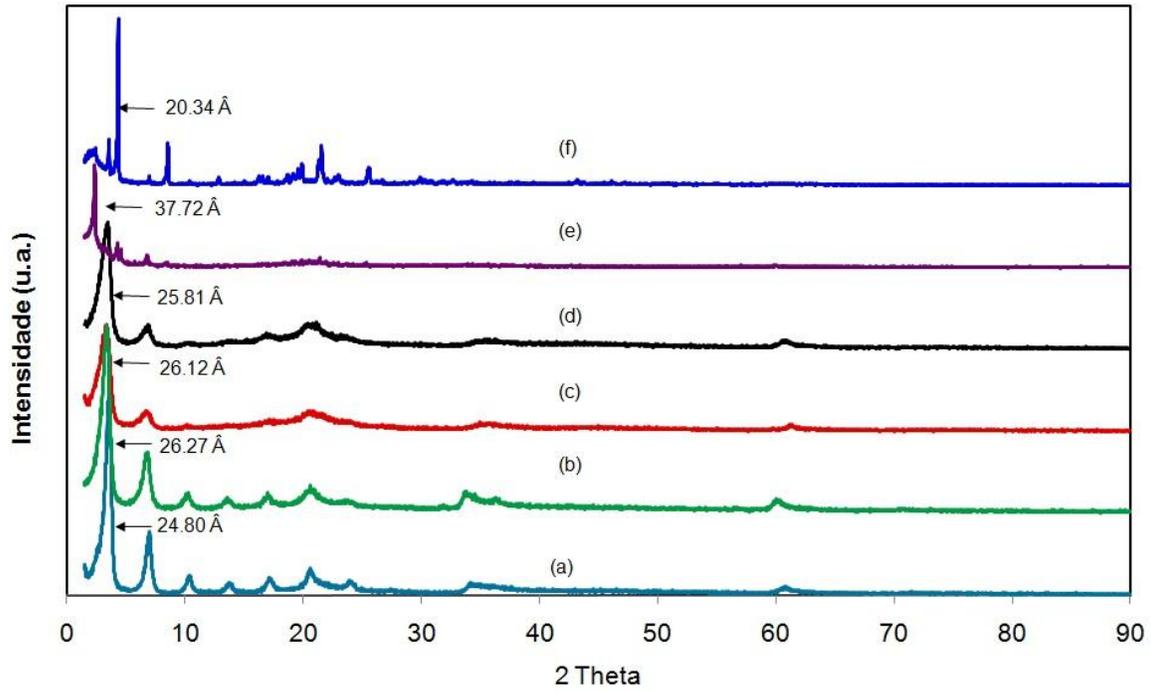


Figura 6: Padrões de difração de raios-X dos HDLs. (a) Zn/Al 2:1, (b) Zn/Al 4:1, (c) Mg/Al 2:1, (d) Mg/Al 4:1, (e) Mg/Fe 2:1 e (f) Mg/Fe 4:1.

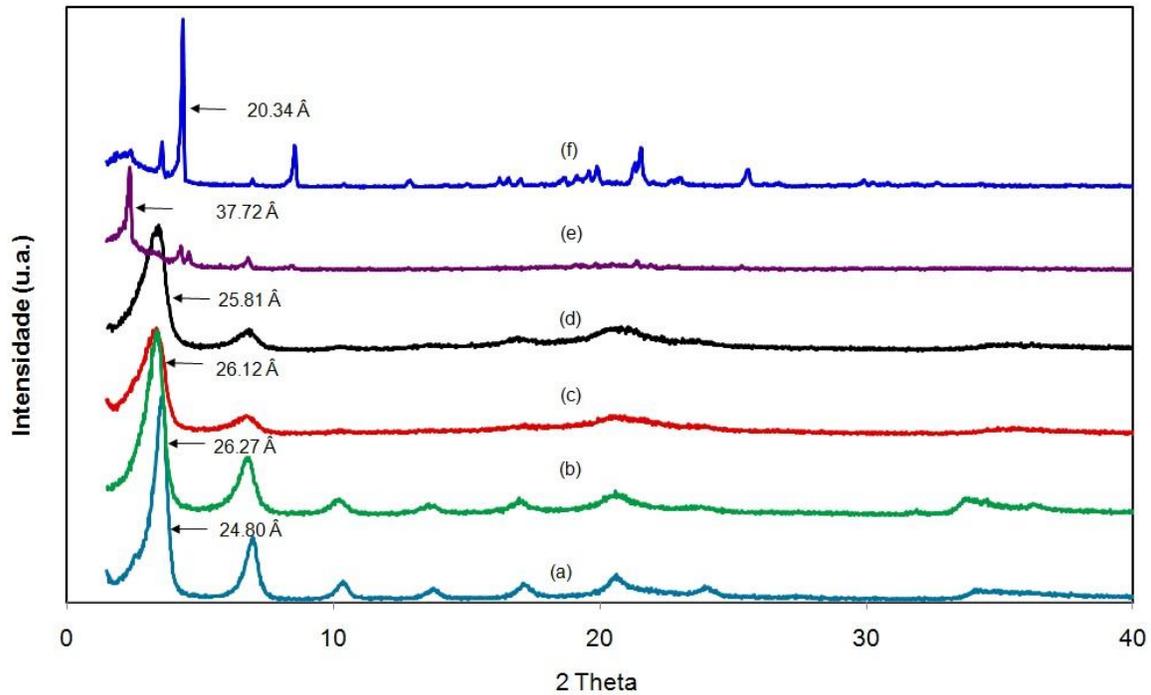


Figura 7: Padrões de difração de raios-X dos HDLs, na região de 1,5 a 40° 2 theta. (a) Zn/Al 2:1, (b) Zn/Al 4:1, (c) Mg/Al 2:1, (d) Mg/Al 4:1, (e) Mg/Fe 2:1 e (f) Mg/Fe 4:1.

Na figura 8 são mostrados os padrões de difração de raios X para o PMMA e para os nanocompósitos compostos por PMMA e HDLs (contendo o ânion dodecil sulfato no espaço interlamelar). Pode-se notar que os picos de difração referentes aos HDLs não estão presentes, o que pode indicar uma possível esfoliação do HDL na matriz polimérica (Wang et al., 2005a). Na figura 9 os difratogramas dos nanocompósitos são mostrados entre 1,5 e 40° 2 theta, com o objetivo de visualizar melhor os dois halos centralizados a 15° e 30° (2 theta) atribuídos ao estado semi-cristalino deste polímero. Estas duas contribuições são observadas também para os nanocompósitos, mostrando que, independentemente do HDL presente, uma cristalinidade similar foi alcançada (Leroux et al., 2005).

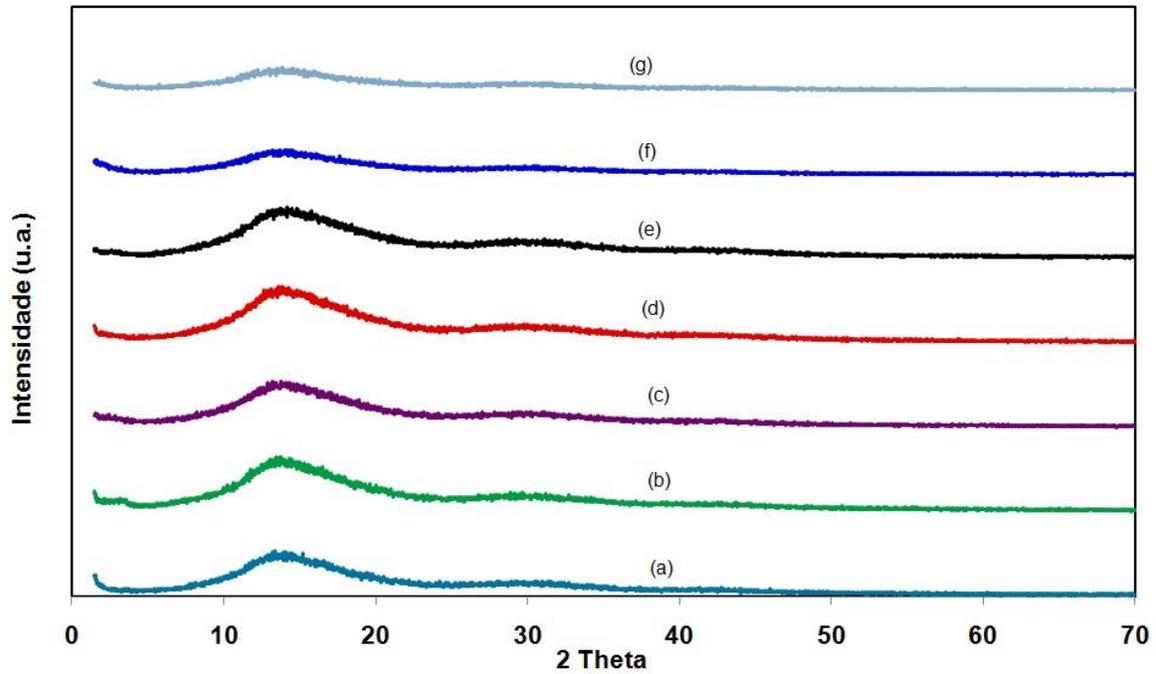


Figura 8: Padrões de difração de raios-X para o PMMA e para os nanocompósitos produzidos. (a) PMMA, (b) PMMA/(Zn/Al 2:1), (c) PMMA/(Zn/Al 4:1), (d) PMMA/(Mg/Al 2:1), (e) PMMA/(Mg/Al 4:1), (f) PMMA/(Mg/Fe 2:1) e (g) PMMA/(Mg/Fe 4:1).

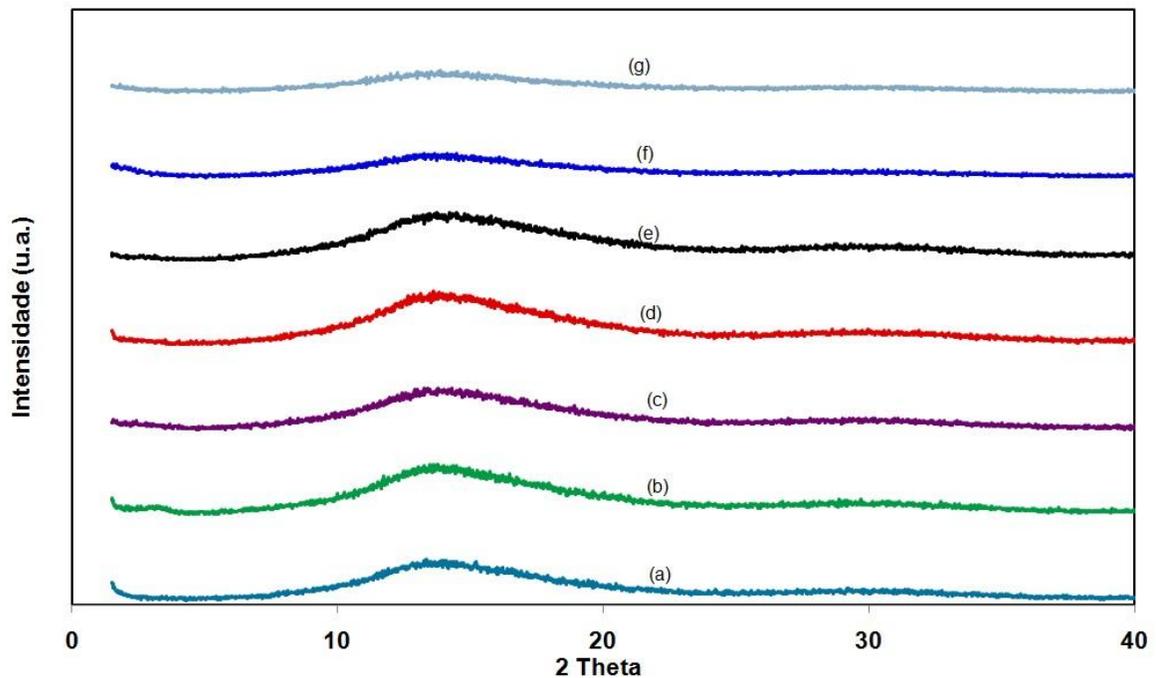


Figura 9: Padrões de difração de raios-X para o PMMA e para os nanocompósitos produzidos, na região de 1,5 a 40° 2 theta. (a) PMMA, (b) PMMA/(Zn/Al 2:1), (c) PMMA/(Zn/Al 4:1), (d) PMMA/(Mg/Al 2:1), (e) PMMA/(Mg/Al 4:1), (f) PMMA/(Mg/Fe 2:1) e (g) PMMA/(Mg/Fe 4:1).

Nas figuras 10, 11 e 12 são mostrados os espectros de FTIR dos HDLs contendo dodecil sulfato como ânion interlamelar. Pode-se observar que uma banda larga aparece ao redor de 3500 cm^{-1} devido à deformação axial do grupo hidroxila presente nos HDLs e a aproximadamente 1630 cm^{-1} aparece a banda referente às vibrações de deformações angulares das moléculas de água. Para comprovar que o ânion dodecil sulfato realmente se encontra intercalado nas amostras, pode-se observar as bandas perto de 2960 , 2920 e 2850 cm^{-1} que correspondem à deformação axial do grupamento metila e deformações axiais do grupamento metileno, respectivamente. As bandas perto de 1220 , 1060 e 630 cm^{-1} correspondem às deformações axiais do grupo S=O, e do grupo C-S, respectivamente, pertencentes ao dodecilsulfato. Aparecem também bandas perto de 1470 , 830 e 680 cm^{-1} correspondentes a diferentes modos de vibração do carbonato, indicando que o ânion carbonato também se encontra no espaço interlamelar. As bandas de vibração dos grupos M-O e O-M-O, sendo $M=\text{Mg, Fe, Al, Zn, etc}$, aparecem abaixo de 800 cm^{-1} .

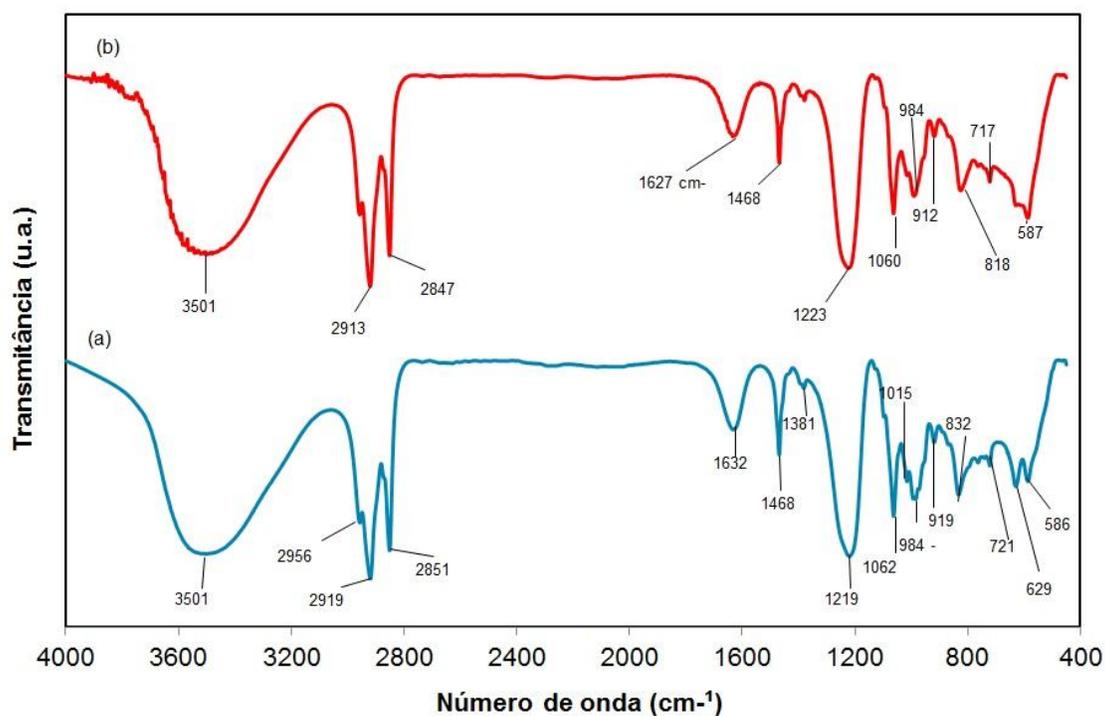


Figura 10: Espectros de FTIR dos HDLs. (a) Zn/Al 2:1, (b) Zn/Al 4:1.

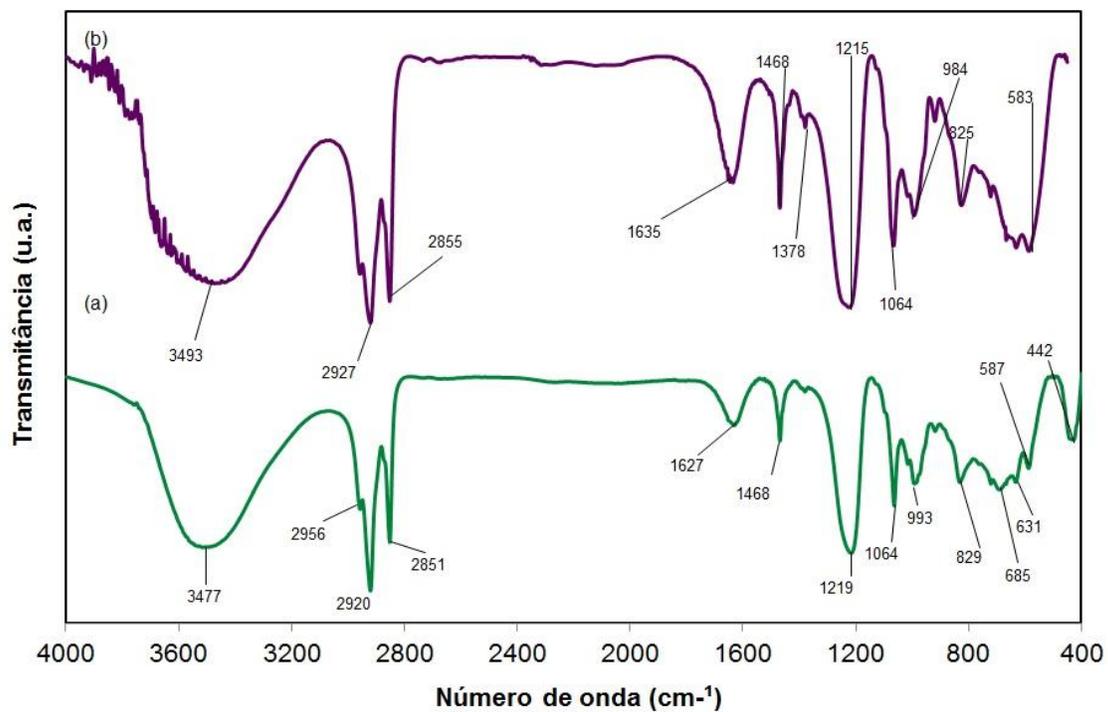


Figura 11: Espectros de FTIR dos HDLs. (a) Mg/Al 2:1, (b) Mg/Al 4:1.

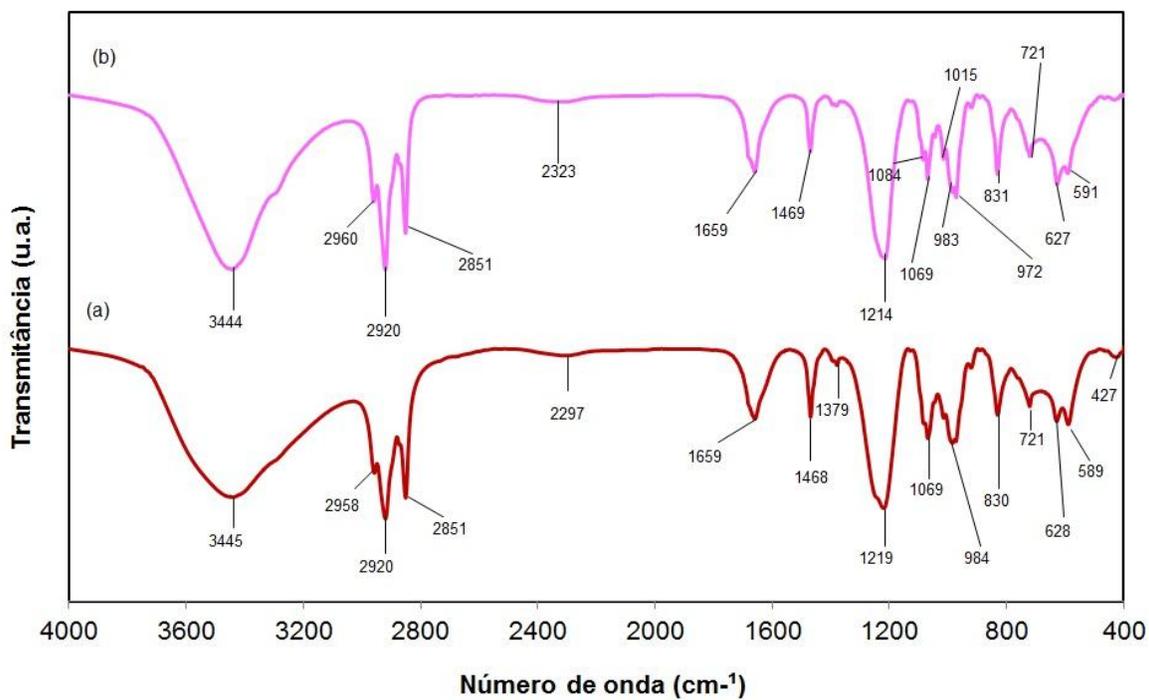


Figura 12: Espectros de FTIR dos HDLs. (a) Mg/Fe 2:1, (b) Mg/Fe 4:1.

Nas figuras 13, 14 e 15 são mostrados os espectros de absorção de infravermelho para o polimetacrilato de metila e para os diferentes nanocompósitos poliméricos obtidos, compostos por PMMA e HDLs intercalados por ânions dodecil sulfato. Através do espectro de absorção do infravermelho para o polimetacrilato de metila (figura 13 a), pode-se observar uma banda a 3438 cm^{-1} e outra a 1729 cm^{-1} devido à deformação axial do grupo C=O. A primeira harmônica da absorção da carbonila pode aparecer ao redor de 3430 cm^{-1} , e pode ser confundida com a absorção da hidroxila (Nakanishi, 1977).

Em 2953 cm^{-1} tem-se a banda de deformação axial do grupamento metila e as bandas a 1389 cm^{-1} e 1452 cm^{-1} podem ser atribuídas à deformação angular deste mesmo grupo. A banda característica associada à vibração axial do C=C ocorre a 1636 cm^{-1} . A presença desta banda pode ser devida à presença de ligações C=C terminais devido a terminação por desproporcionamento das cadeias de polímero e/ou ainda poderia ser justificada devido à presença de resíduos de monômero de metacrilato de metila devido a não completa polimerização do PMMA. Isso poderia ter ocorrido devido aos HDLs apresentarem uma vasta área superficial o que poderia ter dificultado a movimentação dos monômeros durante a polimerização.

Há um forte sinal perto de 1150 cm^{-1} o qual pertence ao grupo de bandas entre 1270 cm^{-1} e 990 cm^{-1} originados das vibrações da deformação axial C-O (Matusinovic' et al. 2009).

As bandas correspondentes às vibrações perto de 840 cm^{-1} e 750 cm^{-1} podem corresponder à vibração do grupo CH_2 no esqueleto da cadeia.

Através dos espectros de infravermelho das amostras de nanocompósitos poliméricos produzidos, percebe-se que estes compostos exibem bandas de absorção características do polimetacrilato de metila. Aparecem bandas de absorção da deformação axial do grupo C=O próximos a 3440 e 1730 cm^{-1} e também próximos a 1150 cm^{-1} correspondentes à deformação axial do grupo C-O, característicos do PMMA. Fica difícil atribuir bandas de absorção características dos hidróxidos duplos lamelares nos espectros de infravermelho dos nanocompósitos poliméricos devido à sobreposição destas bandas em relação às bandas características do PMMA, além da baixa concentração do HDL no polímero.

Para a amostra de nanocompósito PMMA/(Mg/Al 2:1 DS) a banda a 1636 cm^{-1} teve baixa intensidade e não foi identificada pelo aparelho, o que pode ter ocorrido devido a presença de menos monômero residual e/ou alguma ligação entre a matriz polimérica e o agente de reforço empregado.

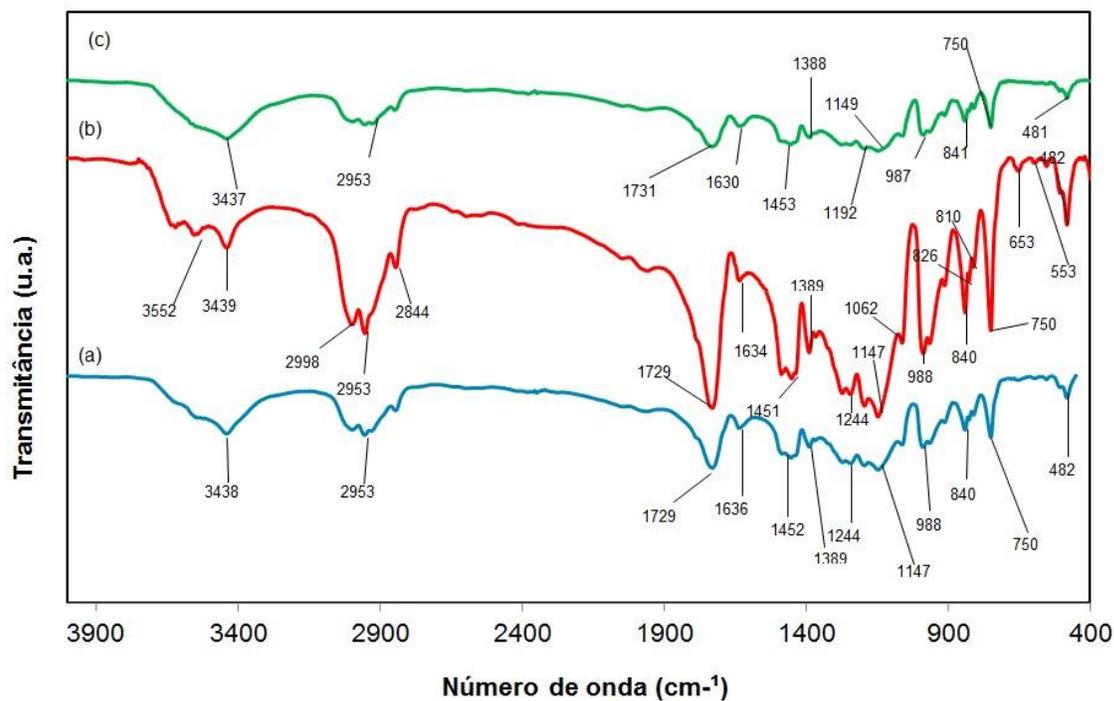


Figura 13: Espectros de FTIR do PMMA e dos nanocompósitos. (a) PMMA, (b) PMMA/(Zn/Al 2:1), (c) PMMA/(Zn/Al 4:1).

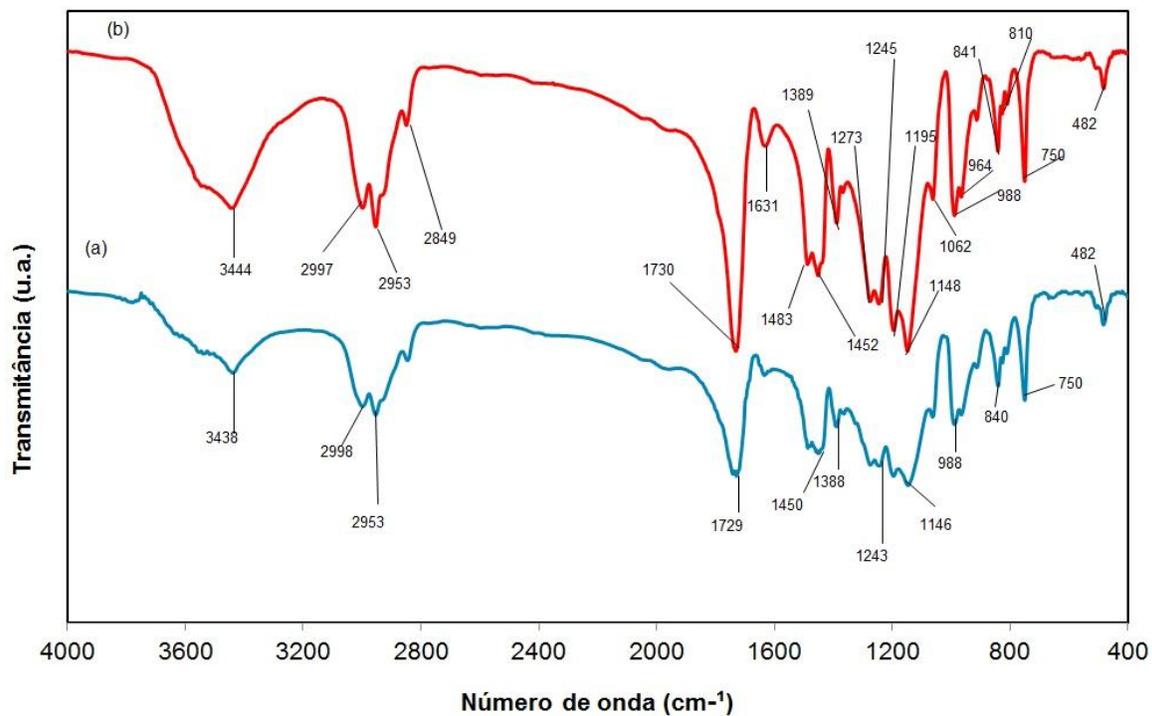


Figura 14: Espectros de FTIR dos nanocompósitos. (a) PMMA/(Mg/Al 2:1), (b) PMMA/(Mg/Al 4:1).

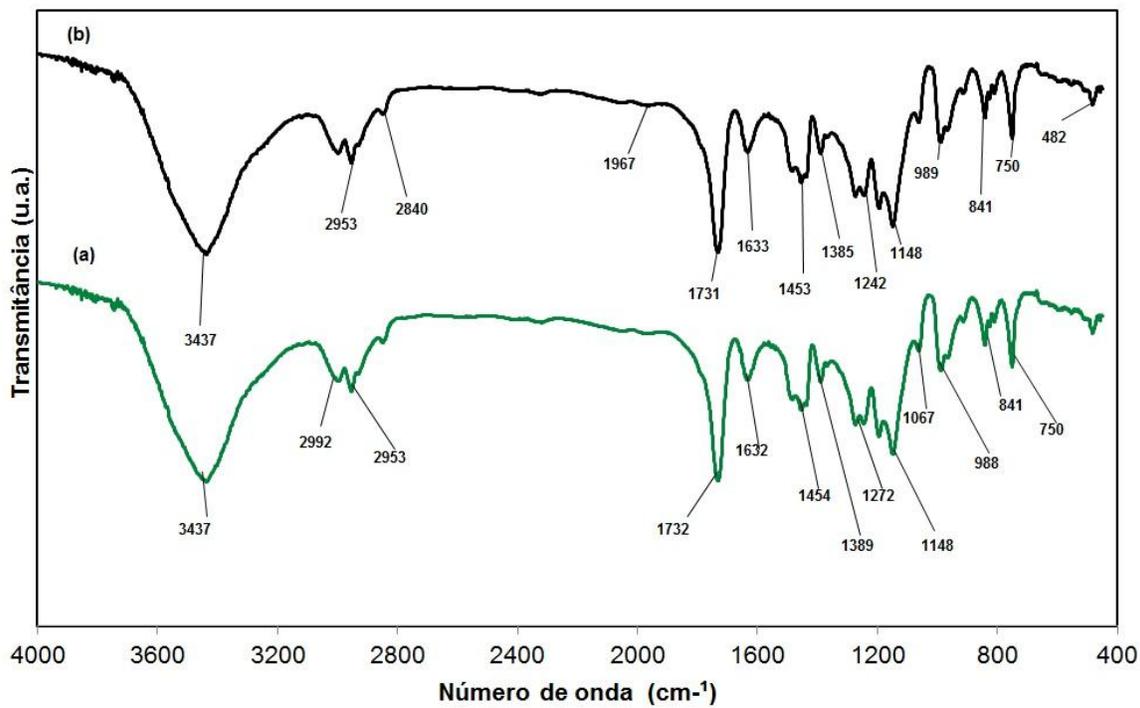


Figura 15: Espectros de FTIR dos nanocompósitos. (a) PMMA/(Mg/Fe 2:1), (b) PMMA/(Mg/Fe 4:1).

A figura 16 mostra os espectros de absorção na região do UV-visível para o PMMA e os nanocompósitos poliméricos produzidos. É interessante que os nanocompósitos de PMMA sejam transparentes, pois em muitas aplicações este polímero é utilizado como um substituto ao vidro. Dependendo de sua espessura, as janelas com vidro apresentam baixa transparência, as janelas contendo PMMA, por outro lado, podem apresentar mais elevadas espessuras e ainda preservar esta propriedade. Através da figura 16, pode-se notar que a maioria dos nanocompósitos produzidos apresentou uma alta transparência ótica na região da luz visível, o que é uma forte evidência do processo de esfoliação dos HDLs. Os nanocompósitos poliméricos reforçados por HDLs contendo em sua composição íons de ferro e magnésio apresentaram-se vermelhos. Além disso, apresentaram, na maior parte da região da luz visível, uma transparência bem menor que a das demais amostras de nanocompósitos contendo HDL/DS. Apesar de apresentarem coloração, estes nanocompósitos poliméricos apresentam uma cor uniforme que é também mais uma evidência de que os HDLs estão bem dispersos na matriz de PMMA e que os cristais estão em escala nanométrica. Devido a apresentarem uma baixa transmitância entre 400 nm e 550 nm, os nanocompósitos contendo magnésio e ferro poderiam ser mais estudados com o objetivo de verificar sua habilidade de bloquear esta radiação. Esta característica pode ser bastante desejável em aplicações nas quais materiais expostos a esta radiação podem ser degradados.

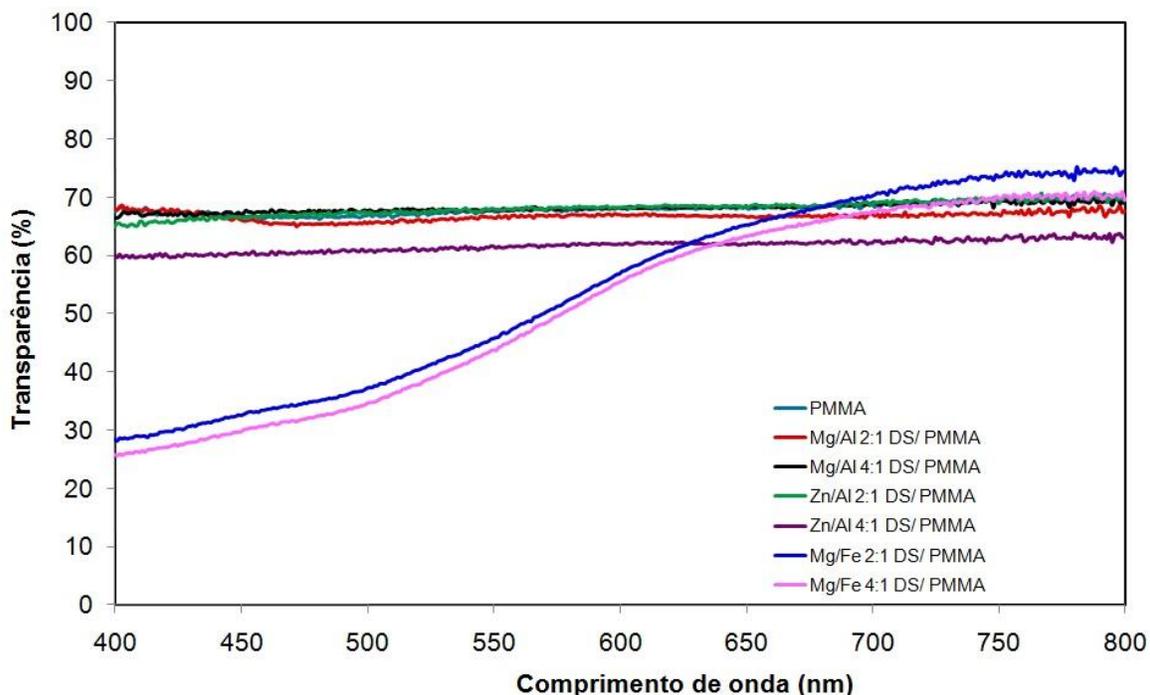


Figura 16: Espectros de transmissão na região doUV-visível para o PMMA e os nanocompósitos contendo de PMMA/HDL(DS).

Partícula com diâmetro menor que 2 nm

Na figura 17 são mostradas curvas termogravimétricas para o PMMA e para os nanocompósitos poliméricos reforçados por HDLs contendo o ânion dodecil sulfato intercalado entre suas lamelas. Na tabela 4 são sumarizadas as principais informações da análise termogravimétrica obtida. Pode-se perceber na figura 17 e na tabela 4 que os nanocompósitos apresentaram temperatura inicial de decomposição térmica (T_{10}) muito parecida com aquela encontrada para o PMMA, a única exceção encontrada foi para o nanocompósito reforçado por Mg/Al 2:1 HDL(DS) que apresentou uma estabilidade térmica um pouco mais alta que o PMMA nesta condição. Quando 50% de perda de massa foi um ponto de comparação, percebe-se que somente o nanocompósito reforçado por Mg/Fe 2:1 HDL(DS) se apresentou mais estável termicamente que o PMMA. Pode-se notar também que quase todos os nanocompósitos apresentaram temperatura de decomposição total (T_D) maior que a encontrada para o PMMA. Os nanocompósitos são totalmente oxidados em temperaturas maiores e apresentam mais resíduos de queima que os encontrados para o PMMA, devido aos compostos inorgânicos presentes nos HDLs. De acordo com Tseng et al., 2007, as lamelas de HDL podem agir como uma barreira de gases

que previne a permeação de gases para fora dos nanocompósitos durante a decomposição térmica. Além disso, para os nanocompósitos, as fortes ligações que podem ocorrer entre os HDLs e o PMMA diminuem o volume livre afetando a dinâmica molecular da matriz polimérica. O fato de alguns HDLs serem mais eficientes do que outros em promover maior estabilidade térmica aos polímeros ainda não encontrou um consenso em literatura. Esta propriedade pode ser decorrente da maior estabilidade estrutural apresentada por alguns determinados HDLs o que pode fazer com que eles apresentem uma maior temperatura de decomposição e/ou também a maior capacidade de interação entre estes dois compostos (HDLs e PMMA) através de uma maior densidade de ligações químicas entre eles.

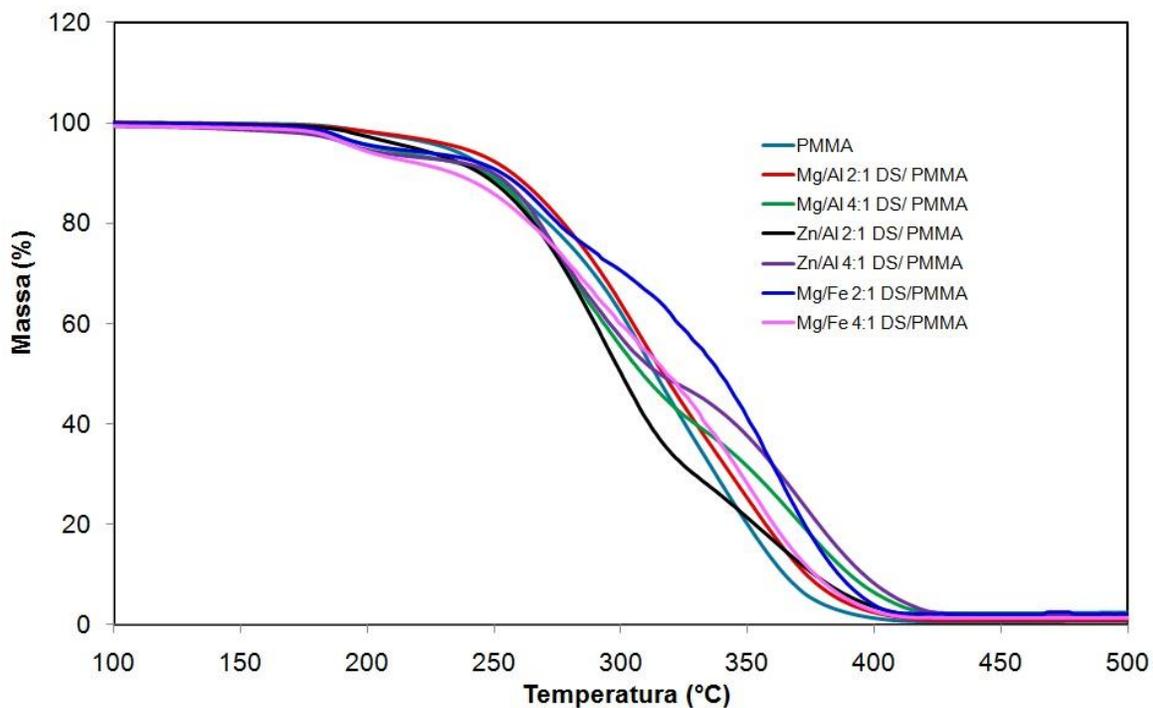


Figura 17: Curvas de análise termogravimétrica do PMMA e dos nanocompósitos compostos por HDL(DS)/PMMA.

Tabela 4: Temperaturas de degradação para o PMMA e para os nanocompósitos compostos por HDL(DS)/PMMA

Amostra	T₁₀ (°C)	T₅₀ (°C)	T_d (°C)	% cinzas
PMMA	248	313	413	0,7
Mg/Al 2:1 DS/PMMA	255	315	420	0,94
Zn/Al 2:1 DS/ PMMA	245	302	430	1,35
Mg/Al 4:1 DS/PMMA	246	307	423	2,4
Zn/Al 4:1 DS/ PMMA	248	314	433	2,11
Mg/Fe 2:1 DS/PMMA	252	338	410	2,4
Mg/Fe 4:1 DS/PMMA	233	317	413	1,56

Nas figuras 18 e 19 são mostrados o módulo elástico e de amortecimento mecânico em função da temperatura, respectivamente. Segundo Monteiro et al. (2008) o valor de E' está diretamente relacionado com a capacidade de o material suportar cargas mecânicas com deformação recuperável, sendo análogo ao módulo de flexão. Conceitualmente, a introdução de reforços inorgânicos em uma matriz polimérica aumenta a rigidez, levando a um aumento no módulo elástico de compósitos híbridos (Tseng et al., 2007). Através da figura 18, pode-se perceber que, com a exceção dos nanocompósitos (Mg/Fe 2:1 HDL(DS))/PMMA e (Mg/Fe 4:1 HDL(DS))/PMMA, o valor de módulo elástico foi maior para os nanocompósitos poliméricos produzidos que para o PMMA até aproximadamente 110°C, quando a temperatura de transição vítrea do PMMA e da maioria dos nanocompósitos foi alcançada. A partir desta temperatura a rigidez dos nanocompósitos poliméricos começou a diminuir e, com isso, suas propriedades mecânicas foram negativamente afetadas. Estes resultados demonstram que a adição de HDLs(DS) afetou as propriedades mecânicas da matriz polimérica, melhorando-as para a maioria dos nanocompósitos estudados. Percebe-se também que o nanocompósito (Zn/Al 4:1 HDL(DS))/PMMA apresenta a 76°C o mesmo módulo elástico encontrado para o PMMA a 24°C, indicando que este nanocompósito pode ser utilizado em uma maior temperatura que o PMMA sem perder sua resistência mecânica. Caso o PMMA tenha usualmente que ser empregado a uma temperatura de até 60°C, para manter suas propriedades mecânicas, com a introdução do HDL composto por Zn/Al 4:1 DS na matriz polimérica, este

nanocompósito poderia ser utilizado a 100°C mantendo esta propriedade. Estes resultados são importantes porque nanocompósitos de PMMA poderiam ser mais pesquisados com o intuito de tentar substituir outros polímeros, como o policarbonato, em aplicações nas quais uma alta transparência seja desejada.

Na figura 19, percebe-se que a maioria dos nanocompósitos contendo HDL(DS) apresentam temperaturas de transição vítrea maiores que a matriz polimérica. Segundo Berti et al. (2009) o aumento da temperatura de transição vítrea pode ser atribuído à redução da mobilidade das cadeias de polímero. Dois fenômenos contribuem para este resultado: uma grande parte da fase amorfa pode ser intercalada nas lamelas do reforço inorgânico, mas mais importante são as fortes interações entre os grupos iônicos ligados entre as cadeias de polímeros e a superfície do reforço.

Uma tabela contendo as temperaturas de transição vítrea de todos os nanocompósitos sintetizados com 1% de HDL será mostrada posteriormente.

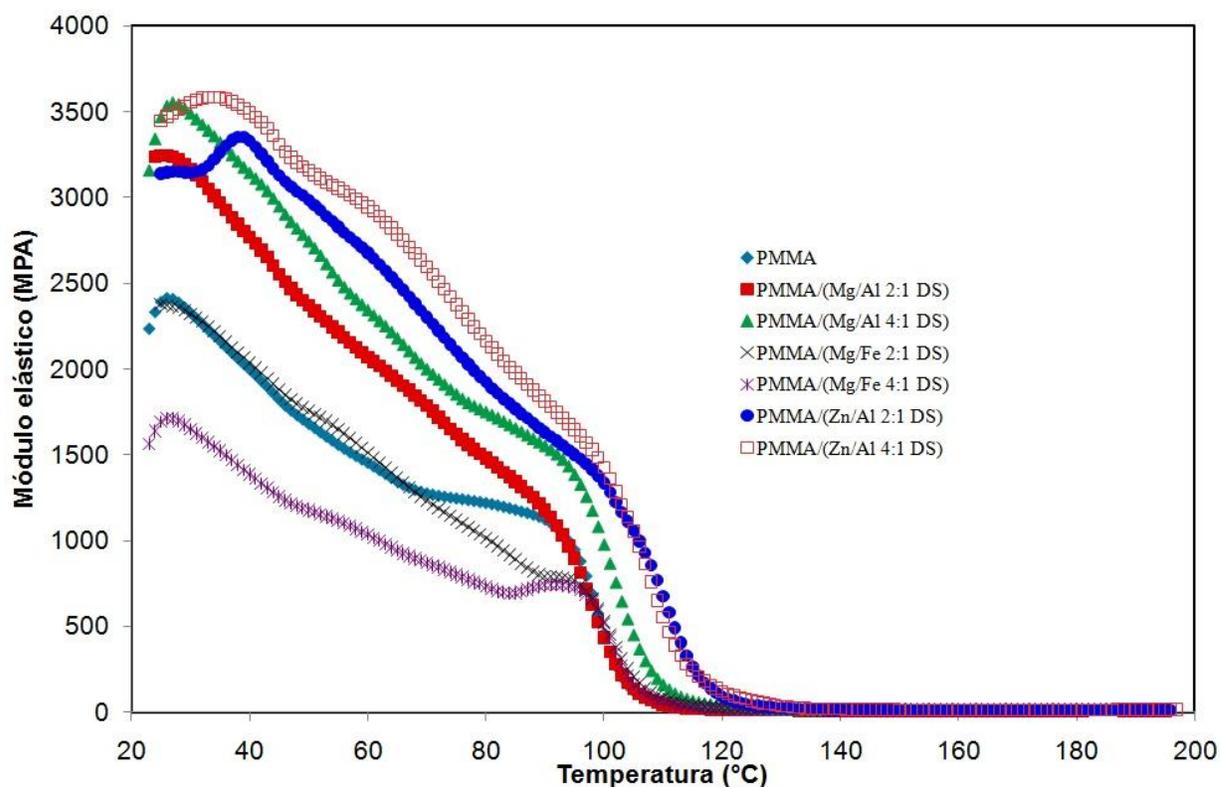


Figura 18: Módulo elástico em função da temperatura para o PMMA e para os nanocompósitos contendo PMMA/HDL(DS)

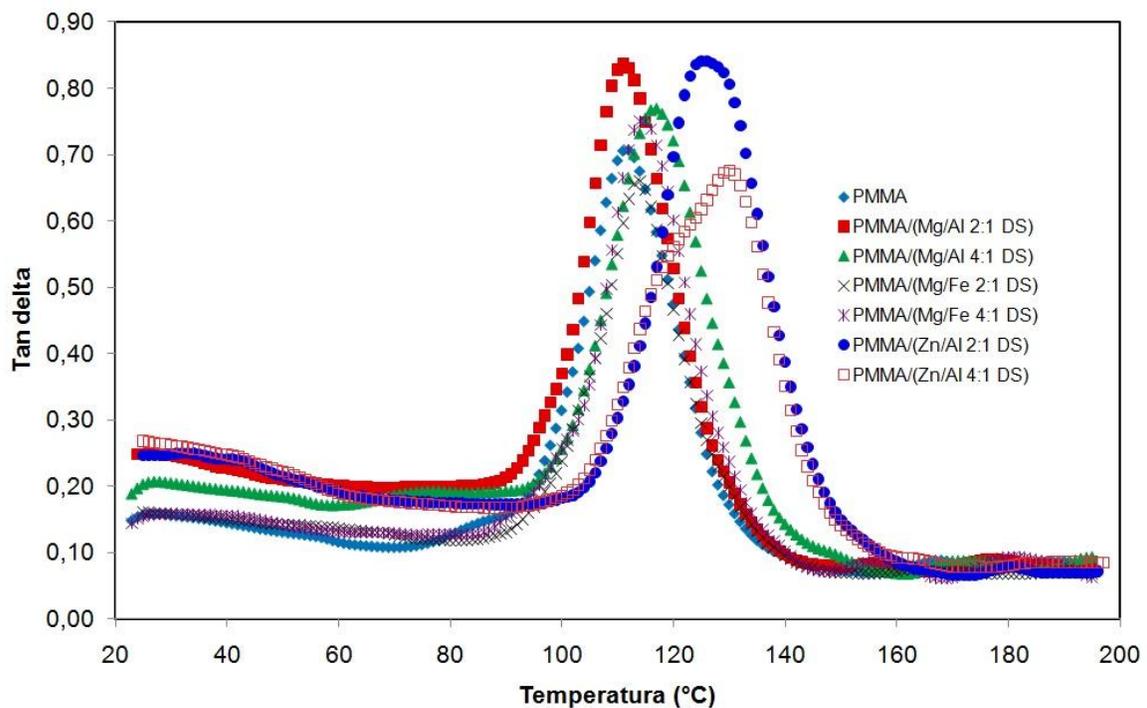


Figura 19: Módulo de amortecimento mecânico em função da temperatura para o PMMA e para os nanocompósitos contendo PMMA/HDL(DS)

Na figura 20 são apresentados os calores específicos do PMMA e dos nanocompósitos poliméricos produzidos. Dependendo da aplicação que se deseja para o material, é interessante observar seu calor específico para verificar sua propriedade condutora ou isolante de calor. Observando-se a figura 20 pode-se notar que a maioria dos nanocompósitos apresentou menor calor específico que o PMMA na faixa de temperatura estudada. Somente o nanocompósito PMMA/(Zn/Al 4:1 HDL(DS)) apresentou maior calor específico que o PMMA na faixa da temperatura estudada, sugerindo que este material precisaria de maior quantidade de energia que o PMMA, considerando-se uma mesma massa, para elevação de sua temperatura. Esta informação é importante para avaliação de tempo e/ou quantidade de energia durante os processos de extrusão e moldagem por injeção.

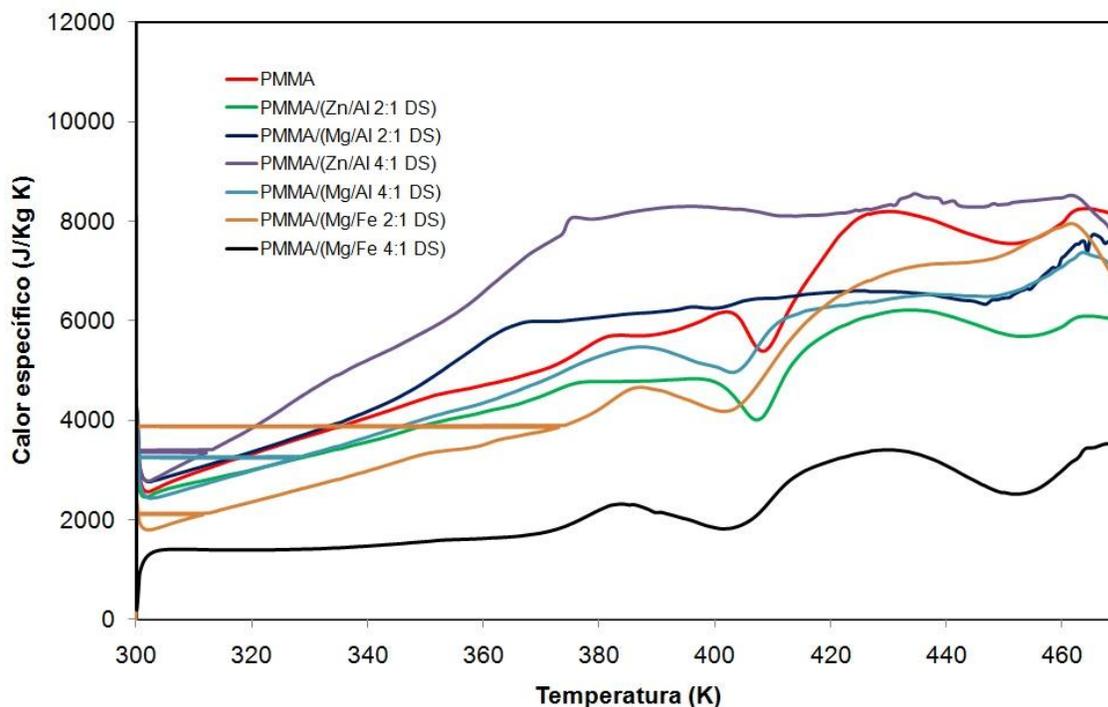


Figura 20: Calor específico do PMMA e dos nanocompósitos de PMMA/HDL(DS)

6.1.2 Hidróxidos duplos lamelares contendo estearato como ânion interlamelar e nanocompósitos contendo estes HDLs e PMMA

Na figura 21 são mostrados os padrões de difração para os HDLs contendo estearato como ânion interlamelar. O espaçamento basal foi obtido pela lei de Bragg e usando-se para o cálculo a posição da primeira reflexão basal ($d(003)$). Pode-se perceber que os HDLs contendo estearato como ânion interlamelar apresentaram espaços basais bem maiores que aqueles contendo o ânion dodecilsulfato. O comprimento da molécula de ácido esteárico é de aproximadamente 24 \AA (Yin et al., 2004) e a espessura da lamela de HDL é de $4,8 \text{ \AA}$. Pode-se perceber que os HDLs contendo estearato como ânion interlamelar apresentaram um espaçamento basal muito maior do que a soma entre o comprimento da cadeia desta molécula orgânica e a espessura da lamela, especialmente considerando-se que em HDLs contendo carboxilato em seu espaço interlamelar, as cadeias apresentam-se inclinadas a aproximadamente 55° (Xu et al., 2004). Isso pode ser explicado pela formação de um empacotamento em bicamada, anteriormente reportado (Xu et al., 2004), causado

pelo excesso de moléculas orgânicas. Neste caso, o ácido esteárico pode ser intercalado no espaço interlamelar se ligando através de ligações de hidrogênio com ânions carboxilato ou com grupos hidróxido.

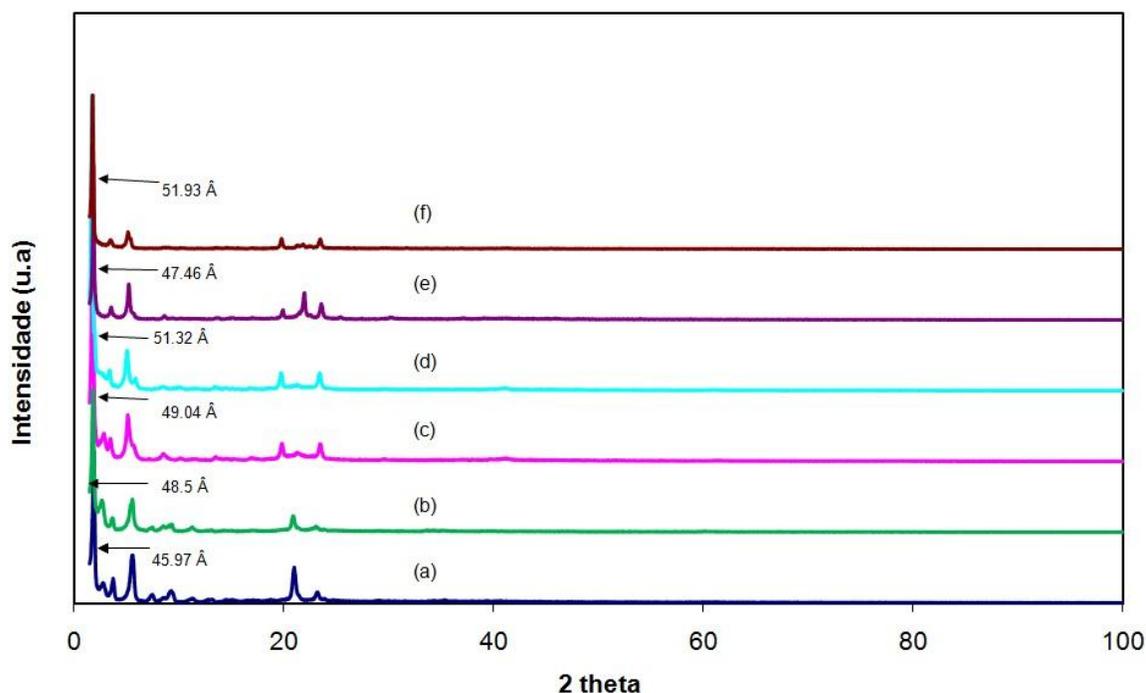


Figura 21: Padrões de difração de raios X de amostras de hidróxidos duplos lamelares contendo estearato como ânion interlamelar: (a) Zn/Al 2:1, (b) Zn/Al 4:1, (c) Mg/Al 2:1, (d) Mg/Al 4:1, (e) Mg/Fe 2:1, (f) Mg/Fe 4:1.

Na figura 22, foi dada ênfase na região do ângulo 1,5 a 40° 2theta, com o objetivo de propiciar uma melhor visualização dos picos encontrados nesta região do difratograma dos HDLs-estearato.

Na figura 23 são mostrados os padrões de difração para o PMMA e para os nanocompósitos contendo PMMA e HDLs-estearato. Novamente, os picos de difração dos HDLs não estão presentes. Segundo Wang et al. (2005 a) a ausência de picos a baixos ângulos é explicada ou pela delaminação do HDL nos nanocompósitos de HDL-PMMA ou pela intercalação do polímero entre as lamelas e obtenção de compostos com distância basal superior àquela que possa ser medida. O autor relata um valor de 44 Å.

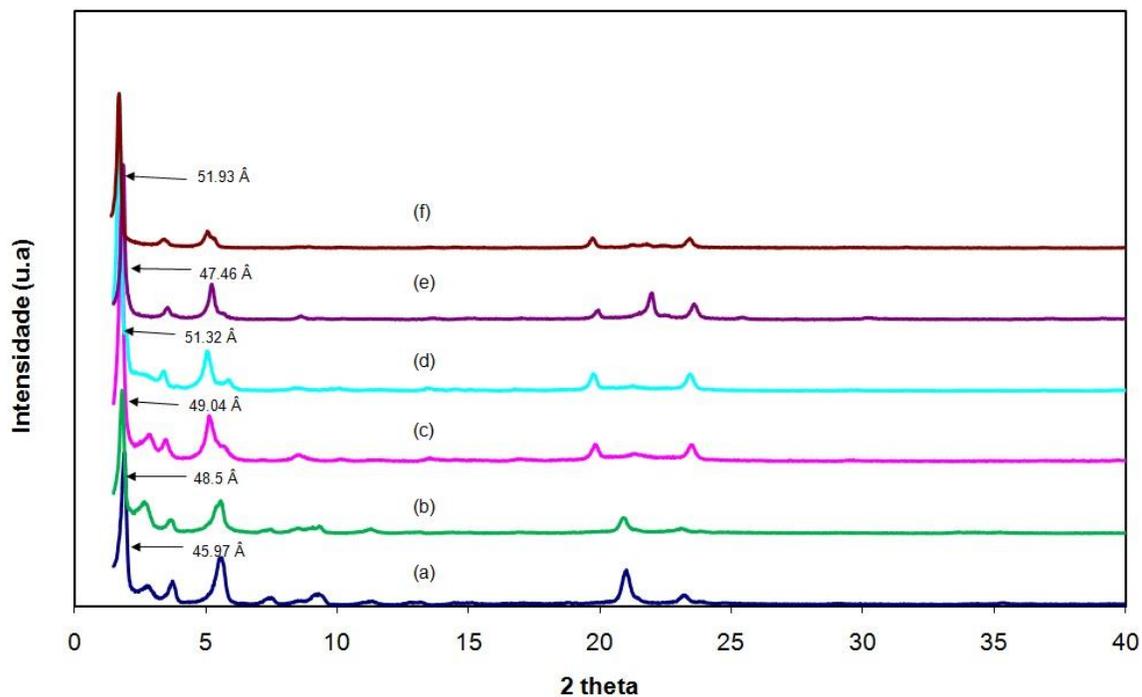


Figura 22: Padrões de difração de raios X de amostras de hidróxidos duplos lamelares contendo estearato como ânion interlamelar, dando ênfase à região entre 1,5 e 40° 2 theta: (a) Zn/Al 2:1, (b) Zn/Al 4:1, (c) Mg/Al 2:1, (d) Mg/Al 4:1, (e) Mg/Fe 2:1, (f) Mg/Fe 4:1.

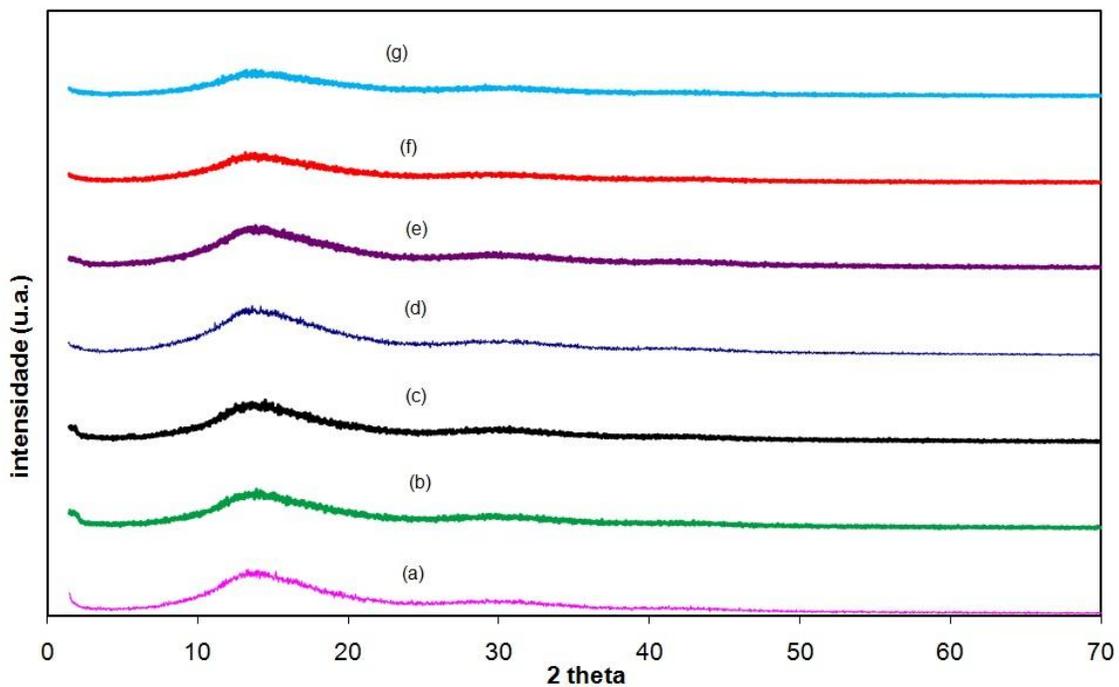


Figura 23: Padrões de difração de raios-X para o PMMA e para os nanocompósitos poliméricos produzidos. (a) PMMA, (b) PMMA/(Zn/Al 2:1), (c) PMMA/(Zn/Al 4:1), (d) PMMA/(Mg/Al 2:1), (e) PMMA/(Mg/Al 4:1), (f) PMMA/(Mg/Fe 2:1), (g) PMMA/(Mg/Fe 4:1)

As figuras 24, 25 e 26 apresentam os espectros de infravermelho para os HDLs(Estearato). Os ácidos carboxílicos são geralmente caracterizados no estado condensado por uma banda muito larga, devido à deformação axial do grupo OH, centralizada perto de 3000 cm^{-1} (Colthup et al. 1964). Com isso, há uma superposição desta banda com a banda referente à deformação axial do grupo hidroxila devido às moléculas de água presentes no HDL (ao redor de 3500 cm^{-1}). Assim como o dodecilsulfato, o estearato apresenta uma cadeia carbônica e, com isso, são também observadas as bandas de deformação axial dos grupos metila e metileno. O íon carboxilato dá origem a duas bandas, uma das quais, entre $1650\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$, é intensa e provém da deformação axial assimétrica. A outra, mais fraca, observada em torno de 1400 cm^{-1} , provém da deformação axial simétrica (Silverstein e Webster, 2000). As figuras 24 a e b apresentam uma banda perto de 1420 cm^{-1} . Sua presença no HDL-estearato indica a presença de $HDL-CO_3$ como uma impureza (Magagula et al. 2009). Nestas figuras podem também ser vistas extras bandas perto de 1600 e 1620 cm^{-1} . De acordo com Xu e Braterman (2010) estas extra bandas são atribuídos a deformação axial assimétrica do grupo COOH indissociado que se liga por meio de ligações de hidrogênio no espaço interlamelar (Xu et al. 2004), indicando também a presença de uma segunda fase, o que confirma os dados obtidos por difração de raios-X.

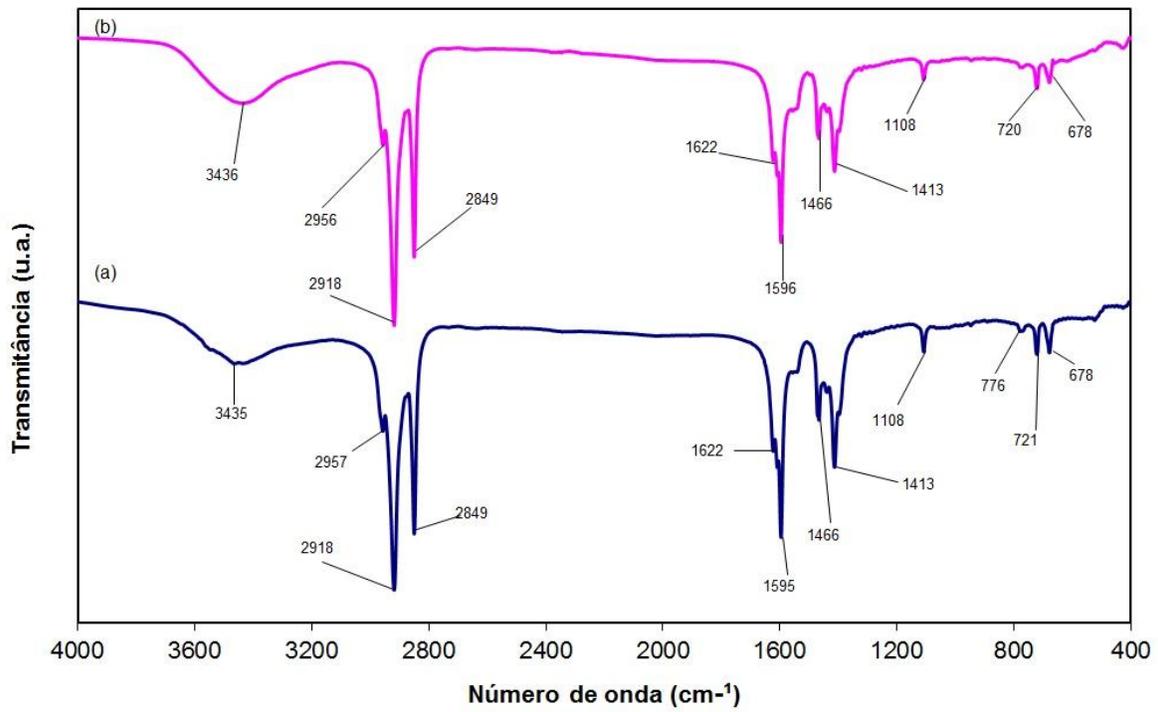


Figura 24: Espectros de FTIR dos HDLs. (a) Zn/Al 2:1, (b) Zn/Al 4:1.

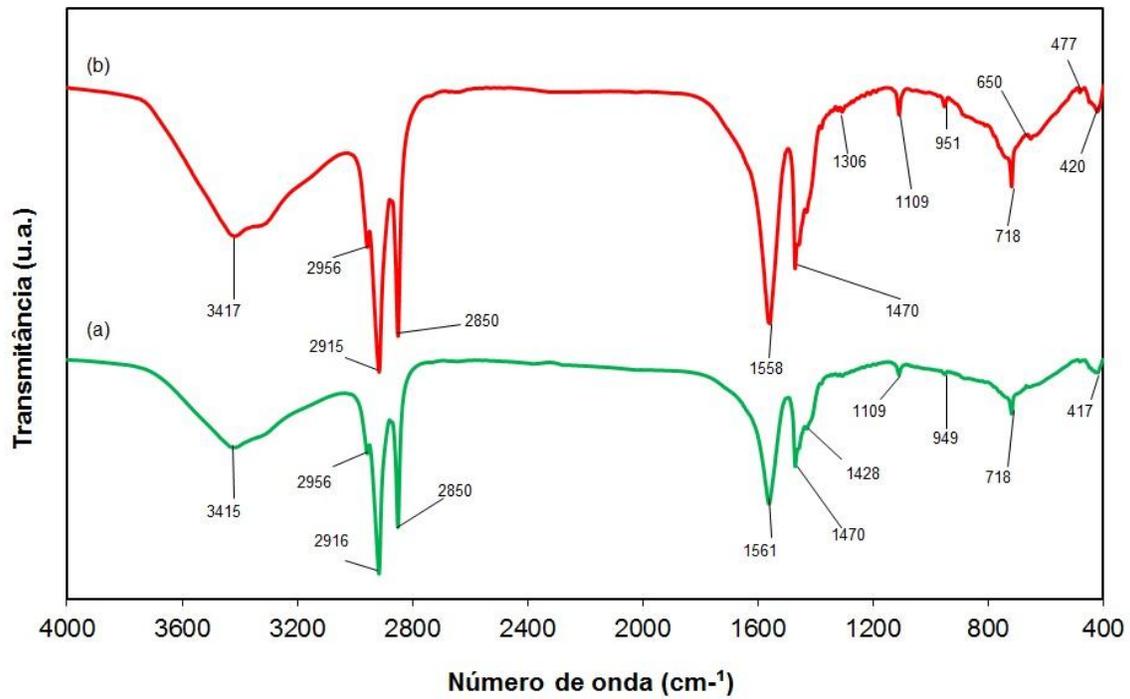


Figura 25: Espectros de FTIR dos HDLs. (a) Mg/Al 2:1, (b) Mg/Al 4:1.

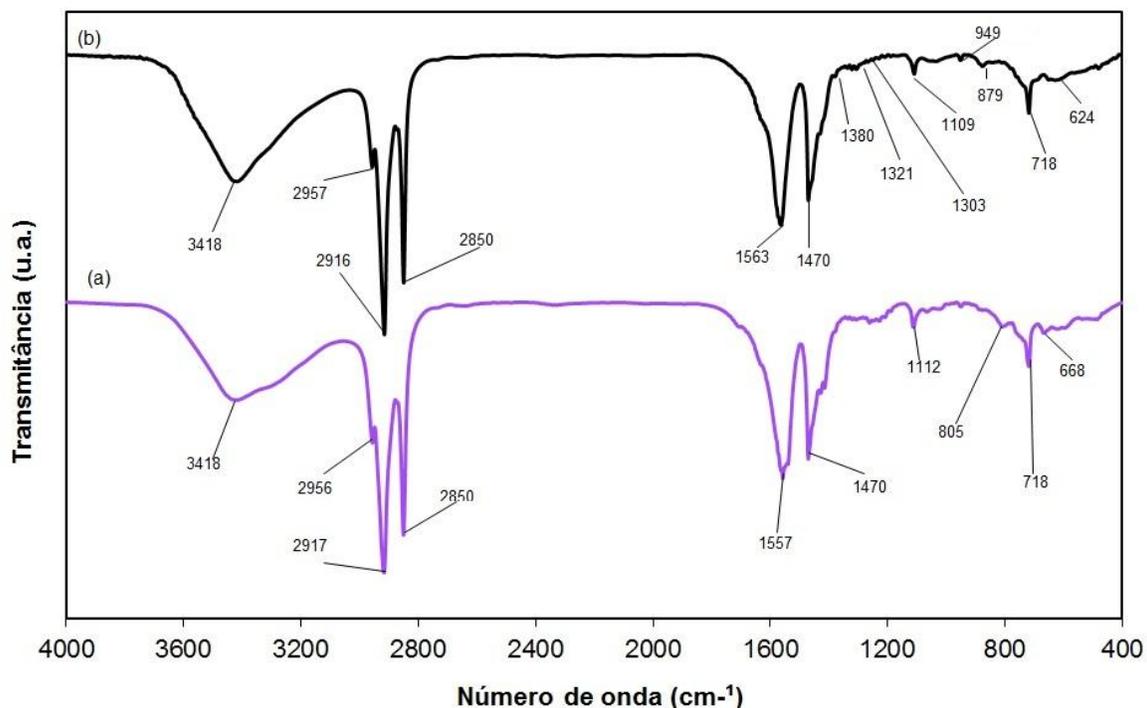


Figura 26: Espectros de FTIR dos HDLs. (a) Mg/Fe 2:1, (b) Mg/Fe 4:1.

Nas figuras 27, 28 e 29 são mostrados os espectros de absorção de infravermelho para o polimetacrilato de metila e para os diferentes nanocompósitos contendo PMMA e HDLs(Estearato) obtidos. Pode-se perceber que os espectros de absorção dos nanocompósitos são muito parecidos com o obtido para o PMMA. Novamente podem ser notados os picos característicos do PMMA como a banda próxima a 1730 cm^{-1} e 3440 cm^{-1} (deformação axial do grupo C=O), a banda a 1148 cm^{-1} (deformação axial do grupo C-O). Nestes espectros há a sobreposição de bandas características de ambos PMMA e nanocompósitos, como a banda a 3440 cm^{-1} que é característica da deformação axial do grupo O-H do HDL e também da deformação axial do grupo C=O do PMMA.

O pico característico da ligação C=C presente na cadeia de PMMA aparece próximo de 1630 cm^{-1} . Para a amostra de nanocompósito de Mg/Al 2:1 HDL(estearato)/PMMA esta banda teve baixa intensidade e não foi identificada pelo aparelho o que pode ser indício de uma ligação entre o PMMA e o HDL ou ainda pode ser devido a um menor teor de monômero residual..

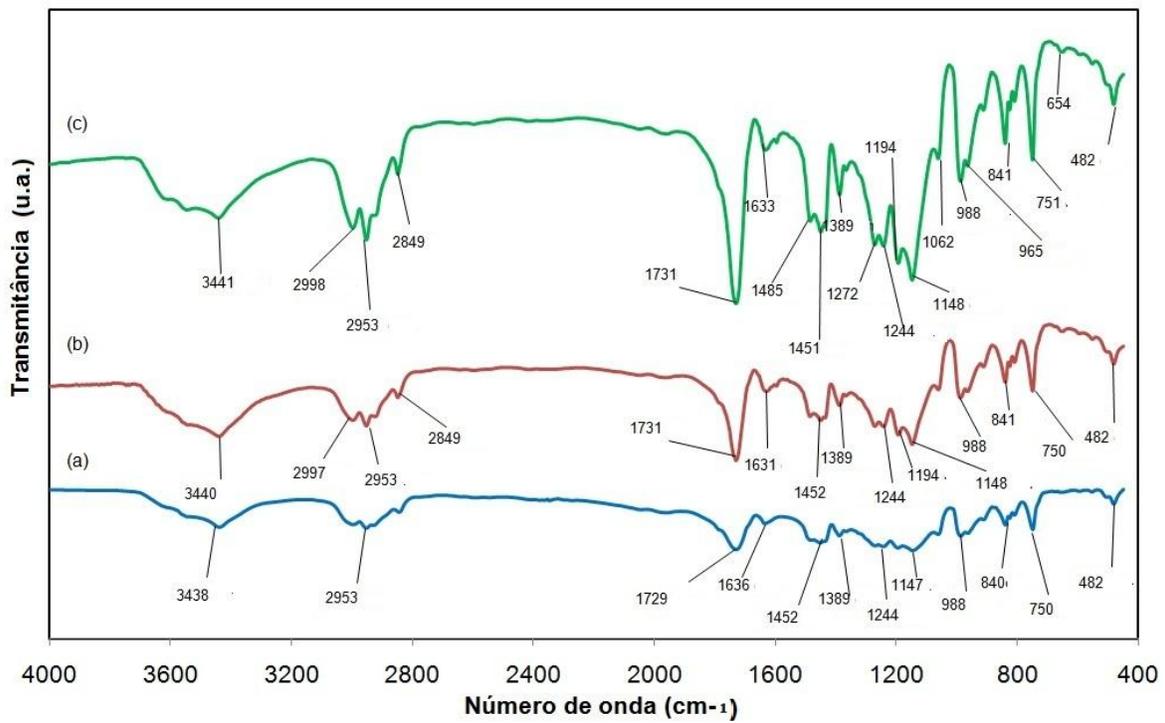


Figura 27: Espectros de FTIR do PMMA e dos nanocompósitos. (a) PMMA, (b) (Zn/Al 2:1) /PMMA, (c) (Zn/Al 4:1)/PMMA.

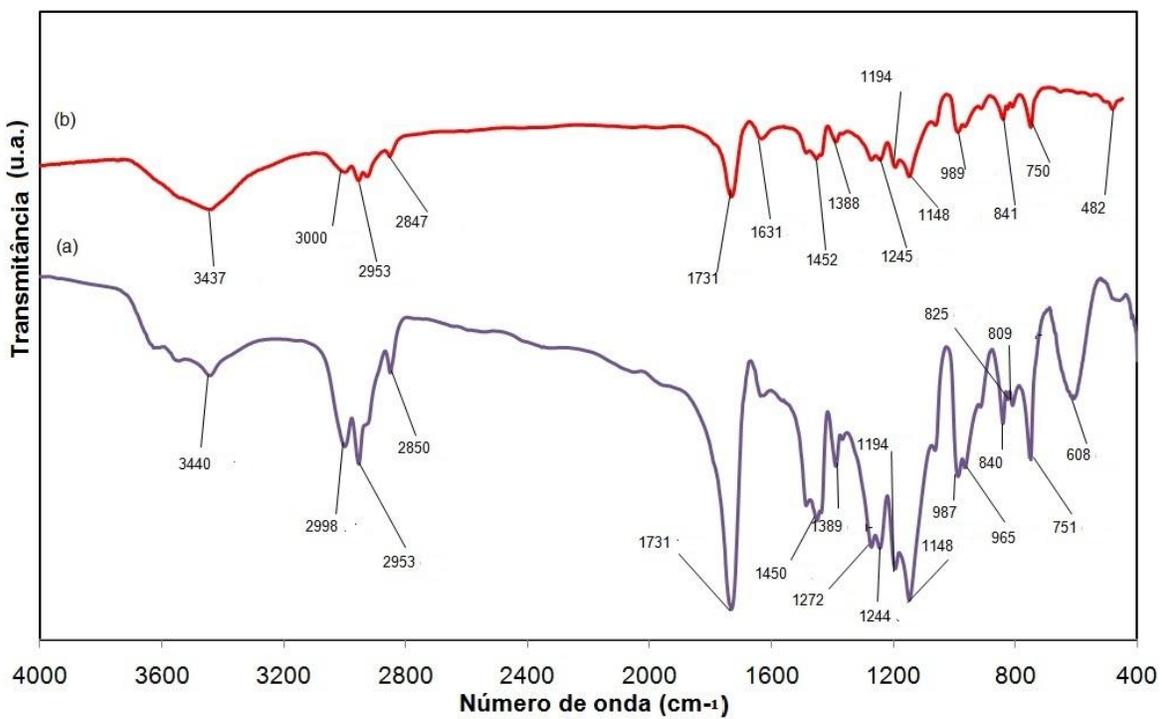


Figura 28: Espectros de FTIR dos nanocompósitos. (a) (Mg/Al 2:1)/PMMA, (b) (Mg/Al 4:1) /PMMA.

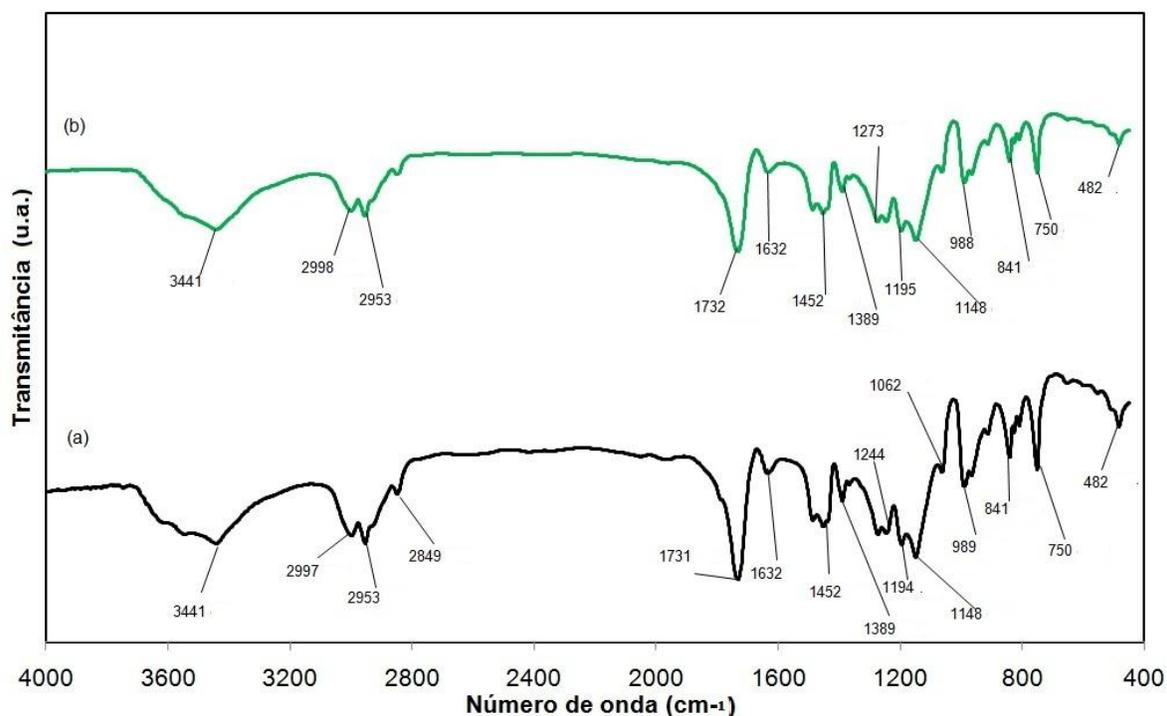


Figura 29: Espectros de FTIR dos nanocompósitos. (a) (Mg/Fe 2:1)/PMMA, (b) (Mg/Fe 4:1) /PMMA.

A figura 30 mostra os espectros de transmissão na região do UV-visível dos nanocompósitos produzidos, reforçados por (HDL/estearato). Percebe-se que a transparência da maioria dos nanocompósitos foi bastante alta na faixa da luz visível, o que indica que houve uma boa dispersão dos HDLs na matriz polimérica. Nanocompósitos reforçados por Zn/Al 2:1, Zn/Al 4:1 e Mg/Al 4:1 apresentaram uma transmitância acima de 75%, com isso, eles têm a transparência requerida para serem usados na fabricação de lentes oftálmicas (Fregolente, 2006). Os nanocompósitos cujos agentes de reforço tinham os íons ferro e magnésio em sua composição apresentaram-se com a cor laranja (vide figura 5). Além disso, assim como os nanocompósitos compostos por (HDL/DS)/PMMA, eles apresentaram, na maior parte da região da luz visível, uma transparência bem menor que a das demais amostras de nanocompósitos, mas esta transparência ainda é aceitável (Wang et al. 2005a). Apesar de apresentarem coloração, estes nanocompósitos apresentam uma cor bastante uniforme, sendo uma forte evidência de que os HDLs se encontram esfoliados ou delaminados.

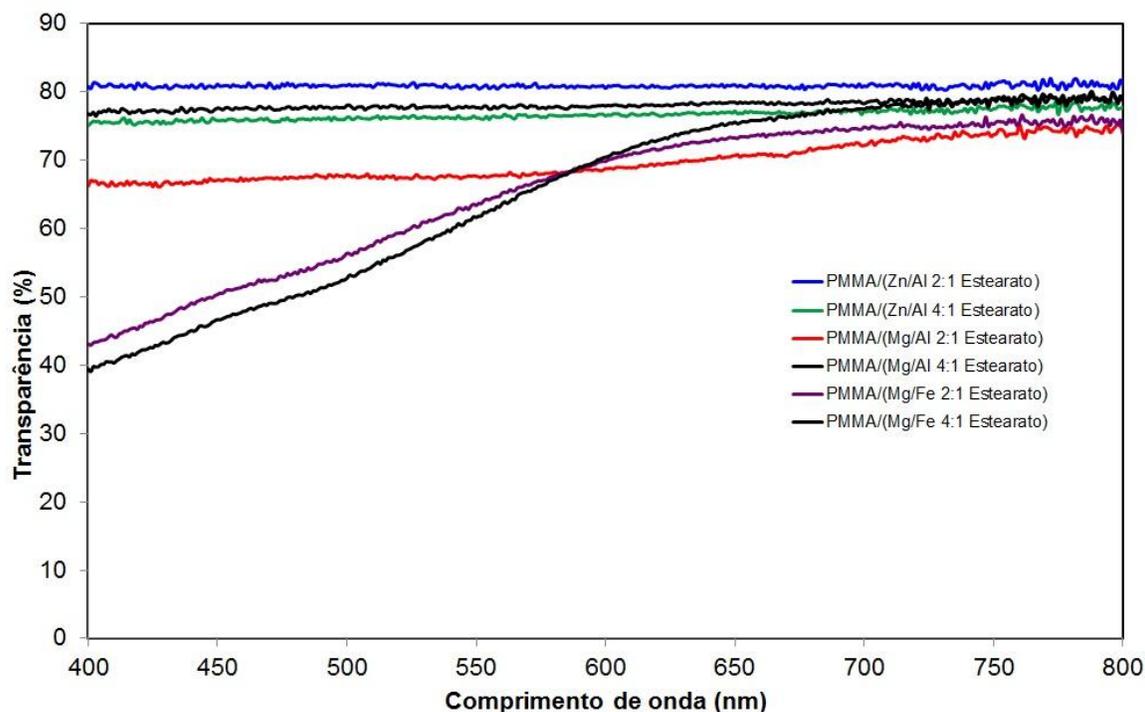


Figura 30: Espectro de transmissão no UV-visível para os nanocompósitos de (HDL/estearato)/PMMA.
Partículas com diâmetro menor que 1 mm.

Na figura 31 são mostradas as curvas termogravimétricas para o PMMA e para os nanocompósitos poliméricos reforçados por HDL(Estearato). Na tabela 5 são sumarizadas as principais informações da TGA. Pode-se perceber por meio da figura 31 e da tabela 5 que, com exceção do nanocompósito Mg/Fe 4:1 (Estearato)/PMMA, os demais nanocompósitos apresentam temperatura inicial de decomposição térmica (T_{10}) maior que aquela encontrada para o PMMA. A figura 31 mostra que os nanocompósitos apresentaram mais rápidas taxas de degradação do que o PMMA até aproximadamente 235°C, e depois da temperatura de 260°C todos os nanocompósitos apresentaram mais lenta taxa de decomposição do que o PMMA. Esta inicial perda de massa pode ser atribuída a dois fatores: a perda de água fisissorvida no HDL, que ocorre ao redor de 100°C, e também a degradação de hidróxidos presentes na estrutura do HDL, cuja decomposição ocorre em mais altas temperaturas até 250°C. Os cristais dos HDLs se degradam a mais altas

temperaturas devido a proteção das cadeias de PMMA intercaladas entre as lamelas de HDL (Chen et al. 2004).

Considerando-se 50% de perda de massa (T_{50}), todos os nanocompósitos apresentaram-se mais estáveis termicamente que o PMMA puro. Nota-se também que todos os nanocompósitos apresentaram temperatura de decomposição total mais alta que a do PMMA puro, sendo que, com exceção, dos nanocompósitos compostos por magnésio e ferro, os demais apresentaram esta temperatura bem mais alta que aquela encontrada para o PMMA. Pode-se notar também que os nanocompósitos são totalmente oxidados em temperaturas maiores, e apresentam mais resíduos de queima do que os encontrados para o PMMA. Pela avaliação dos resultados, pode-se afirmar que nestas condições experimentais, os nanocompósitos compostos por zinco e alumínio apresentaram uma maior estabilidade térmica que os demais nanocompósitos intercalados com o íon estearato. Segundo Wang et al. (2006), a melhora na estabilidade térmica pode ser causada pela prevenção da difusão dos gases voláteis dos produtos decompostos termicamente, isso ocorre devido a uma boa dispersão das lamelas de HDL na matriz de PMMA, agindo, dessa forma, como uma barreira de gases e reduzindo a permeabilidade de gases voláteis.

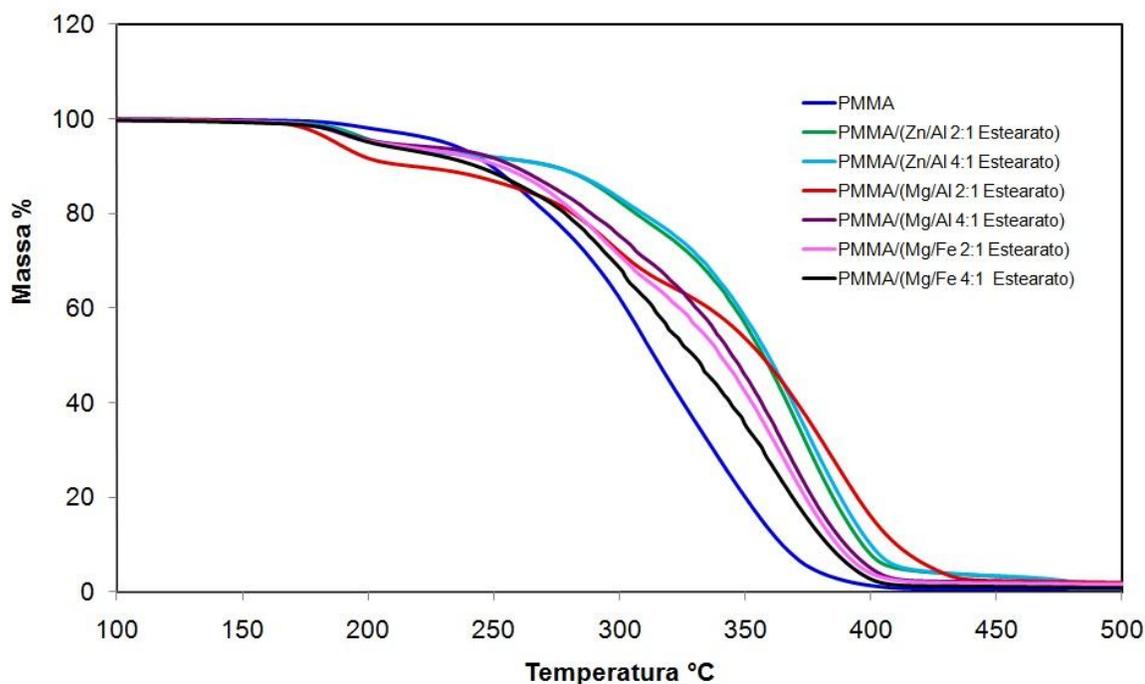


Figura 31: Curvas de análise termogravimétrica do PMMA e dos nanocompósitos compostos por HDL(Estearato)/PMMA.

Tabela 5: Temperaturas de degradação para o PMMA e para os nanocompósitos compostos por HDL(Estearato)/PMMA

Amostra	T₁₀ (°C)	T₅₀ (°C)	T_d (°C)	% cinzas
PMMA	248	313	413	0,7
Mg/Al 2:1 Estearato/ PMMA	256	336	497	0,76
Zn/Al 2:1 Estearato/ PMMA	272	356	500	1,1
Mg/Al 4:1 Estearato/ PMMA	257	344	500	1,37
Zn/Al 4:1 Estearato /PMMA	271	358	496	0,96
Mg/Fe 2:1 Estearato/ PMMA	252	339	420	1,97
Mg/Fe 4:1 Estearato/ PMMA	242	328	416	1,39

Nas figuras 32 e 33 são mostrados o módulo elástico e de amortecimento mecânico em função da temperatura, respectivamente. Na figura 32, pode-se perceber que o nanocompósito que apresentou o maior módulo elástico por toda faixa de temperatura foi o reforçado pelo HDL contendo magnésio e ferro com razão entre os cátions de 4:1. Estes resultados podem demonstrar que a adição de certos HDLs em uma concentração muito baixa (fração mássica de 1% de HDL) pode melhorar as propriedades mecânicas do polímero estudado. Comparando-se os módulos elásticos do PMMA e do nanocompósito polimérico com melhor desempenho desta propriedade (PMMA/Mg/Fe 4:1 estearato), percebe-se que este nanocompósito apresenta a 67°C, o mesmo módulo elástico que o encontrado para o PMMA a 24°C, mostrando que a presença de uma pequena concentração de HDL foi capaz de realçar bastante as propriedades mecânicas do PMMA. Adicionalmente, quando são comparados estes resultados com aqueles obtidos para os nanocompósitos poliméricos reforçados por HDL(DS), percebe-se que para estes últimos, os nanocompósitos contendo Mg/Fe HDL(DS) foram aqueles que apresentaram os piores módulos elásticos. Isso pode ter ocorrido porque uma diferente composição no HDL pode influenciar a interação química existente entre o PMMA e o HDL. 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 (Botan, 2010). Na figura 33, percebe-se que a maioria dos nanocompósitos contendo HDL(Estearato) apresenta temperaturas de transição vítrea maiores que a matriz polimérica.

Uma tabela contendo as temperaturas de transição vítrea de todos os nanocompósitos sintetizados com 1% de HDL será mostrada posteriormente.

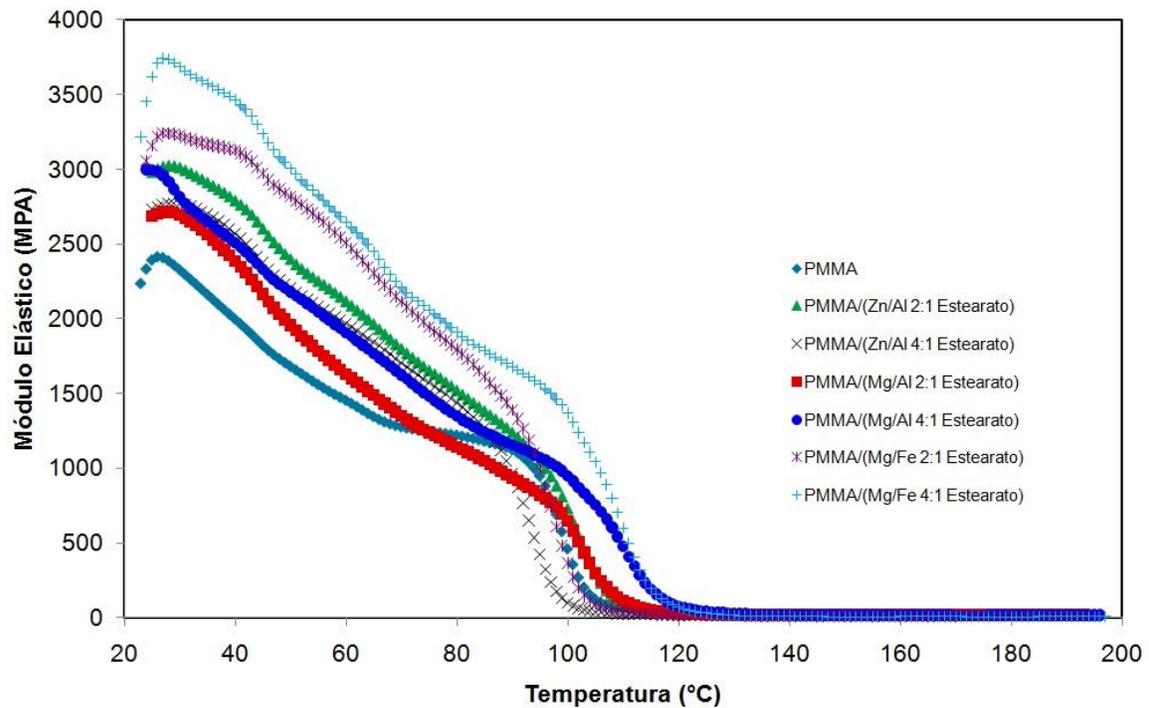


Figura 32: Módulo elástico em função da temperatura para o PMMA e para os nanocompósitos contendo HDL(Estearato)/PMMA

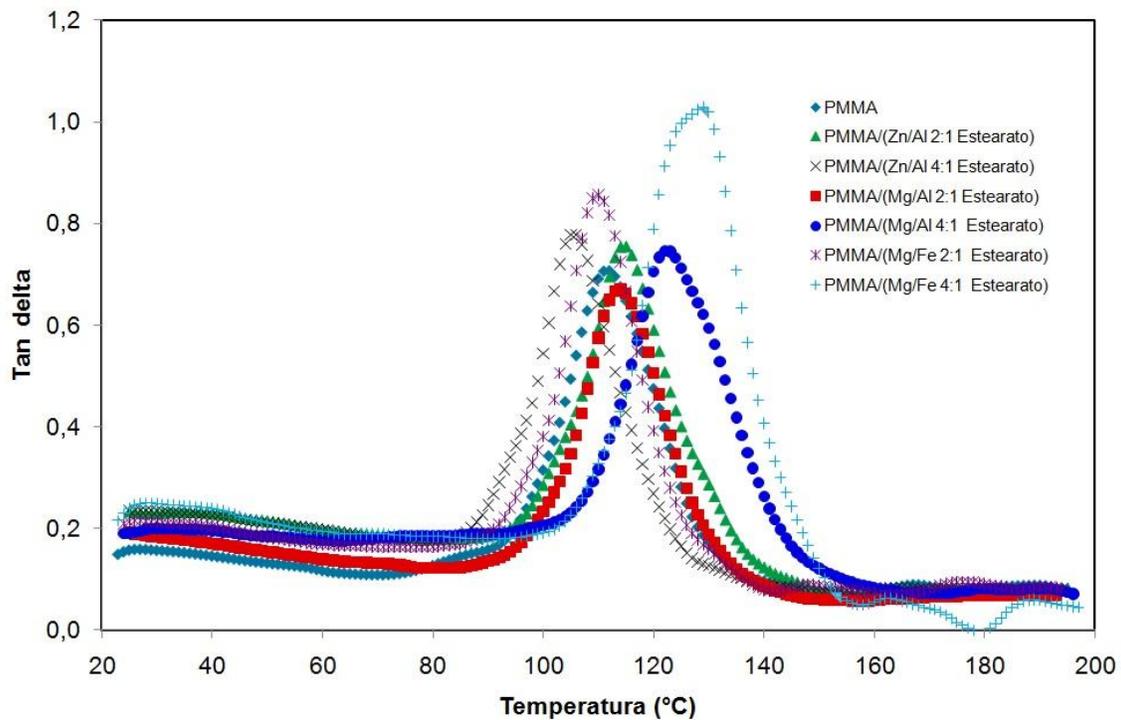


Figura 33: Módulo de amortecimento mecânico em função da temperatura para o PMMA e para os nanocompósitos contendo HDL(Estearato)/PMMA

Na figura 34 são apresentados os calores específicos do PMMA e dos nanocompósitos produzidos. Observando-se a figura 34 pode-se notar que todos os nanocompósitos PMMA/HDL(Estearato) apresentam, na maior parte da faixa de temperatura estudada, um calor específico menor que do PMMA. Com isso, estes nanocompósitos precisam de menor quantidade de energia para que sua temperatura seja elevada. Segundo Vela et al. (2006) supondo que dois plásticos tenham o mesmo ponto de fusão e similares calores latentes de fusão, aquele que tem um calor específico mais alto exigirá maior quantidade de calor para fundir. Como será visto posteriormente, os nanocompósitos poliméricos produzidos apresentaram temperaturas de fusão muito parecidas, com isso, seria necessária uma menor quantidade de energia em um processo de extrusão ou injeção destes nanocompósitos em relação a energia fornecida ao PMMA.

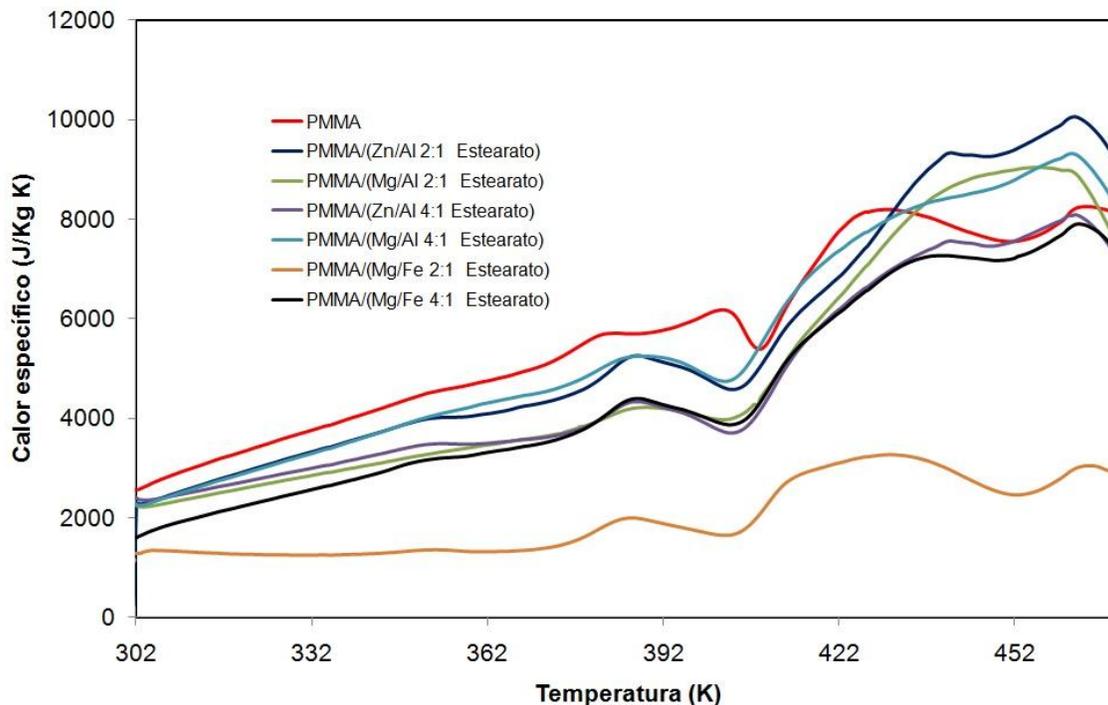


Figura 34: Calor específico em função da temperatura para o PMMA e para os nanocompósitos PMMA/HDL(Estearato)

6.1.3 Hidróxidos duplos lamelares contendo laurato como ânion interlamelar e nanocompósitos contendo estes HDLs e PMMA

Na figura 35 são mostrados os padrões de difração de raios X para os HDLs contendo laurato como ânion interlamelar. O espaçamento basal foi obtido pela lei de Bragg e usando-se para o cálculo a posição da primeira reflexão basal ($d(003)$). Pode-se perceber que a maioria dos HDLs-laurato apresentou espaços basais com valores maiores do que seria esperado, já que o comprimento da molécula de ácido láurico é de aproximadamente 16 Å (Yin et al., 2004). Além disso, assim como as moléculas de estearato as de laurato usualmente ficam inclinadas no espaço interlamelar. Novamente, o que pode ter ocorrido é o empacotamento bicamada de laurato/ácido láurico no espaço interlamelar. Na figura 36, foi dada ênfase na região do ângulo 1,5 a 40° 2theta, com o objetivo de propiciar uma melhor visualização dos picos encontrados nesta região do difratograma.

Na figura 37 são mostrados os padrões de difração para o PMMA e para os nanocompósitos contendo PMMA/ HDLs (laurato). Novamente, os picos de difração dos HDLs não estão presentes.

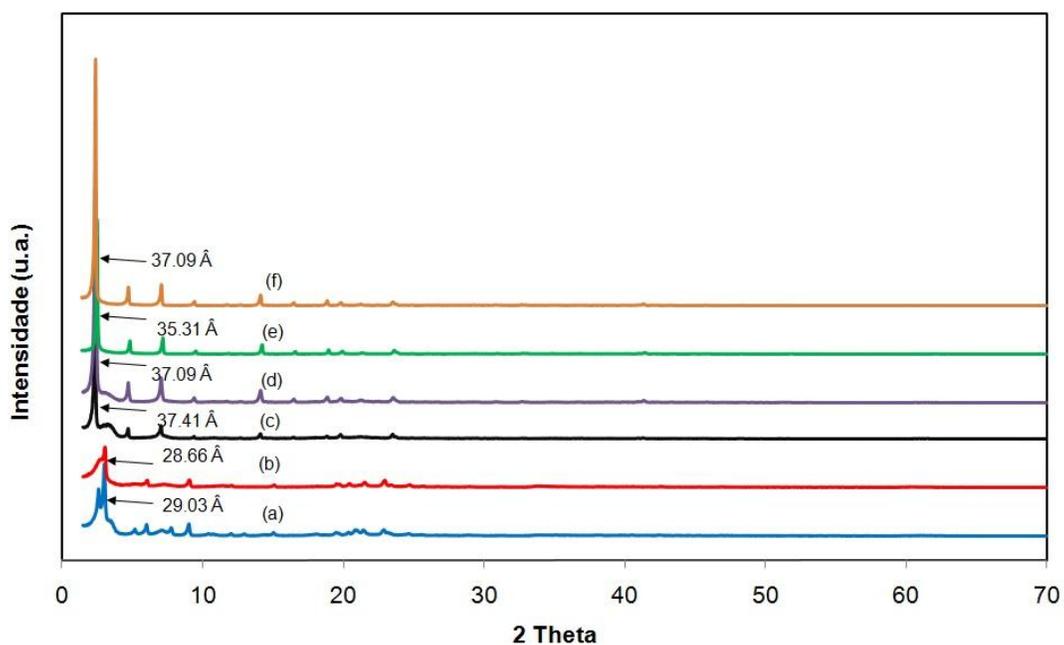


Figura 35: Padrões de difração de raios X de amostras de HDLs contendo laurato como ânion interlamelar: (a) Zn/Al 2:1, (b) Zn/Al 4:1, (c) Mg/Al 2:1, (d) Mg/Al 4:1, (e) Mg/Fe 2:1, (f) Mg/Fe 4:1.

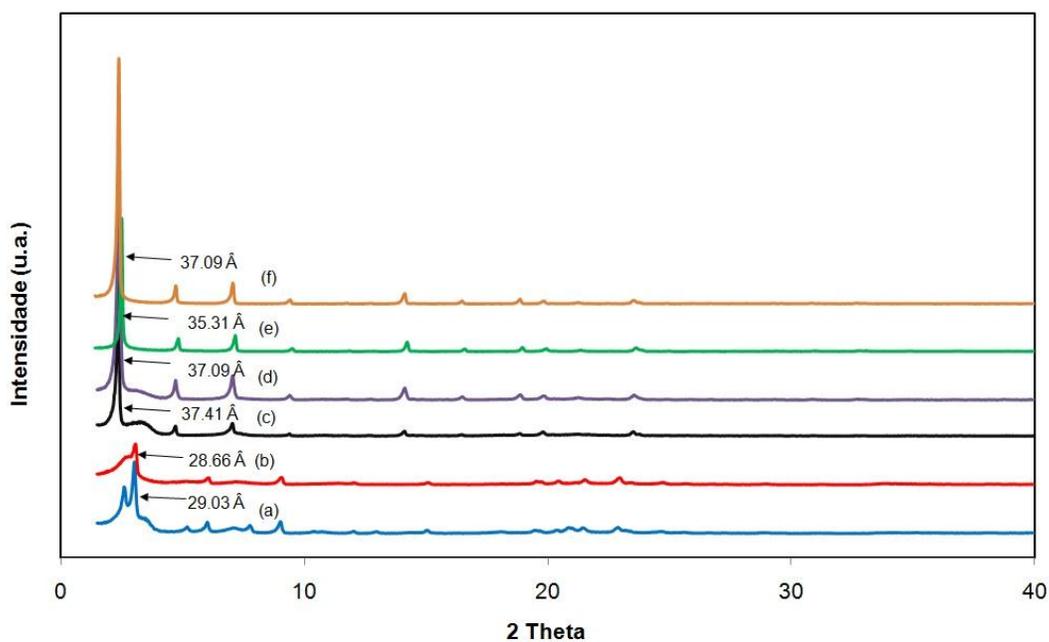


Figura 36: Padrões de difração de raios X de amostras de HDLs contendo laurato como ânion interlamelar, de 1,5 até 40° 2 theta: (a) Zn/Al 2:1, (b) Zn/Al 4:1, (c) Mg/Al 2:1, (d) Mg/Al 4:1, (e) Mg/Fe 2:1, (f) Mg/Fe 4:1.

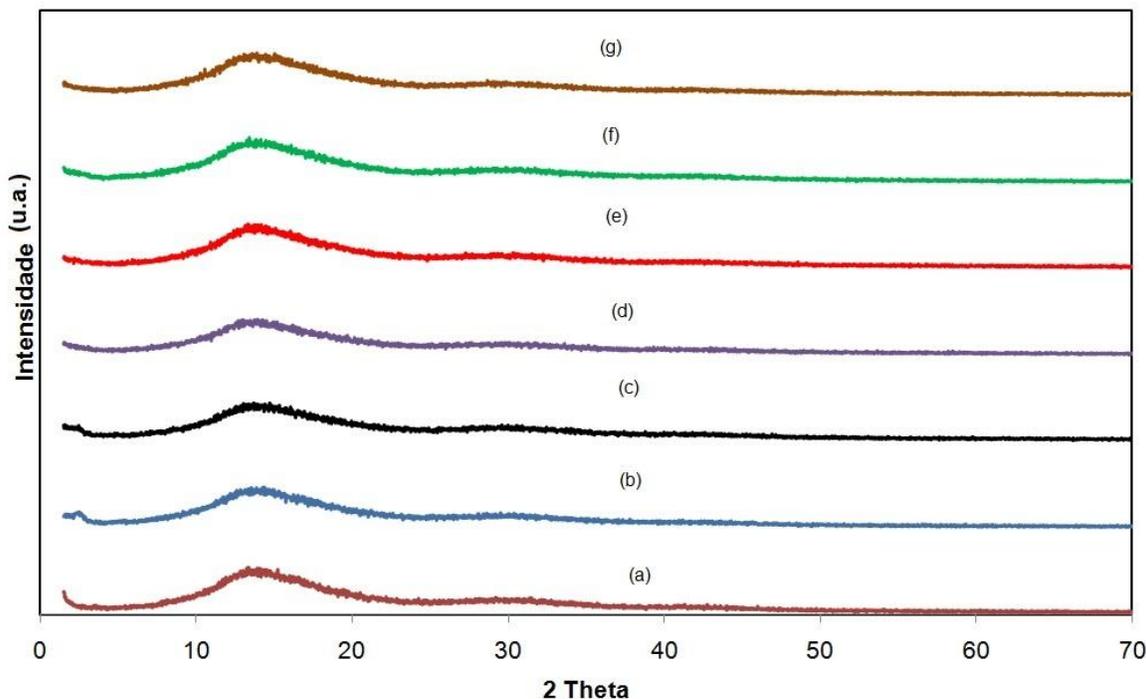


Figura 37: Padrões de difração de raios X para o PMMA e para os nanocompósitos produzidos. (a) PMMA, (b) Zn/Al 2:1/PMMA, (c) Zn/Al 4:1/PMMA, (d) Mg/Al 2:1/PMMA, (e) Mg/Al 4:1/PMMA, (f) Mg/Fe 2:1 e (g) Mg/Fe 4:1.

As figuras 38, 39 e 40 apresentam os espectros de infravermelho para as amostras de HDLs em que o ânion intercalado foi o laurato. O laurato apresenta os mesmos grupos que o estearato diferenciando-se deste apenas por possuir 12 carbonos em sua cadeia enquanto o estearato apresenta 18 carbonos. Novamente, há uma sobreposição da banda relacionada à deformação axial do OH devido ao ácido carboxílico e daquela relacionada com a deformação axial devido às moléculas de água presentes no HDL. Com isso, a banda na região de 3000 cm^{-1} apresenta-se bastante larga. Entre 2850 cm^{-1} e 2965 cm^{-1} há as bandas de deformação axial dos grupos metila e metileno. Aparecem também bandas próximas a 1560 e 1400 cm^{-1} relacionadas ao ânion carboxilato. Novamente estão presentes as bandas de vibração do carbonato. A banda perto de 430 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações M-O sendo M os cátions que compõe os HDLs.

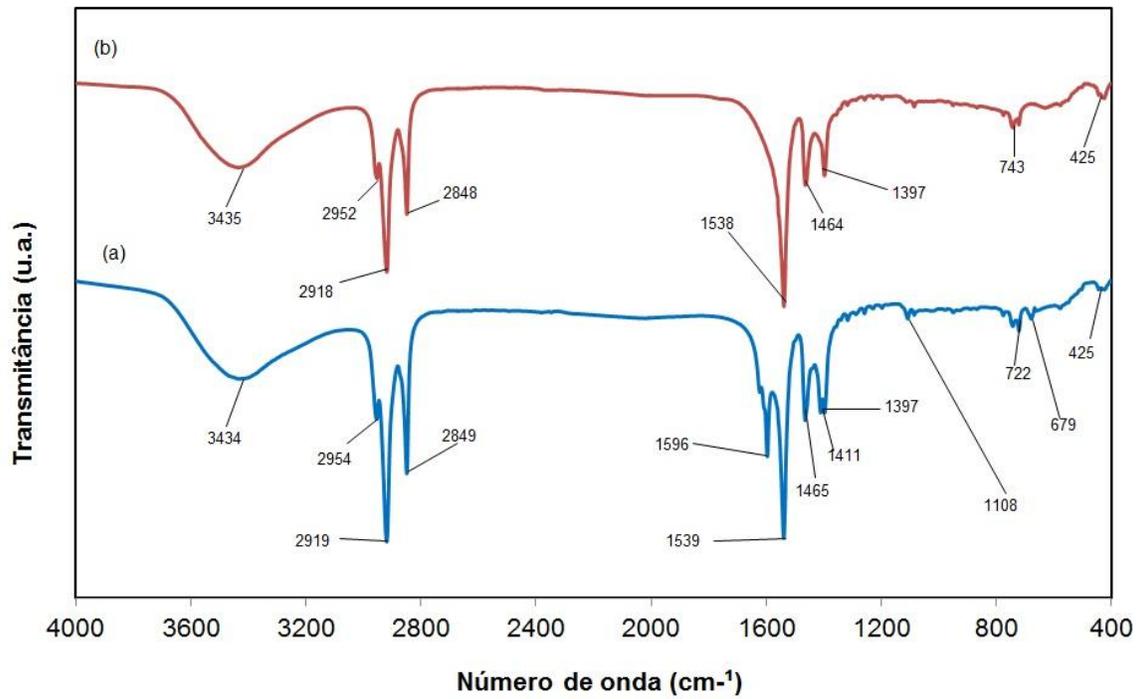


Figura 38: Espectros de FTIR dos HDLs. (a) ZnAl 2:1, (b) ZnAl 4:1.

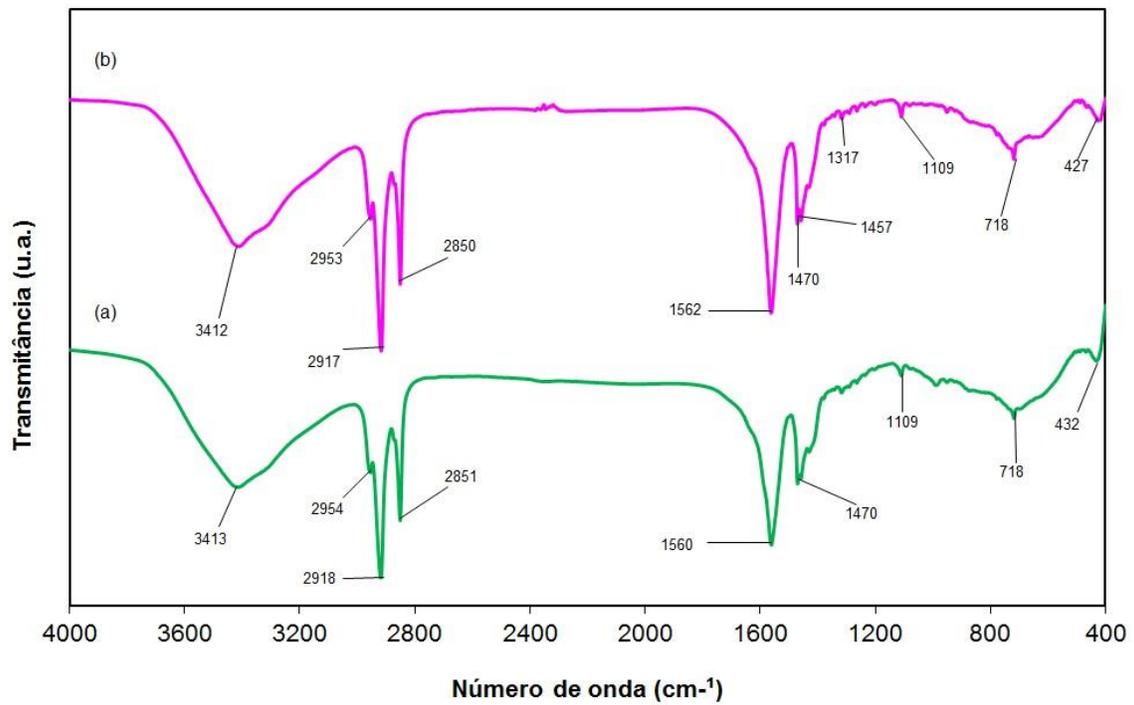


Figura 39: Espectros de FTIR dos HDLs. (a) MgAl 2:1, (b) MgAl 4:1.

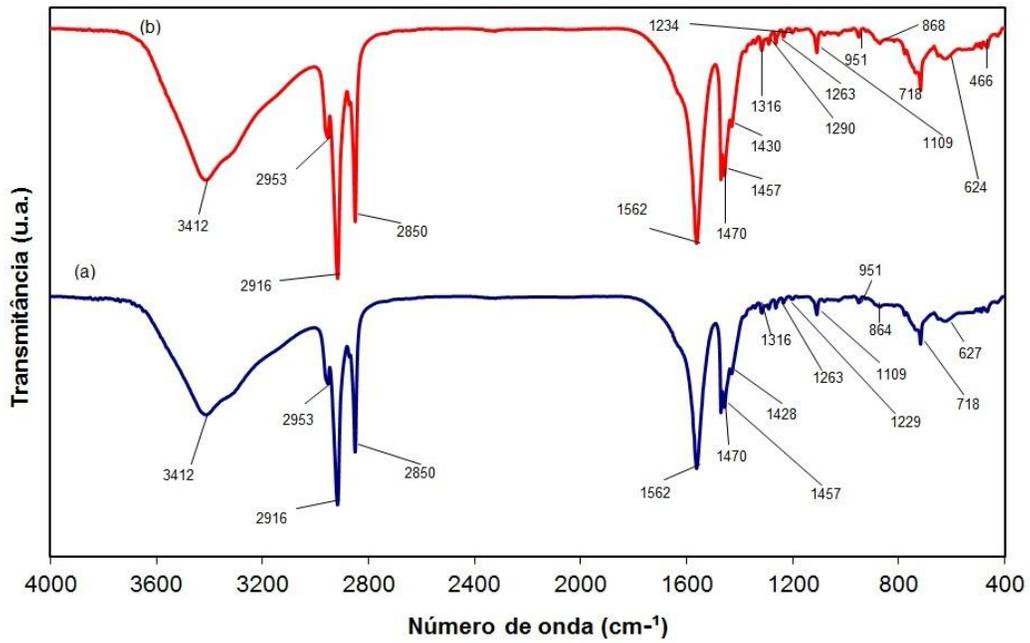


Figura 40: Espectros de FTIR dos HDLs. (a) MgFe 2:1, (b) MgFe 4:1.

Nas figuras 41, 42 e 43 são mostrados os espectros de absorção de infravermelho para o polimetacrilato de metila e para os diferentes nanocompósitos poliméricos obtidos, reforçados por HDL(Laurato). Assim como nos demais espectros de FTIR presentes neste trabalho, notam-se principalmente as bandas características do PMMA.

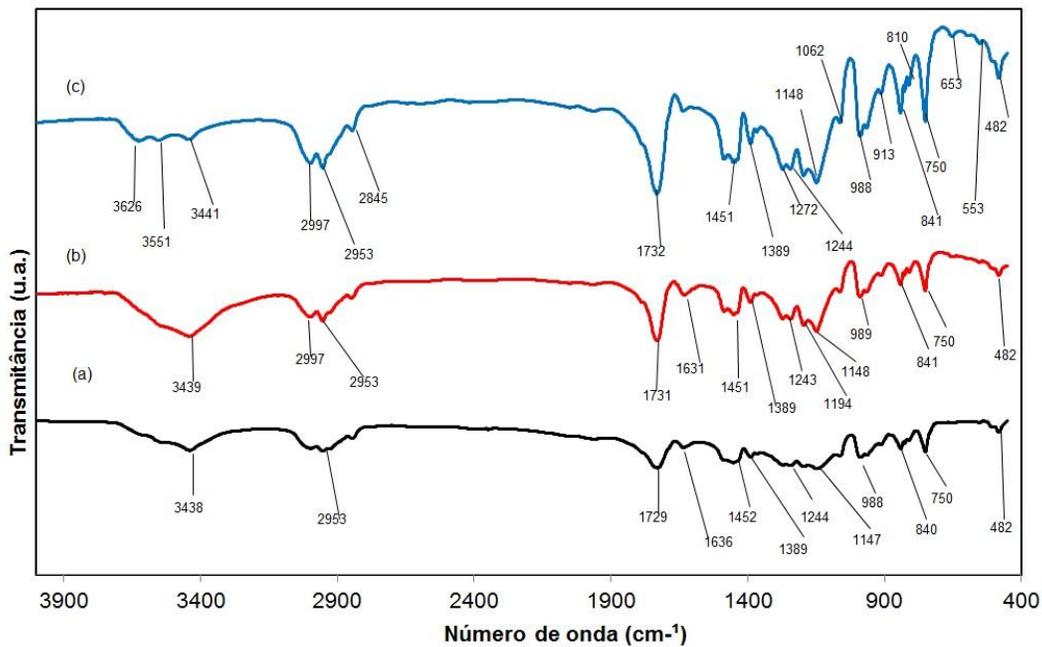


Figura 41: Espectros de FTIR do PMMA e dos nanocompósitos HDL(Laurato). (a) PMMA, (b) Zn/Al 2:1/PMMA, (c) Zn/Al 4:1/PMMA.

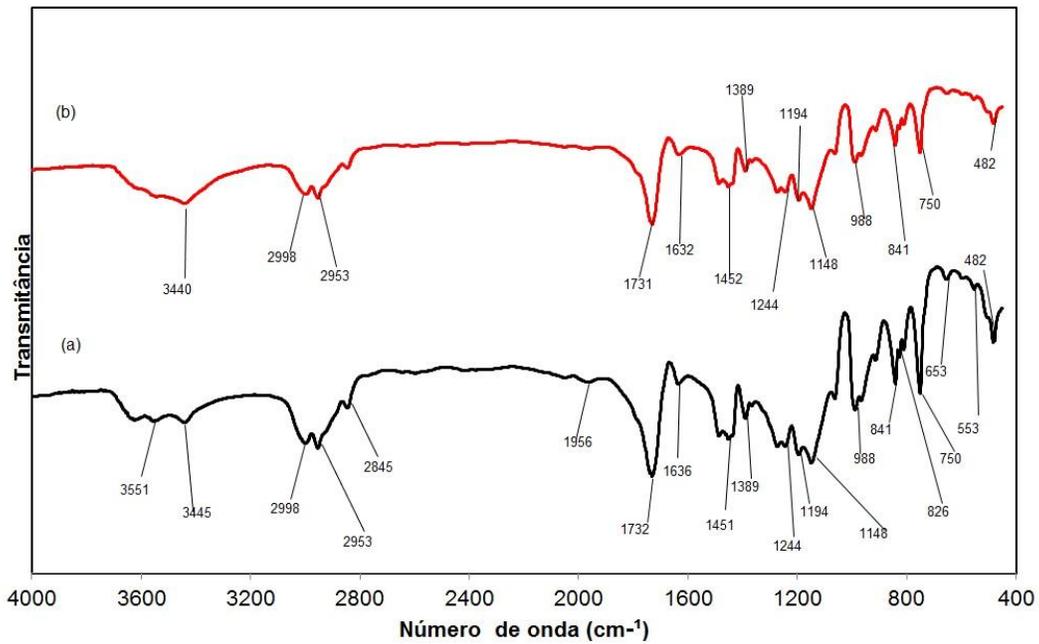


Figura 42: Espectros de FTIR do PMMA e dos nanocompósitos HDL(Laurato). (a) Mg/Al 2:1/PMMA, (b) Mg/Al 4:1/PMMA.

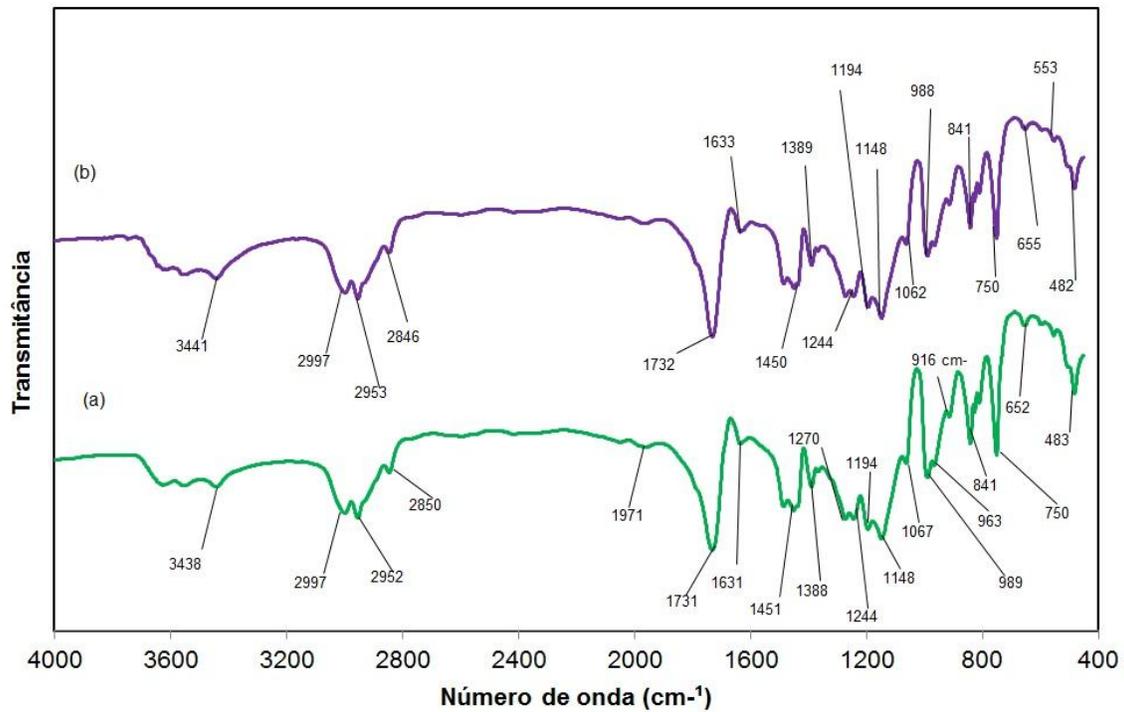


Figura 43: Espectros de FTIR do PMMA e dos nanocompósitos HDL(Laurato). (a) Mg/Fe 2:1/PMMA, (b) Mg/Fe 4:1/PMMA.

A figura 44 mostra os espectros de transmissão na região do UV-visível para os nanocompósitos produzidos (HDL/laurato). Percebe-se que a transparência da maioria dos nanocompósitos poliméricos foi bastante alta na faixa da luz visível, o que indica que houve uma boa dispersão dos HDLs na matriz polimérica. Os nanocompósitos reforçados por HDLs contendo em sua composição ferro e magnésio apresentaram-se com uma cor intermediária entre a cor obtida para os nanocompósitos contendo HDL(DS) e aquela obtida para os nanocompósitos contendo HDL(estearato), conforme pode ser observado por meio da figura 5. Como nos demais nanocompósitos produzidos, eles apresentaram um transparência mais baixa na maior faixa da luz visível.

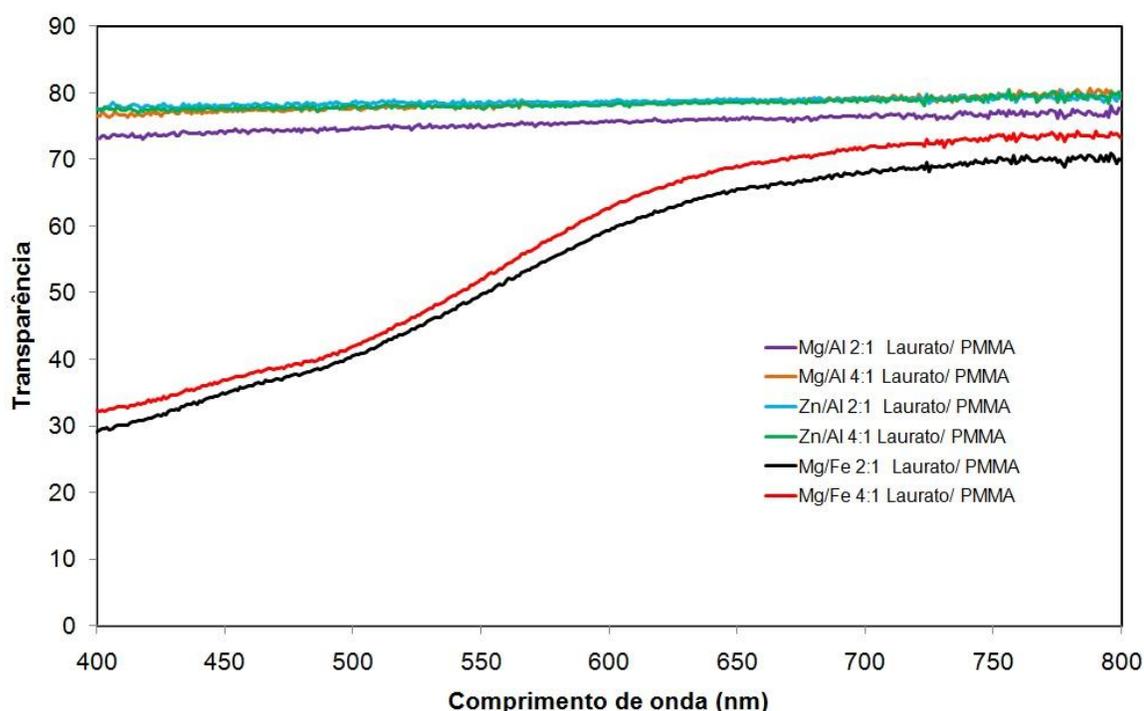


Figura 44: Espectro de absorção no UV-visível para os nanocompósitos de (HDL/laurato)/PMMA.

Partículas com diâmetro menor que 1 mm.

Na figura 45 são mostradas as curvas termogravimétricas para o PMMA e para os nanocompósitos reforçados por HDL(Laurato). Na tabela 6 são sumarizadas as principais informações da TGA. Pode-se perceber por meio da figura 45 e da tabela 6 que apenas os nanocompósitos poliméricos reforçados por HDLs contendo em sua composição o par de cátions Zn/Al com razões entre os cátions divalentes e trivalentes de 2:1 e 4:1 apresentam

temperatura inicial de decomposição térmica (T_{10}) maior que aquela encontrada para o PMMA. Considerando-se 50% de perda de massa (T_{50}), todos os nanocompósitos apresentaram-se mais estáveis termicamente que o PMMA puro, no entanto, os nanocompósitos reforçados por Mg/Al HDL(Laurato) apresentaram valores de T_{50} bem próximos do encontrado para o PMMA. Nota-se também que, estes nanocompósitos também apresentaram uma temperatura de decomposição total parecida com a do PMMA, porém com mais resíduos de queima.

Pela comparação de dados, percebe-se que os nanocompósitos reforçados por Zn/Al HDL(laurato) apresentaram uma maior estabilidade térmica que os demais nanocompósitos. Os HDLs funcionam como uma barreira física que além de dificultar a permeação dos gases provenientes da queima também dificulta o movimento das cadeias poliméricas o que ocasiona mudanças em sua estabilidade térmica.

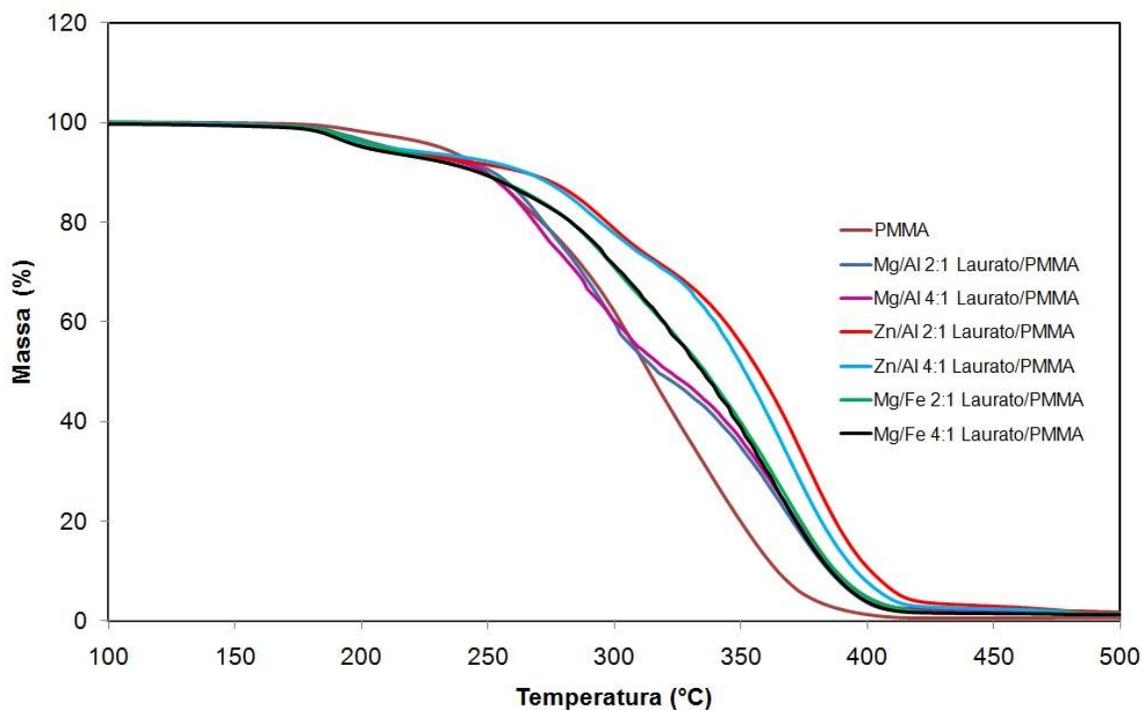


Figura 45: Curvas de análise termogravimétrica do PMMA e dos nanocompósitos compostos por HDL(Laurato)/PMMA.

Tabela 6: Temperaturas de degradação para o PMMA e para os nanocompósitos compostos por HDL(Ác. Láurico)/PMMA

Amostra	T₁₀ (°C)	T₅₀ (°C)	T_d (°C)	% cinzas
PMMA	248	313	413	0,7
Mg/Al 2:1 Laurato/ PMMA	251	316	413	1,99
Zn/Al 2:1 Laurato/PMMA	263	356	487	1,7
Mg/Al 4:1 Laurato/ PMMA	248	321	416	2,5
Zn/Al 4:1 Laurato/PMMA	264	350	490	1,49
Mg/Fe 2:1 Laurato/PMMA	245	335	430	1,62
Mg/Fe 4:1 Laurato/PMMA	246	334	423	1,54

Nas figuras 46 e 47 são mostrados o módulo elástico e de amortecimento mecânico em função da temperatura, respectivamente. Por meio da figura 46, pode-se perceber que o nanocompósito polimérico que apresentou o maior módulo elástico por toda faixa de temperatura estudada foi o reforçado por Mg/Fe 4:1 HDL(Laurato). Comparando-se estes resultados com os apresentados para os nanocompósitos poliméricos reforçados por HDL(DS) e HDL(Estearato), percebe-se que o maior módulo elástico foi obtido para o nanocompósito reforçado por Mg/Fe 4:1 HDL(Laurato).

Esta melhora nas propriedades dos nanocompósitos se deve primordialmente às nanopartículas de reforço, as quais têm uma área superficial bastante elevada quando dispersas na matriz polimérica. Esta vasta área superficial altera as propriedades da matriz, 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 (Botan, 2010).

Pela figura 47, percebe-se que a maioria dos nanocompósitos contendo HDL(Laurato) apresentam temperaturas de transição vítrea maiores que a matriz polimérica.

Pode-se notar também que o nanocompósito polimérico contendo o agente de reforço Mg/Fe 4:1 HDL(laurato) apresentou a 25°C um módulo elástico 1,8 vezes maior

que o módulo elástico encontrado para o PMMA a mesma temperatura. Este nanocompósito somente apresentou a 81°C o mesmo valor de módulo elástico encontrado para o PMMA na temperatura anteriormente citada. Caso o PMMA tenha usualmente que ser empregado a uma temperatura de até 60°C, para manter suas propriedades mecânicas, com a introdução do agente de carga Mg/Fe HDL(Laurato) na matriz polimérica, este nanocompósito poderia ser utilizado até a 102°C mantendo essa mesma propriedade.

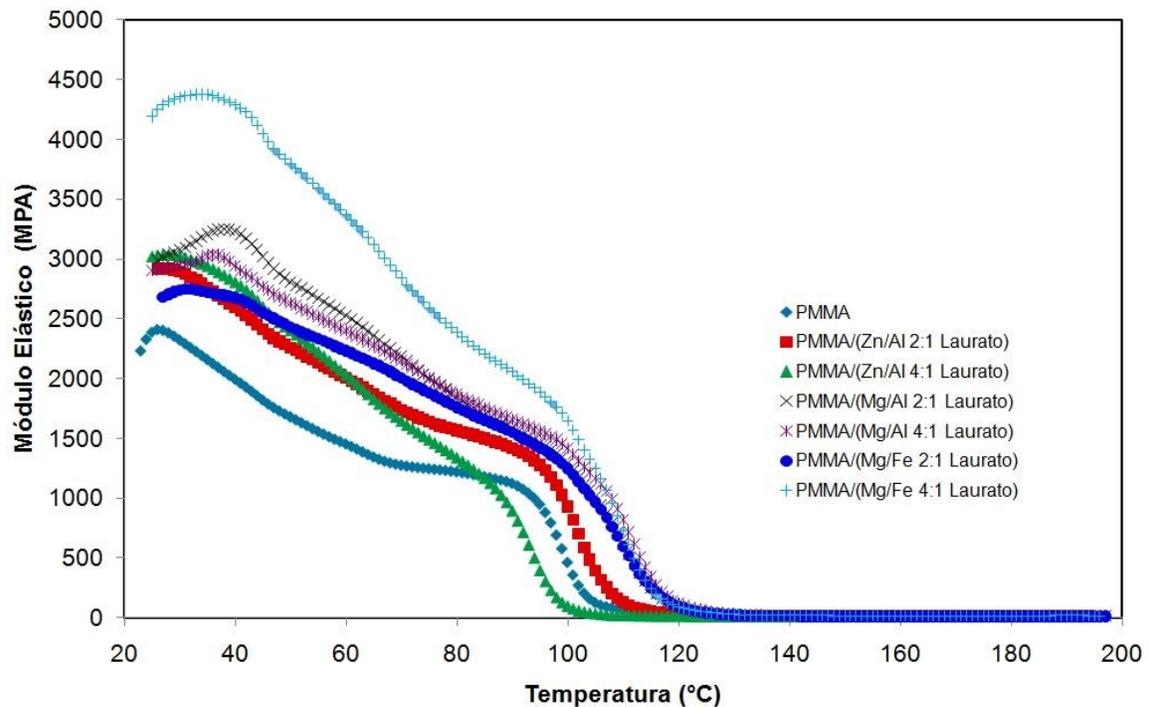


Figura 46: Módulo elástico em função da temperatura para o PMMA e para os nanocompósitos contendo HDL(Laurato)/PMMA

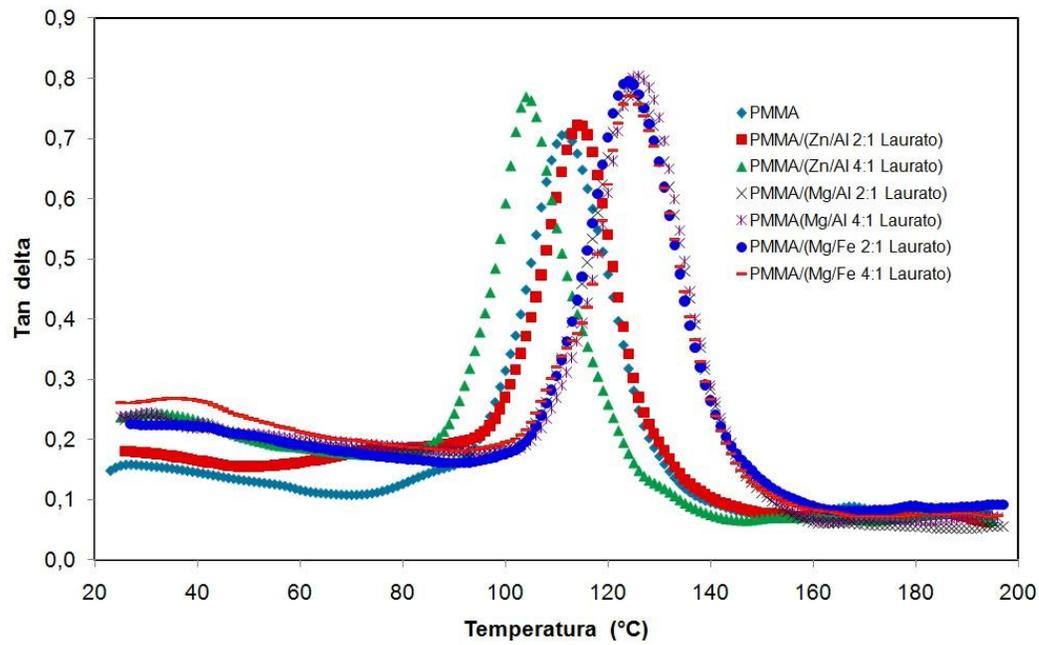


Figura 47: Módulo de amortecimento mecânico em função da temperatura para o PMMA e para os nanocompósitos contendo HDL(Laurato)/PMMA

Na figura 48 são mostrados os calores específicos do PMMA e dos nanocompósitos de PMMA/HDL(Laurato). Percebe-se que novamente o PMMA apresentou o maior calor específico na maior parte da faixa da temperatura estudada.

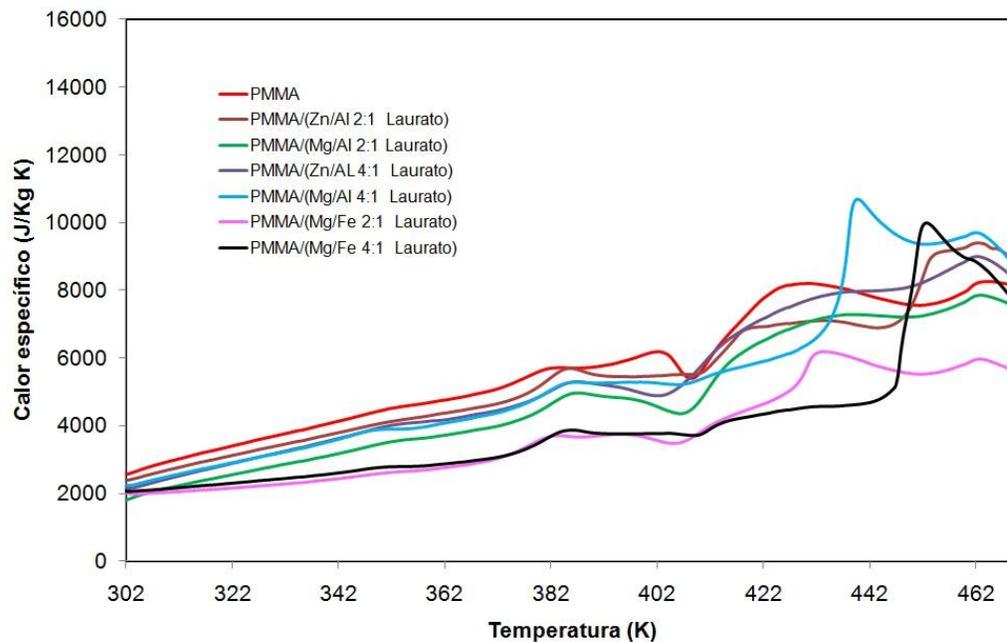


Figura 48: Calor específico em função da temperatura para o PMMA e para os nanocompósitos de PMMA/HDL(laurato).

6.1.4 Comparações de desempenho dos nanocompósitos produzidos

A tabela 7 apresenta uma comparação entre as propriedades já estudadas dos nanocompósitos poliméricos sintetizados. Pela tabela, percebe-se que os nanocompósitos mais termicamente estáveis foram os reforçados por HDLs contendo em sua composição Zn/Al e intercalados com os ânions estearato e laurato. Quando a propriedade mecânica foi avaliada, verificou-se que os nanocompósitos que apresentaram maiores incrementos nesta propriedade foram os compostos pelos seguintes HDLs: Zn/Al 4:1 DS, Mg/Fe 4:1 estearato e Mg/Fe 4:1 laurato. Os nanocompósitos poliméricos que apresentaram mais baixos calores específicos foram aqueles contendo Mg/Fe 4:1 DS e Mg/Fe 2:1 estearato, como agente de reforço. Estes nanocompósitos apresentam um processamento mais fácil que o PMMA, já que requerem menos calor para se fundirem.

Tabela 7: Resumo das propriedades dos nanocompósitos estudados neste trabalho

Amostra	Transparência a 500 nm (%)	T₅₀ (°C)	Módulo elástico (MPa) a 50°C	Módulo elástico (MPa) a 110°C	Calor específico (J/kgK) a 50°C
PMMA	67*	313	1682	64	3442
PMMA/(Zn/Al 2:1 DS)	67*	302	2985	677	3078
PMMA/(Zn/Al 4:1 DS)	60*	314	3155	552	4050
PMMA/(Mg/Al 2:1 DS)	65*	315	2369	43	3482
PMMA/(Mg/Al 4:1 DS)	67*	307	2743	160	3088
PMMA/(Mg/Fe 2:1 DS)	37*	338	1756	84	2449
PMMA/(Mg/Fe 4:1 DS)	34*	317	1176	61	1392
PMMA/(Zn/Al 2:1 Estearato)	80	356	2398	91	3018
PMMA/(Zn/Al 4:1 Estearato)	76	358	2204	24	2780
PMMA/(Mg/Al 2:1 Estearato)	67	336	1956	114	2663
PMMA/(Mg/Al 4:1 Estearato)	78	344	2180	476	2978
PMMA/(Mg/Fe 2:1 Estearato)	56	339	2816	37	1268
PMMA/(Mg/Fe 4:1 Estearato)	52	328	3005	600	2320
PMMA/(Zn/Al 2:1 Laurato)	78	356	2260	131	3142
PMMA/(Zn/Al 4:1 Laurato)	78	350	2402	22	2920
PMMA/(Mg/Al 2:1 Laurato)	74	316	2809	621	2578
PMMA/(Mg/Al 4:1 Laurato)	77	321	2635	817	2944
PMMA/(Mg/Fe 2:1 Laurato)	40	335	2433	599	2185
PMMA/(Mg/Fe 4:1 Laurato)	41	334	3796	730	2305

*Transmitância obtida em materiais com diâmetro em torno de 2mm.

Na figura 49 é mostrada a velocidade de queima para o PMMA e para os nanocompósitos poliméricos produzidos. Pode-se observar que todos os nanocompósitos apresentaram velocidade de queima superior ao PMMA. Com isso, no caso estudado, o HDL acabou funcionando como um propagante de chama. Segundo Zhao et al. (2005), o agente de reforço tem dois efeitos opostos sobre os nanocompósitos um é o efeito de barreira e o outro é o efeito de catálise. Com isso, quando os nanocompósitos foram expostos à chama, os HDLs podem ter funcionado como catalisadores de reação de queima, acelerando a degradação da matriz polimérica. Os nanocompósitos produzidos neste trabalho possuem uma boa estabilidade térmica, no entanto, apresentam uma baixa resistência à combustão. Apesar de neste trabalho, os nanocompósitos se queimarem mais rapidamente que o PMMA, percebeu-se que durante sua queima não ocorreu o gotejamento do polímero e não houve a emissão de fumaça preta (fuligem). Estas são importantes propriedades em um material anti-chama, já que, a emissão de fumaça além de diminuir a visibilidade do local, dificultando a fuga, também leva a parada respiratória por sufocamento, devido à inalação da fumaça. Um material que não apresenta gotejamento durante a queima é também de grande vantagem, já que em um acidente, o gotejamento é um dos principais fatores responsáveis pelas queimaduras ocorridas. Apesar destes resultados, não foram realizadas análises para avaliar a toxicidade da fumaça emitida pelos nanocompósitos produzidos.

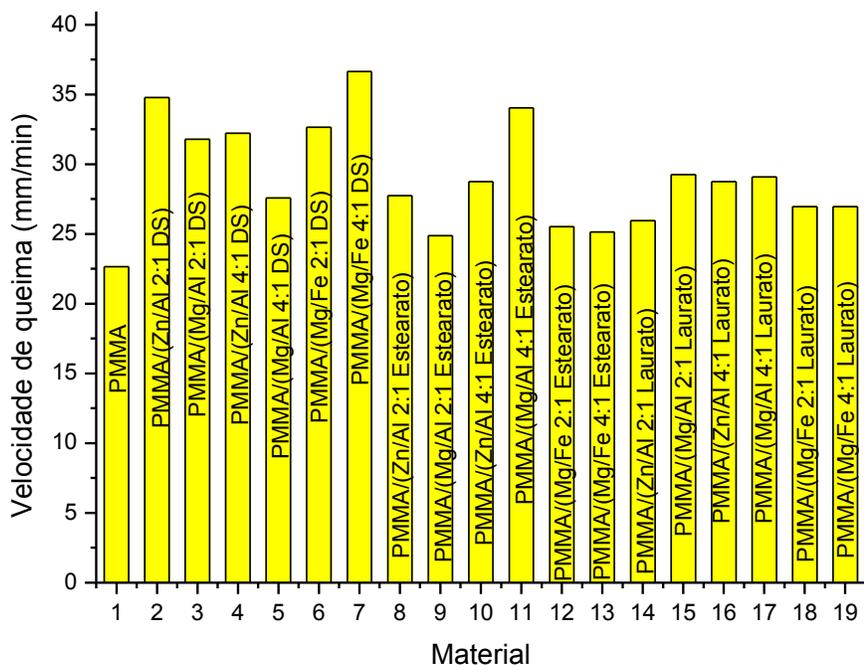


Figura 49: Velocidade de queima (mm/min) de nanocompósitos de polimetacrilato de metila e HDLs, considerando-se 1% em massa de carga.

Na figura 50 e na tabela 8 são mostrados os valores de microdureza do PMMA e dos nanocompósitos produzidos. Percebe-se pela figura 50 e pela tabela 8 que os nanocompósitos apresentaram-se mais macios que o PMMA. Uma explicação para este fato é que os valores de microdureza apresentaram uma grande dispersão. Isso pode ter ocorrido porque a massa aplicada ao indentador foi muito pequena, bem próxima ao limite mínimo do aparelho. Segundo Callister (2001) propriedades mecânicas medidas (bem como outras propriedades dos materiais) não são quantidades exatas e precisas e haverá sempre alguma dispersão nos dados medidos. Valores típicos das propriedades dos materiais são geralmente especificados em termos de médias, e as magnitudes de dispersão podem ser expressas como desvio padrão. Além disso, o microdurômetro, para a carga testada (0,1 Kg) apresenta uma variação na medição de +/- 5,3%, uma variação bastante alta.

Uma outra explicação para o decréscimo da microdureza pode ser devido a uma redução da massa molar do PMMA nos nanocompósitos. Wang et al. (2005) estudaram nanocompósitos de PMMA e observaram que estes alcançaram conversões menores que

100% e que suas massas molares diminuíram em relação aos valores obtidos para o PMMA. Com isso, o reforço gerado pelo HDL pode não ter sido suficiente para superar o decréscimo da microdureza devido à menor massa molar do nanocompósito. Uma outra observação é que na análise de microdureza é feita a penetração em uma área muito pequena da amostra. Como a concentração de HDL é muito pequena, pode ser difícil ter atingido uma área em que o HDL esteja reforçando a amostra.

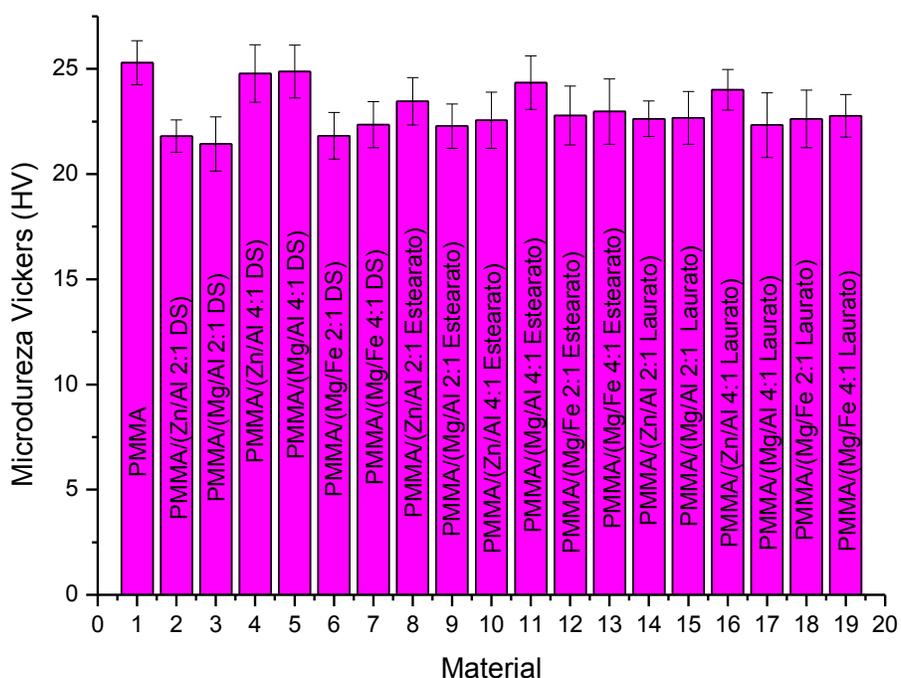


Figura 50: Microdureza Vickers (HV) para o PMMA e para os nanocompósitos produzidos

Tabela 8: Valores médios de microdureza e seus desvios padrão para o PMMA e para os nanocompósitos produzidos.

AMOSTRA	MICRODUREZA VICKERS (HV)	DESVIO PADRÃO (HV)
PMMA	25,36	+/- 1,045
PMMA/(Zn/Al 2:1 DS)	21,85	+/- 0,77
PMMA/(Mg/Al 2:1 DS)	21,41	+/- 1,29
PMMA/(Zn/Al 4:1 DS)	24,72	+/- 1,37
PMMA/ (Mg/Al 4:1 DS)	24,89	+/- 1,26
PMMA/(Mg/Fe 2:1 DS)	21,72	+/- 1,11
PMMA/(Mg/Fe 4:1 DS)	22,40	+/- 1,1
PMMA/(Zn/Al 2:1 Estearato)	23,57	+/- 1,13
PMMA/(Mg/Al 2:1 Estearato)	22,18	+/- 1,06
PMMA/(Zn/Al 4:1 Estearato)	22,73	+/- 1,34
PMMA/(Mg/Al 4:1 Estearato)	24,42	+/- 1,27
PMMA/(Mg/Fe 2:1 Estearato)	22,67	+/- 1,40
PMMA/(Mg/Fe 4:1 Estearato)	22,87	+/- 1,55
PMMA/(Zn/Al 2:1 Laurato)	22,67	+/- 0,85
PMMA/(Mg/Al 2:1 Laurato)	22,71	+/- 1,25
PMMA/(Zn/Al 4:1 Laurato)	23,99	+/- 0,962
PMMA/(Mg/Al 4:1 Laurato)	22,44	+/- 1,54
PMMA/(Mg/Fe 2:1 Laurato)	22,74	+/- 1,37
PMMA/(Mg/Fe 4:1 Laurato)	23,00	+/- 1,01

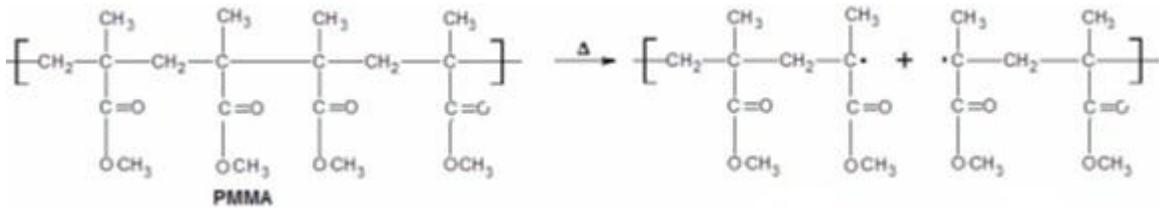
Foram realizadas análises em DSC, com fluxo de oxigênio, visando obter os estágios de degradação do PMMA e dos nanocompósitos poliméricos produzidos.

O PMMA começa a se degradar pela iniciação de cisões de ligações cabeça-cabeça ao redor de 160°C. Foi também reportado que para o oligômero de PMMA a degradação cabeça-cabeça pode se iniciar ao redor de 195°C. Entretanto, a primeira perda de massa pode ser devido ao resíduo de solvente e/ou monômero metacrilato de metila no polímero (Liu et al., 2005). A segunda perda de massa corresponde às cisões de grupos insaturados terminais e a terceira corresponde à decomposição das cadeias principais. Na figura 51 são mostradas estas reações.

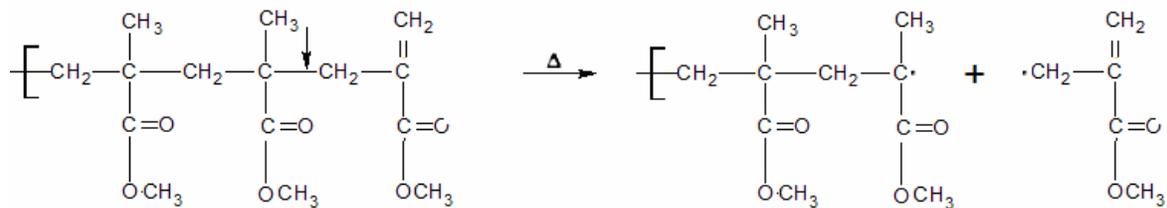
Neste trabalho, percebeu-se que a adição de hidróxidos duplos lamelares na matriz de PMMA não alterou seu mecanismo de degradação térmica. Liu et al. (2005) também observaram que incorporação de partículas de nanosílica no PMMA não mudou os mecanismos de degradação do polímero. Na tabela 9 são mostradas as temperaturas dos

passos de degradação térmica do PMMA e dos nanocompósitos produzidos, em atmosfera de oxigênio.

Cisão de Ligações cabeça-cabeça



Cisão de grupos insaturados terminais



Decomposição das cadeias principais

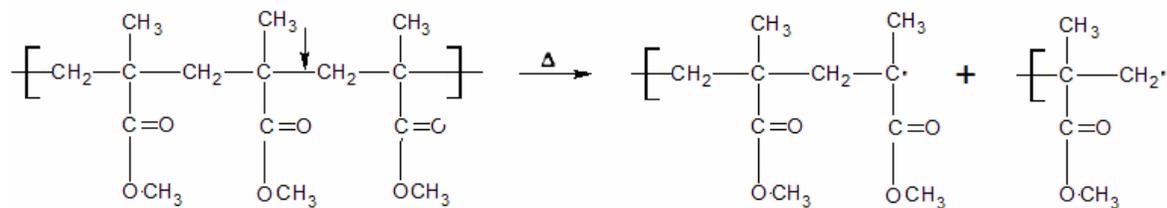


Figura 51: Etapas de degradação do PMMA.

Fonte: António, (2007).

Tabela 9: Temperaturas dos passos de degradação térmica do PMMA e dos nanocompósitos obtidos

AMOSTRA	TEMPERATURAS DE DEGRADAÇÃO		
	Ligação cabeça-cabeça	Grupos insaturados terminais	Cadeias principais
PMMA	166/202	310	392
PMMA/(Zn/Al 2:1 DS)	169/203	314	394
PMMA/(Mg/Al 2:1 DS)	199	312	390
PMMA/(Zn/Al 4:1 DS)	196	311	379
PMMA/(Mg/Al 4:1 DS)	197	309	382
PMMA/(Zn/Al 2:1 Estearato)	197	304	390
PMMA/(Mg/Al 2:1 Estearato)	191	303	391
PMMA/(Zn/Al 4:1 Estearato)	196	303	389
PMMA/(Mg/Al 4:1 Estearato)	172/203	307	387
PMMA/(Zn/Al 2:1 Laurato)	153/201	306	401
PMMA/(Mg/Al 2:1 Laurato)	196	308	398
PMMA/(Zn/Al 4:1 Laurato)	171/200	308	384
PMMA/(Mg/Al 4:1 Laurato)	172/198	304	384
PMMA/(Mg/Fe 2:1 DS)	193	306	381
PMMA/(Mg/Fe 4:1 DS)	164/197	307	384
PMMA/(Mg/Fe 2:1 Estearato)	170/198	308	398
PMMA/(Mg/Fe 4:1 Estearato)	198	307	383
PMMA/(Mg/Fe 2:1 Laurato)	168/202	307	395
PMMA/(Mg/Fe 4:1 Laurato)	198	306	385

Na tabela 10 são mostrados os valores de Tg (obtidos por DMA) e Tf (obtidos por DSC). Percebe-se pela tabela 10, que os valores de temperatura de transição vítrea

aumentam para a maioria dos nanocompósitos, sendo que um aumento de 18°C ocorreu para o nanocompósito PMMA/(Zn/Al 4:1 DS). Segundo Wang et al. (2006) a mais alta Tg nos nanocompósitos de PMMA/HDLs pode ser atribuída à completa dispersão do HDL na matriz de PMMA e à forte ligação química entre as lamelas de HDL e as cadeias de PMMA. Com isso, há uma restrição do movimento das cadeias de PMMA.

Em relação à temperatura de fusão, percebe-se que as temperaturas encontradas para os nanocompósitos foram bastante parecidas com as do PMMA.

Tabela 10: Valores de temperatura de transição vítrea e temperatura de fusão para o PMMA e para os nanocompósitos obtidos

Amostra	Tg (°C)	Tf (°C)
PMMA	112	155
PMMA/(Zn/Al 2:1 DS)	126	157
PMMA/(Mg/Al 2:1 DS)	111	150
PMMA/(Zn/Al 4:1 DS)	130	161
PMMA/ (Mg/Al 4:1 DS)	117	158
PMMA/(Zn/Al 2:1 Estearato)	115	164
PMMA/(Mg/Al 2:1 Estearato)	114	167
PMMA/(Zn/Al 4:1 Estearato)	105	167
PMMA/(Mg/Al 4:1 Estearato)	122	159
PMMA/(Zn/Al 2:1 Laurato)	114	156
PMMA/(Mg/Al 2:1 Laurato)	125	163
PMMA/(Zn/Al 4:1 Laurato)	104	156
PMMA/(Mg/Al 4:1 Laurato)	126	166
PMMA/(Mg/Fe 2:1 DS)	114	155
PMMA/(Mg/Fe 4:1 DS)	115	155
PMMA/(Mg/Fe 2:1 Estearato)	110	156
PMMA/(Mg/Fe 4:1 Estearato)	129	164
PMMA/(Mg/Fe 2:1 Laurato)	124	159
PMMA/(Mg/Fe 4:1 Laurato)	124	158

Depois de analisados todos os dados, foram selecionadas os seis HDLs que realçaram as propriedades do PMMA. Procurou-se, nesta escolha, englobar todos os pares de cátions estudados, as razões entre os cátions e os ânions intercaladores. Os seis HDLs escolhidos foram: Zn/Al 4:1 HDL(DS), Mg/Al 2:1 HDL(DS), Zn/Al 2:1 HDL(Estearato), Mg/Fe 4:1 HDL(Estearato), Zn/Al 2:1 HDL(Laurato) e Mg/Fe 4:1 HDL(Laurato). Os

HDLs Zn/Al 2:1 estearato e Zn/Al 2:1 laurato foram escolhidos por proporcionarem uma melhora na estabilidade térmica do PMMA, os HDLs Zn/Al 4:1 DS, Mg/Fe 4:1 estearato e Mg/Fe 4:1 laurato realçaram as propriedades mecânicas do PMMA. O HDL Mg/Al 2:1 DS foi escolhido com o objetivo de avaliar se um HDL com esta combinação de cátions seria capaz de realçar as propriedades do PMMA quando em maiores concentrações mássicas.

Com o objetivo de avaliar como a concentração de HDL afeta as propriedades anteriormente avaliadas, foram sintetizados nanocompósitos poliméricos contendo estes 6 HDLs escolhidos, em duas diferentes concentrações (3% e 5%).

6.1.5 Considerações sobre os resultados obtidos, considerando-se nanocompósitos com 1% em massa de HDLs

Não foram encontrados em literatura aberta nanocompósitos compostos por PMMA/HDLs intercalados por estearato obtidos por polimerização in situ. A polimerização foi realizada em ampolas e a fração mássica de HDL foi fixada em 1%. Foi possível produzir nanocompósitos bastante transparentes como o composto por PMMA/Zn/Al 2:1 estearato que apresentou uma transmitância de aproximadamente 80% para partículas com cerca de 1 mm de diâmetro. Os nanocompósitos compostos por HDLs contendo em sua composição íons ferro apresentaram uma coloração bastante uniforme, sem a adição de pigmentos ou corantes. As propriedades mecânicas e térmicas de alguns nanocompósitos foram melhores do que as encontradas para o PMMA. A temperatura de decomposição da maioria dos nanocompósitos compostos por HDL/estearato e alguns compostos por HDL/laurato foi mais do que 80°C mais alta do que a encontrada para o PMMA puro. Os nanocompósitos PMMA/(Mg/Fe 4:1 laurato) e PMMA/(Mg/Fe 4:1 estearato) apresentaram módulos elásticos muito maiores que os encontrados para o PMMA puro até aproximadamente 125°C, quando a temperatura de transição vítrea dos materiais foi alcançada. A partir destes resultados de análise dinâmico-mecânica pode-se concluir que alguns nanocompósitos compostos por HDL/PMMA podem ser utilizados em temperaturas mais altas do que aquelas em que o PMMA usualmente é empregado, mantendo os valores de módulo elástico.

6.2 Nanocompósitos contendo maiores concentrações de HDLs

Nesta seção os seis HDLs selecionados anteriormente foram usados na síntese de nanocompósitos poliméricos contendo maiores concentrações de reforço (3% e 5%), com o objetivo de avaliar como as propriedades estudadas anteriormente foram afetadas.

6.2.1 Propriedades dos nanocompósitos com maiores concentrações de HDLs

Nas figuras 52 e 53 são mostrados os padrões de difração de raios X para os nanocompósitos contendo concentrações de HDLs de 3% e 5%, respectivamente. Na figura 52, pode-se observar que nos difratogramas de alguns nanocompósitos foram encontrados picos de difração referentes aos HDLs. Estes picos demonstram que, pelo menos, uma parte dos HDLs não se encontra esfoliada na matriz de PMMA, resultando em uma estrutura bem ordenada, característica de uma estrutura intercalada. Em nanocompósitos intercalados, a estrutura dos cristais é preservada, o que permite que o espaçamento basal seja determinado. A intercalação das cadeias de polímeros geralmente aumenta o espaçamento basal, em comparação com o espaçamento basal do agente reforço usado (Alexandre e Dubois, 2000). Na figura 52 podem ser identificados picos de difração para as amostras (a) PMMA/(Zn/Al 2:1 laurato) e (f) PMMA/(Zn/Al 4:1 DS). Para a amostra 52 (a) o pico aparece a $2,64^\circ$, indicando um espaçamento basal de $33,43 \text{ \AA}$, mais alto que o encontrado para o HDL composto por Zn/Al 2:1 laurato ($29,03 \text{ \AA}$). Para a amostra 52 (f) o pico aparece a $2,9^\circ$, resultando em um espaçamento basal de $30,44 \text{ \AA}$, também tendo um espaço basal mais alto que o encontrado para o HDL composto por Zn/Al 4:1 DS ($26,27 \text{ \AA}$). Na figura 53 também foram identificados picos de difração referentes a HDLs nos difratogramas de alguns nanocompósitos. O nanocompósito PMMA/(Zn/Al 2:1 laurato) (figura 53 a) apresentou um pico a $2,56^\circ$ que corresponde a um espaçamento basal de $34,48 \text{ \AA}$. O nanocompósito PMMA/(Zn/Al 2:1 estearato) apresentou um pico a $1,86^\circ$, indicando um espaçamento interplanar de $47,46 \text{ \AA}$, que é um pouco maior que o espaçamento basal encontrado para o HDL Zn/Al 2:1 estearato. Para a amostra PMMA/(Mg/Al 2:1 DS) o pico apareceu a $2,94^\circ$, que corresponde a um espaçamento basal de $30,02 \text{ \AA}$, neste caso também o nanocompósito apresentou um espaçamento basal maior que o do HDL Mg/Al 2:1 DS

(26,12 Å). Somente foram citados os nanocompósitos para os quais foram observados picos de difração referentes aos HDLs.

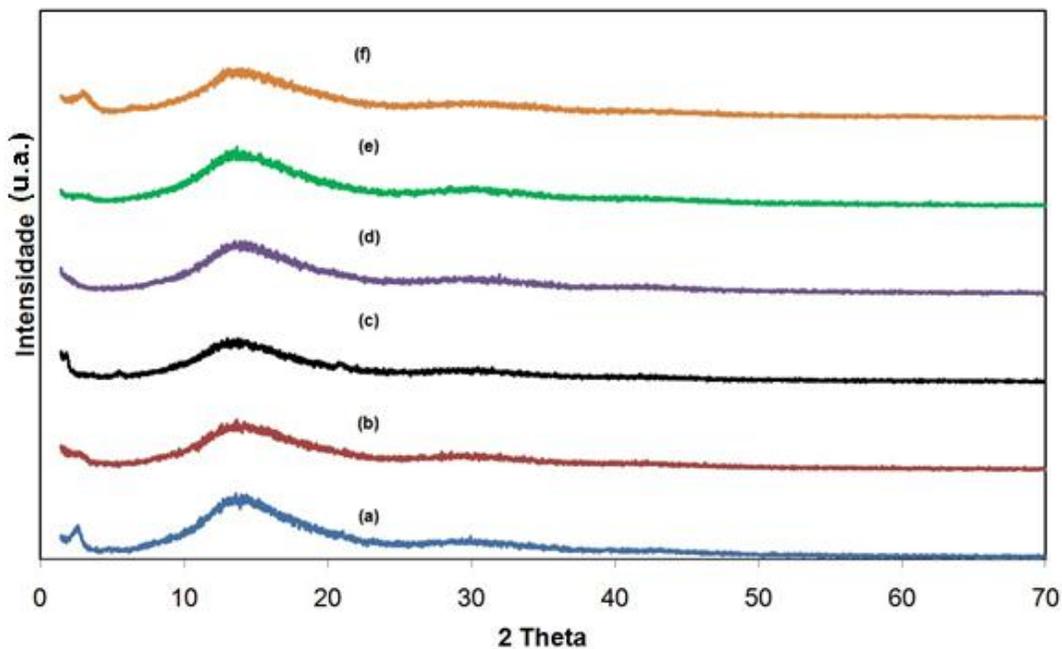


Figura 52: Padrões de difração de raios X para os nanocompósitos contendo 3% em massa de HDL. (a) PMMA/(Zn/Al 2:1 laurato), (b) PMMA/(Mg/Fe 4:1 laurato), (c) PMMA/(Zn/Al 2:1 estearato), (d) PMMA/(Mg/Fe 4:1 estearato), (e) PMMA/(Mg/Al 2:1 DS), (f) PMMA/(Zn/Al 4:1 DS).

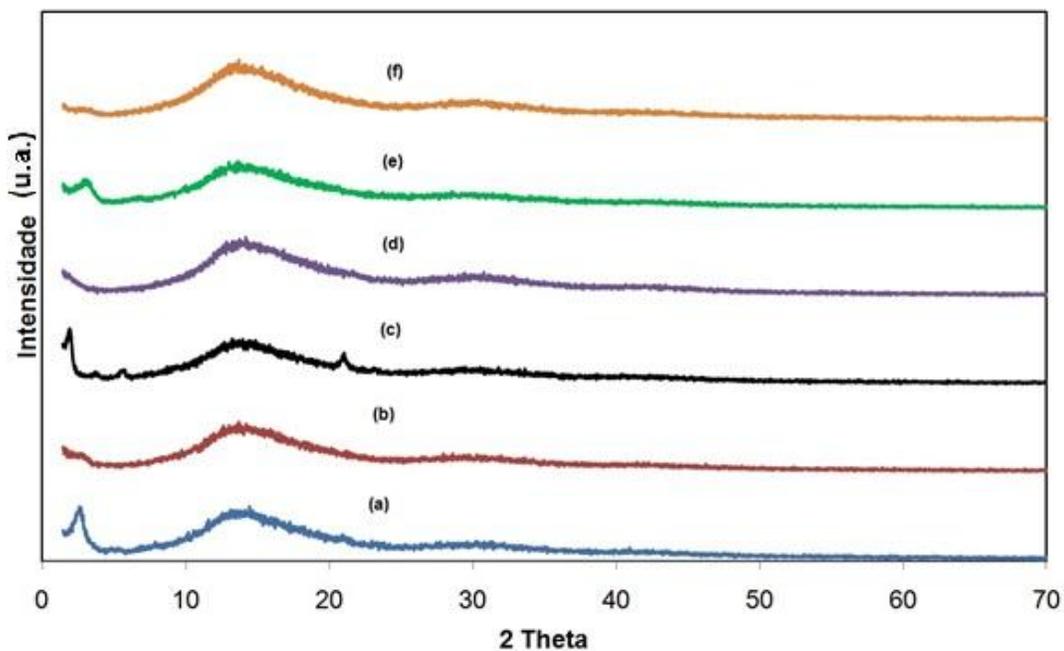


Figura 53: Padrões de difração de raios X para os nanocompósitos contendo 5% em massa de HDL. (a) PMMA/(Zn/Al 2:1 laurato), (b) PMMA/(Mg/Fe 4:1 laurato), (c) PMMA/(Zn/Al 2:1 estearato), (d) PMMA/(Mg/Fe 4:1 estearato), (e) PMMA/(Mg/Al 2:1 DS), (f) PMMA/(Zn/Al 4:1 DS).

Nas figuras 54 e 55 são mostrados os espectros de absorção de infravermelho para os nanocompósitos obtidos, os quais, contêm concentrações de HDLs iguais a 3% e 5%, respectivamente. Percebe-se, por meio dos gráficos, que novamente os espectros dos nanocompósitos são muito similares ao espectro obtido para o PMMA, apesar das mais altas concentrações de HDLs.

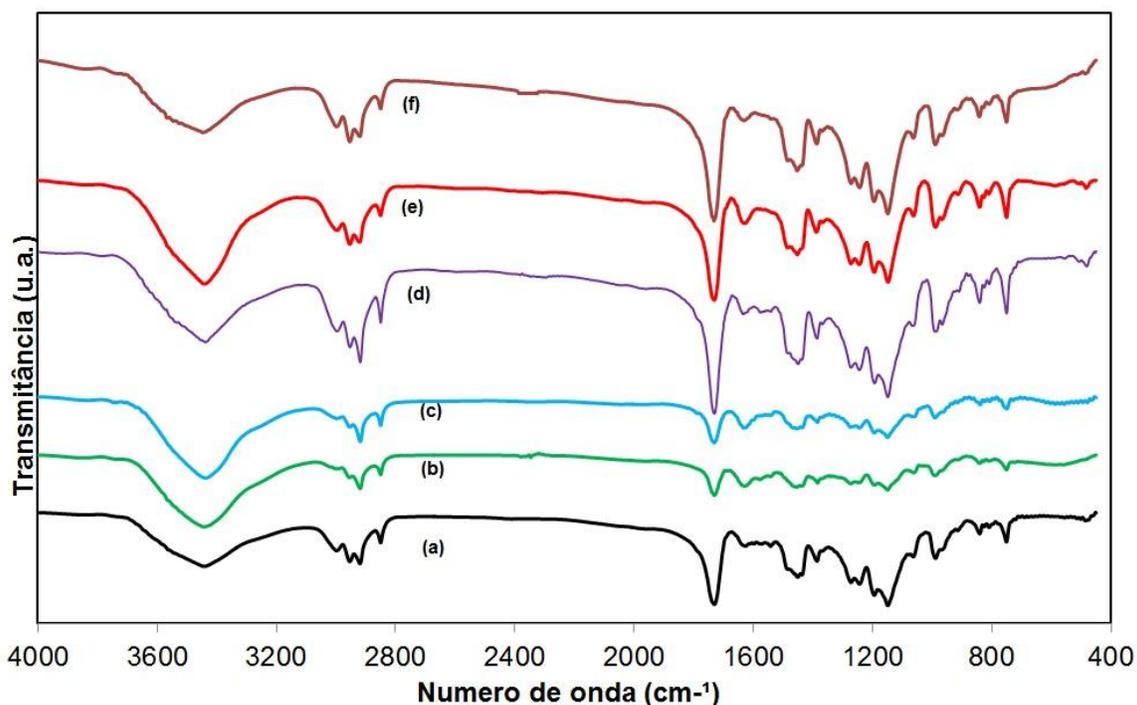


Figura 54: Espectros de FT-IR dos nanocompósitos contendo 3% em massa de HDL. (a) PMMA/(Zn/Al 2:1 laurato), (b) PMMA/(Mg/Fe 4:1 laurato), (c) PMMA/(Zn/Al 2:1 estearato), (d) PMMA/(Mg/Fe 4:1 estearato), (e) PMMA/(Mg/Al 2:1 DS), (f) PMMA/(Zn/Al 4:1 DS).

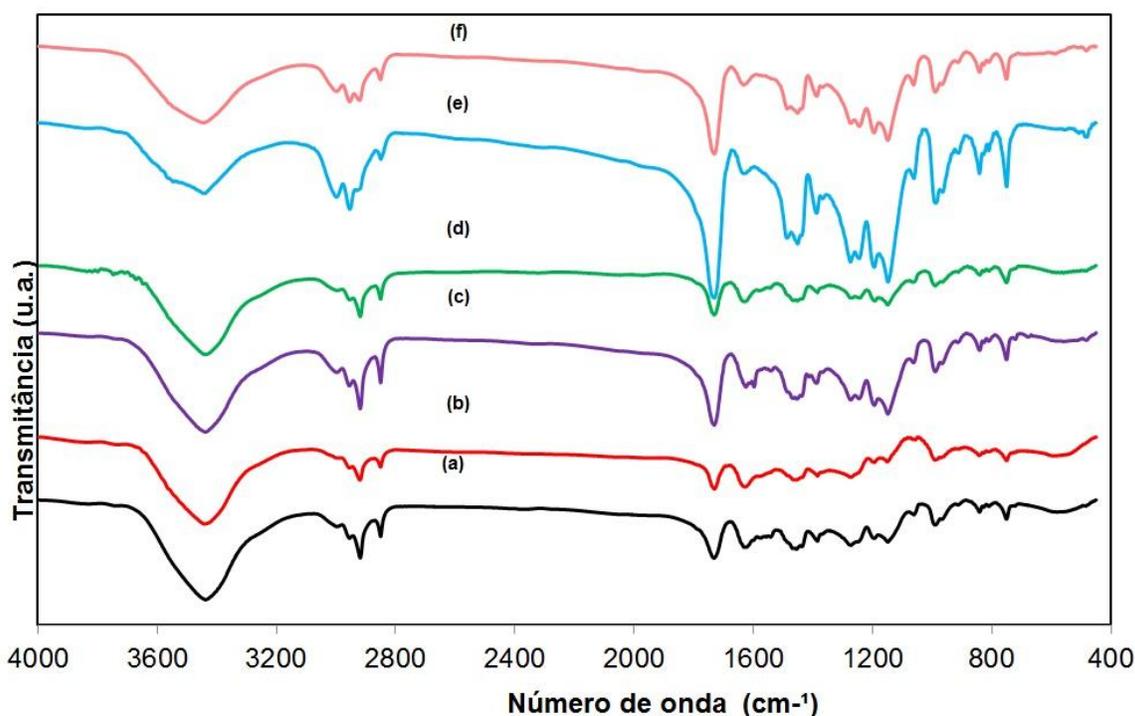


Figura 55: Espectros de FT-IR dos nanocompósitos contendo 5% em massa de HDL. (a) PMMA/(Zn/Al 2:1 laurato), (b) PMMA/(Mg/Fe 4:1 laurato), (c) PMMA/(Zn/Al 2:1 estearato), (d) PMMA/(Mg/Fe 4:1 estearato), (e) PMMA/(Mg/Al 2:1 DS), (f) PMMA/(Zn/Al 4:1 DS).

Nas figuras 56 e 57 são mostradas as curvas termogravimétricas para os nanocompósitos poliméricos contendo 3% e 5% em concentração mássica de HDL, respectivamente. A tabela 11 sumariza os principais resultados das figuras 56 e 57 assim como os resultados obtidos para nanocompósitos contendo 1% em massa de agente de reforço. Percebe-se, pela análise das figuras 56 e 57 e da tabela 11 que os nanocompósitos com 3% e 5% em massa de HDL, respectivamente, apresentaram resultados muito próximos e até um pouco piores do que aqueles encontrados quando a concentração de HDL empregada foi de 1% em massa de HDL. O nanocompósito contendo 3% em massa de Mg/Al 2:1 DS foi o que apresentou os piores resultados quando comparado com os resultados obtidos para o nanocompósito com este mesmo HDL e uma concentração menor (1% em massa). Os nanocompósitos contendo PMMA/(Zn/Al 2:1 laurato) com 3% e 5% em massa de HDL foram aqueles que apresentaram os melhores resultados quando comparados com os resultados obtidos para o nanocompósito com este mesmo HDL e uma concentração menor (1% em massa). Percebe-se, por meio dos resultados obtidos, que o

aumento da concentração de HDL não proporcionou a melhora esperada na estabilidade térmica dos nanocompósitos.

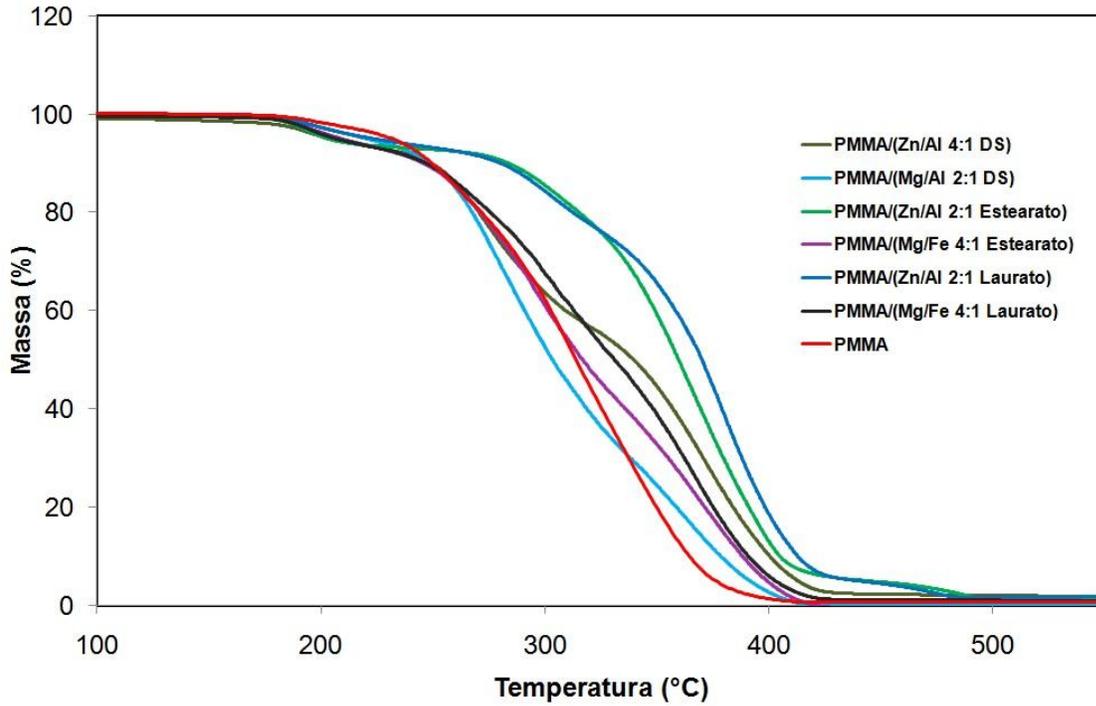


Figura 56: Curvas termogravimétricas para o PMMA e para os nanocompósitos com concentração mássica de HDL igual a 3%

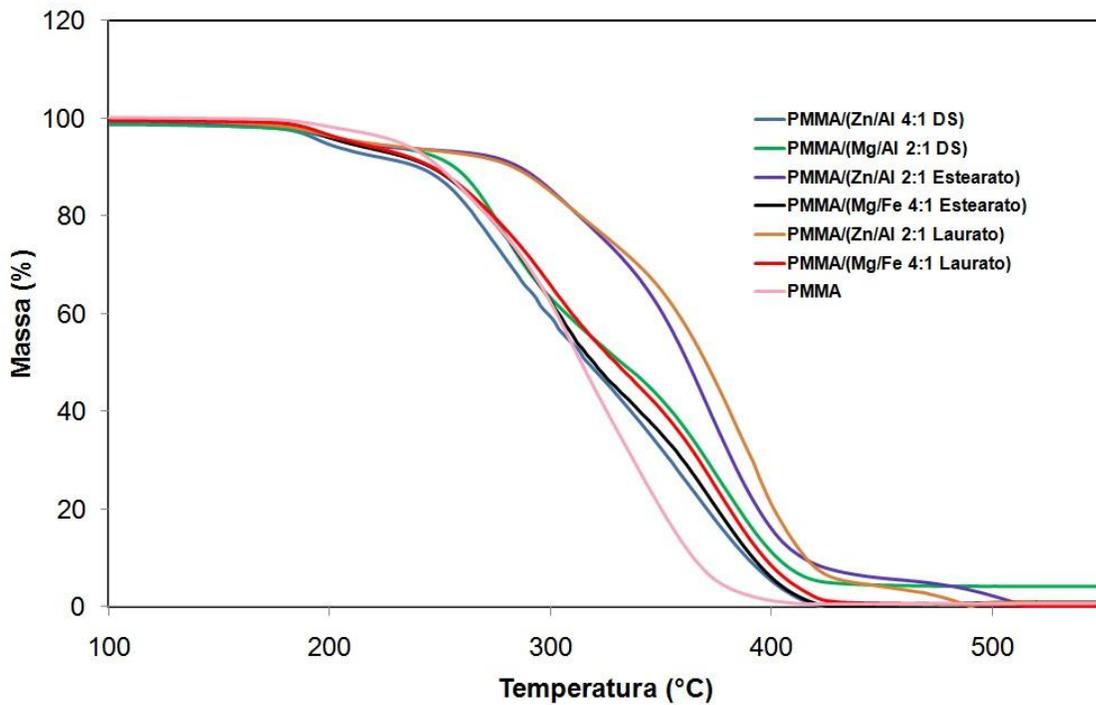


Figura 57: Curvas termogravimétricas para os nanocompósitos com concentração mássica de HDL igual a 5%

Tabela 11: Temperaturas de degradação para os nanocompósitos contendo 1, 3 e 5% em massa de HDL

Amostra	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T _d (°C)
PMMA	248	313	413
PMMA - 1% (Zn/Al 4:1 DS)	248	314	433
PMMA - 3% (Zn/Al 4:1 DS)	249	339	418
PMMA - 5% (Zn/Al 4:1 DS)	239	316	416
PMMA - 1% (Mg/Al 2:1 DS)	255	315	420
PMMA - 3% (Mg/Al 2:1 DS)	248	303	415
PMMA - 5% (Mg/Al 2:1 DS)	256	331	421
PMMA - 1% (Zn/Al 2:1 Estearato)	272	356	500
PMMA - 3% (Zn/Al 2:1 Estearato)	283	357	496
PMMA - 5% (Zn/Al 2:1 Estearato)	285	361	510
PMMA 1% (Mg/Fe 4:1 Estearato)	242	328	416
PMMA 3% (Mg/Fe 4:1 Estearato)	245	316	415
PMMA 5% (Mg/Fe 4:1 Estearato)	245	319	420
PMMA - 1% (Zn/Al 2:1 Laurato)	263	356	487
PMMA - 3% (Zn/Al 2:1 Laurato)	279	370	483
PMMA - 5% (Zn/Al 2:1 Laurato)	283	370	498
PMMA 1% (Mg/Fe 4:1 Laurato)	246	334	423
PMMA 3% (Mg/Fe 4:1 Laurato)	247	331	418
PMMA 5% (Mg/Fe 4:1 Laurato)	246	329	425

Nas figuras 58 e 59 são mostrados os gráficos de módulo elástico em função da temperatura para nanocompósitos contendo 3% e 5% em concentração mássica de HDL, respectivamente. A tabela 12 sumariza resultados de módulos elásticos das figuras 58 e 59 assim como os resultados obtidos para nanocompósitos contendo 1% em massa de agente de reforço, considerando uma temperatura de 50°C. Percebe-se, por meio das figuras e da tabela, que os nanocompósitos contendo maiores concentrações de HDLs apresentaram módulos elásticos menores do que os encontrados para o PMMA. Isto pode ter ocorrido,

pois com o aumento da concentração de HDL podem ocorrer aglomerados de partículas de HDLs na matriz de polímero o que pode ter resultado em uma menor área de contato entre estes dois componentes, além da possibilidade de que estes agregados possam agir como defeitos. A partir destes resultados pode-se concluir que a adição de certos HDLs em uma concentração muito baixa (fração mássica de 1% de HDL) pode melhorar as propriedades mecânicas do polímero estudado, no entanto, conforme a concentração de HDL é aumentada, a compatibilidade entre estes dois compostos é reduzida levando a uma diminuição no módulo elástico dos materiais estudados.

A figura 60 mostra que quase todos os nanocompósitos apresentaram temperaturas de transição vítrea maiores do que o PMMA. Isto pode ter ocorrido, pois com o aumento da concentração de HDL houve uma restrição da mobilidade das moléculas de polímero.

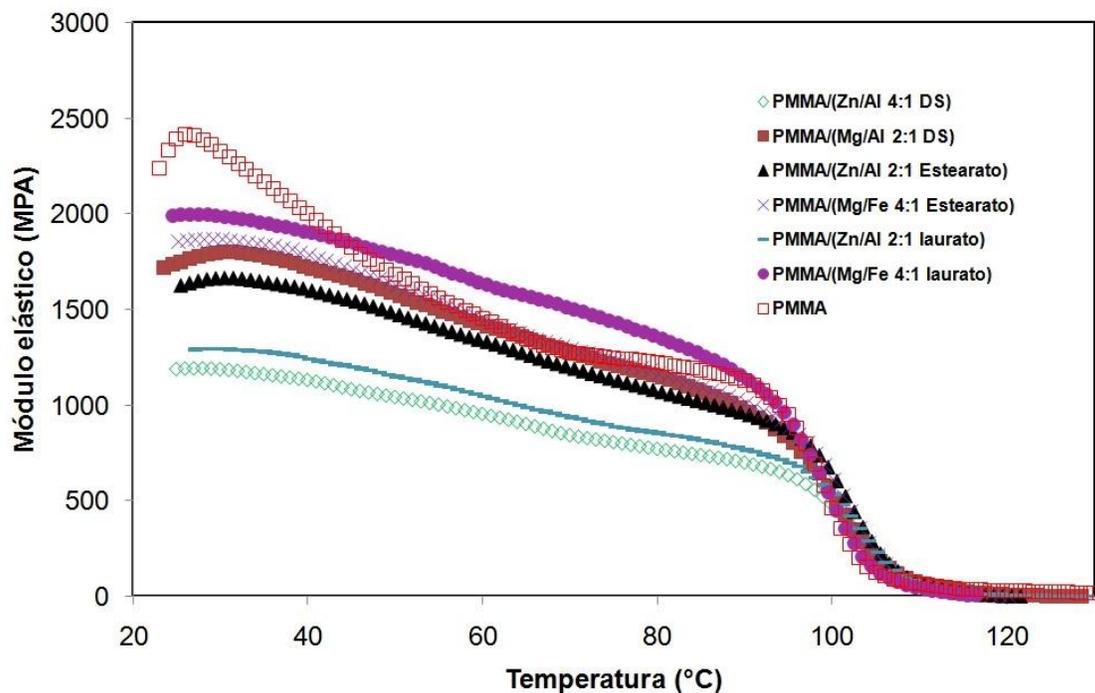


Figura 58: Módulo elástico em função da temperatura para o PMMA e para os nanocompósitos contendo 3% em massa de HDL.

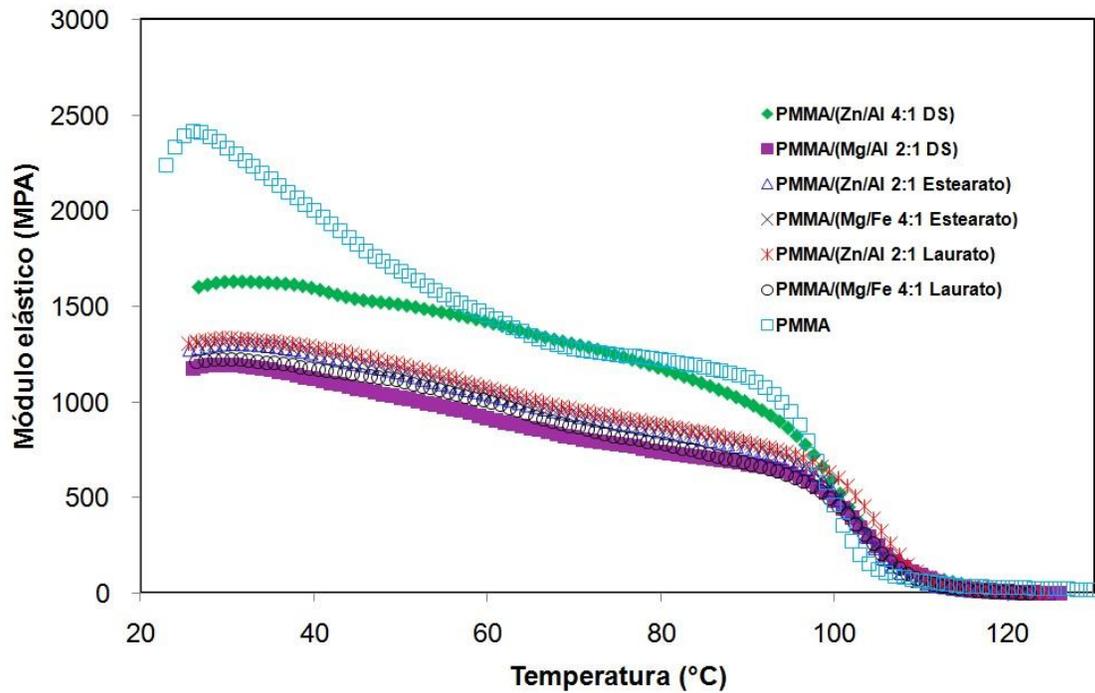


Figura 59: Módulo elástico em função da temperatura para o PMMA e para os nanocompósitos contendo 5% em massa de HDL.

Tabela 12: Módulos elásticos dos nanocompósitos contendo 1, 3 e 5% em massa de HDL, a 50°C

Amostras	Módulo elástico a 50°C (MPa)			
	0 %	1 %	3 %	5 %
PMMA	1682			
PMMA/(Zn/Al 4:1 DS)		3155	1039	1501
PMMA/(Mg/Al 2:1 DS)		2369	1568	1023
PMMA/(Zn/Al 2:1 Estearato)		2398	1484	1157
PMMA/(Mg/Fe 4:1 Estearato)		3005	1623	1168
PMMA/(Zn/Al 2:1 Laurato)		2260	1147	1190
PMMA/(Mg/Fe 4:1 Laurato)		3796	1791	1113

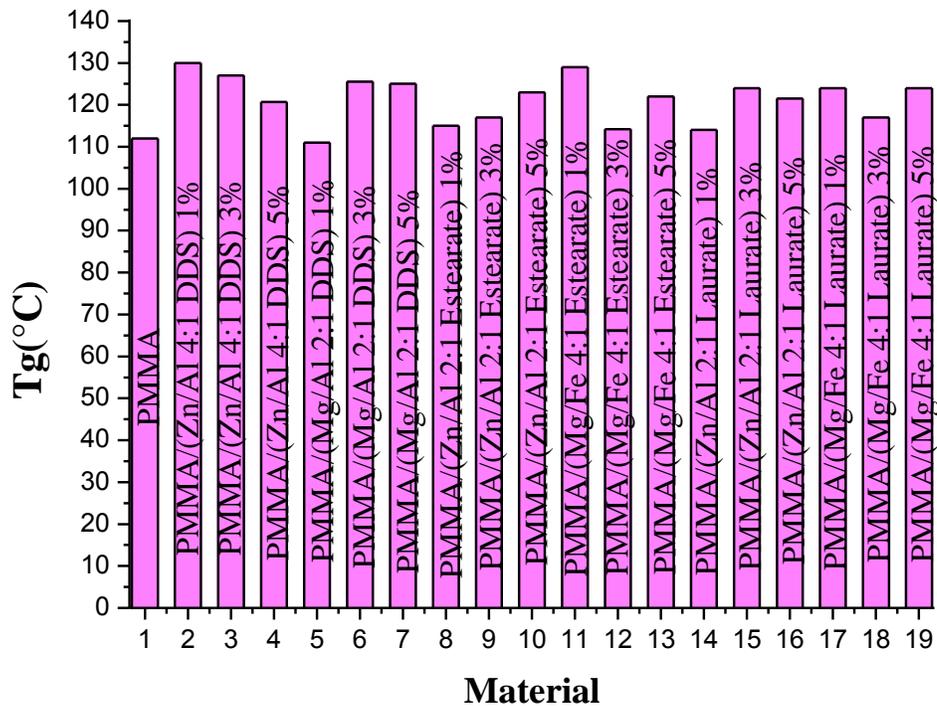


Figura 60: Valores de temperatura de transição vítrea para os nanocompósitos.

Na tabela 13 são mostrados os valores de temperatura de fusão dos nanocompósitos contendo diferentes concentrações de HDLs (obtidos por DSC). Percebe-se que a maioria dos nanocompósitos apresentou temperaturas de fusão que variaram pouco com o aumento da concentração de HDL, sendo que os nanocompósitos que apresentaram as maiores variações foram o PMMA/(Mg/Al 2:1 DS) e o PMMA/(Mg/Fe 4:1 laurato). Isto pode ter ocorrido devido a uma maior concentração de HDLs reduzir o espaço existente entre as cadeias poliméricas e, dessa forma, a mobilidade das cadeias, dificultando o derretimento destas amostras. Mais altas temperaturas de fusão podem representar uma maior dificuldade durante os processos de extrusão e injeção das amostras.

Tabela 13: Valores de temperatura de fusão para os nanocompósitos selecionados anteriormente, a diferentes concentrações de HDL.

Amostra	Concentração		
	1%	3%	5%
PMMA/(Mg/Al 2:1 DS)	150	162	167
PMMA/(Zn/Al 4:1 DS)	161	164	169
PMMA/(Zn/Al 2:1 Estearato)	164	167	168
PMMA/(Mg/Fe 4:1 Estearato)	164	161	162
PMMA/(Zn/Al 2:1 Laurato)	156	155	155
PMMA/(Mg/Fe 4:1 Laurato)	158	169	166

Na tabela 14 são mostradas as temperaturas dos passos de degradação térmica dos nanocompósitos com maiores concentrações. Através da comparação da tabela 14 com a tabela 9 percebe-se que, para a grande maioria dos nanocompósitos, os resultados foram bastante parecidos. Percebe-se que alguns nanocompósitos apresentaram picos de degradação em temperaturas perto de 250°C e 260°C que também podem corresponder à degradação de grupos insaturados terminais do PMMA. De acordo com Wang et al. (2006), os dois principais passos de degradação do PMMA ocorrem entre 200-310 e 320-430°C.

Tabela 14: Temperaturas dos passos de degradação térmica do PMMA e dos nanocompósitos obtidos

AMOSTRA	TEMPERATURAS DE DEGRADAÇÃO		
	Ligação cabeça-cabeça	Grupos insaturados terminais	Cadeias principais
PMMA/(Zn/Al 4:1 DS) 3%	158/202	253/299	377
PMMA/(Zn/Al 4:1 DS) 5%	201	308	388
PMMA/(Mg/Al 2:1 DS) 3%	198	308	389
PMMA/(Mg/Al 2:1 DS) 5%		262/300	381
PMMA/(Zn/Al 2:1 Estearato) 3%	161/205	301	390
PMMA/(Zn/Al 2:1 Estearato) 5%	159/204	296	399
PMMA/(Mg/Fe 4:1 Estearato) 3%	202	254/299	396
PMMA/(Mg/Fe 4:1 Estearato) 5%	196	305	393
PMMA/(Zn/Al 2:1 Laurato) 3%	158	299	380
PMMA/(Zn/Al 2:1 Laurato) 5%	209	299	397
PMMA/(Mg/Fe 4:1 Laurato) 3%	206	252	393
PMMA/(Mg/Fe 4:1 Laurato) 5%	203	264	390

Nas figuras 61 e 62 são apresentados os calores específicos do PMMA e dos nanocompósitos contendo 3% e 5% de HDL, respectivamente. A tabela 15 sumariza resultados de calor específico das figuras 61 e 62 assim como os resultados obtidos para nanocompósitos contendo 1% em massa de agente de reforço, considerando uma temperatura de 50°C. Comparando-se estas figuras percebe-se que houve muito pouca variação de valores de calor específico conforme a concentração de HDL aumentou de 3% para 5%. Comparando-se estes dados com aqueles obtidos para os nanocompósitos com concentrações de HDLs de 1% (tabela 15) percebe-se que estes últimos apresentaram valores maiores de calor específico. Conforme dito anteriormente, os compostos que apresentam menores calores específicos necessitam de menos energia para que sua temperatura seja elevada. Com isso, como a maioria dos nanocompósitos apresenta temperaturas de fusão muito parecida, seria gasta uma menor quantidade de energia para injetar ou extrudar estes nanocompósitos com maiores concentrações de HDL.

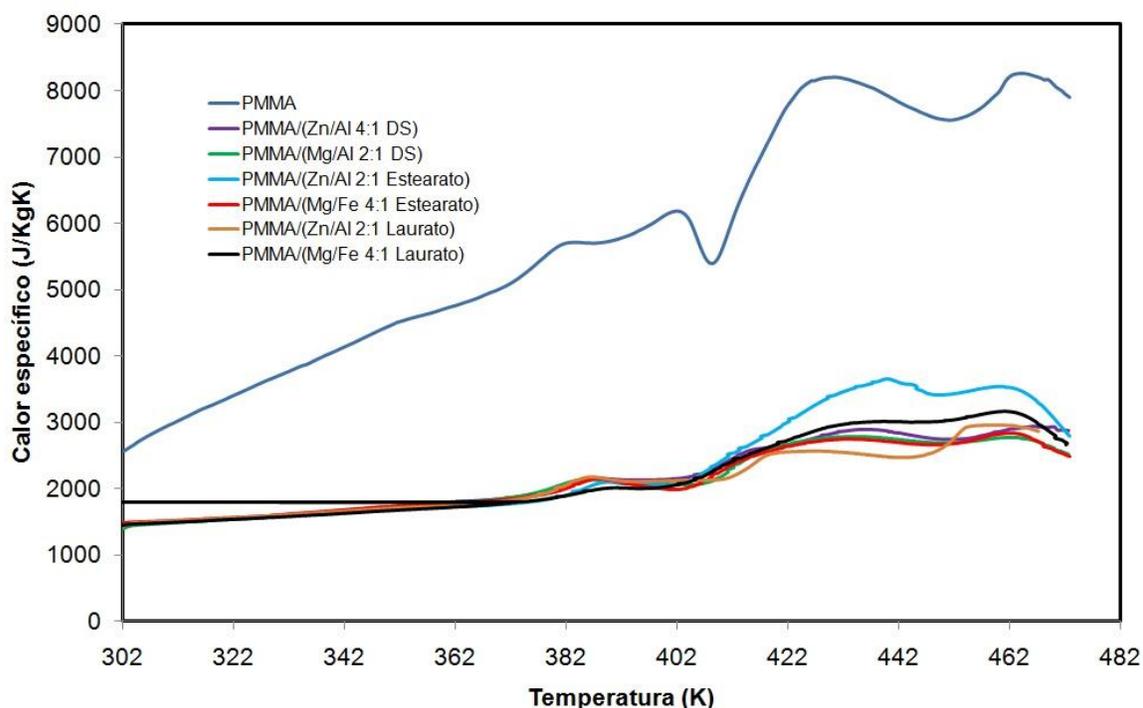


Figura 61: Calor específico em função da temperatura para o PMMA e para os nanocompósitos com 3% em massa de HDL.

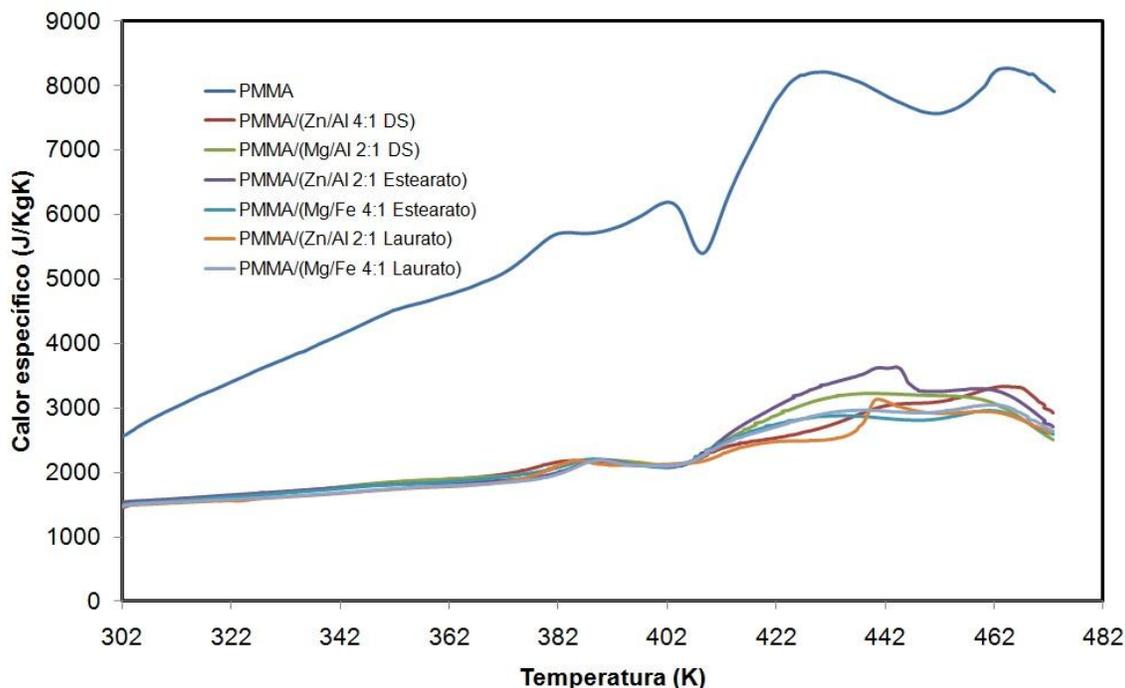


Figura 62: Calor específico em função da temperatura para o PMMA e para os nanocompósitos com 5% em massa de HDL.

Tabela 15: Calores específicos dos nanocompósitos contendo 1, 3 e 5% em massa de HDL, a 50°C

Amostras	Calor específico a 50°C (J/Kg K)			
	0 %	1 %	3 %	5 %
PMMA	3442			
PMMA/(Zn/Al 4:1 DS)		4050	1569	1635
PMMA/(Mg/Al 2:1 DS)		3482	1543	1625
PMMA/(Zn/Al 2:1 Estearato)		3018	1554	1655
PMMA/(Mg/Fe 4:1 Estearato)		2320	1562	1634
PMMA/(Zn/Al 2:1 Laurato)		3142	1567	1558
PMMA/(Mg/Fe 4:1 Laurato)		2305	1536	1589

Na tabela 16 é mostrada a velocidade de queima para o PMMA e para os nanocompósitos contendo 1, 3 e 5% em massa de HDL. Pode-se observar que, desta vez, alguns nanocompósitos apresentaram valores de velocidade de queima bem parecidos com os do PMMA. Para estes nanocompósitos o que pode ter ocorrido é que os efeitos de barreira e de catálise, proporcionados pelos HDLs, podem ter se anulado. Neste trabalho o

nanocompósito que apresentou os melhores resultados em estabilidade térmica e resistência à combustão foi aquele contendo Zn/Al 2:1 laurato na concentrações de HDL em massa de 3% e 5%.

Tabela 16: Velocidade de queima (mm/min) de nanocompósitos de polimetacrilato de metila e HDLs, considerando-se concentrações de HDL de 1, 3 e 5% em massa.

Amostras	Velocidade de queima (mm/min)			
	0%	1%	3%	5%
PMMA	22,65			
PMMA/(Zn/Al 4:1 DS)		32,21	31,57	33,33
PMMA/(Mg/Al 4:1 DS)		31,78	34,04	31,78
PMMA/(Zn/Al 2:1 Estearato)		27,74	25,66	28,23
PMMA/(Mg/Fe 4:1 Estearato)		25,13	31,16	29,62
PMMA/(Zn/Al 2:1 Laurato)		25,94	22,32	22,11
PMMA/(Mg/Fe 4:1 Laurato)		26,96	22,78	24

Na figura 63 são mostrados os valores de microdureza do PMMA e dos nanocompósitos produzidos, contendo 3 e 5% em massa de HDL. Na tabela 17 são mostrados valores de microdureza para nanocompósitos com 1, 3 e 5% em massa de HDL. Percebe-se por meio da figura 63 e da tabela 17 que os a maioria dos nanocompósitos contendo 3 e 5% em massa de agente de reforço apresentou valores de microdureza um pouco maiores do que os encontrados para o PMMA.

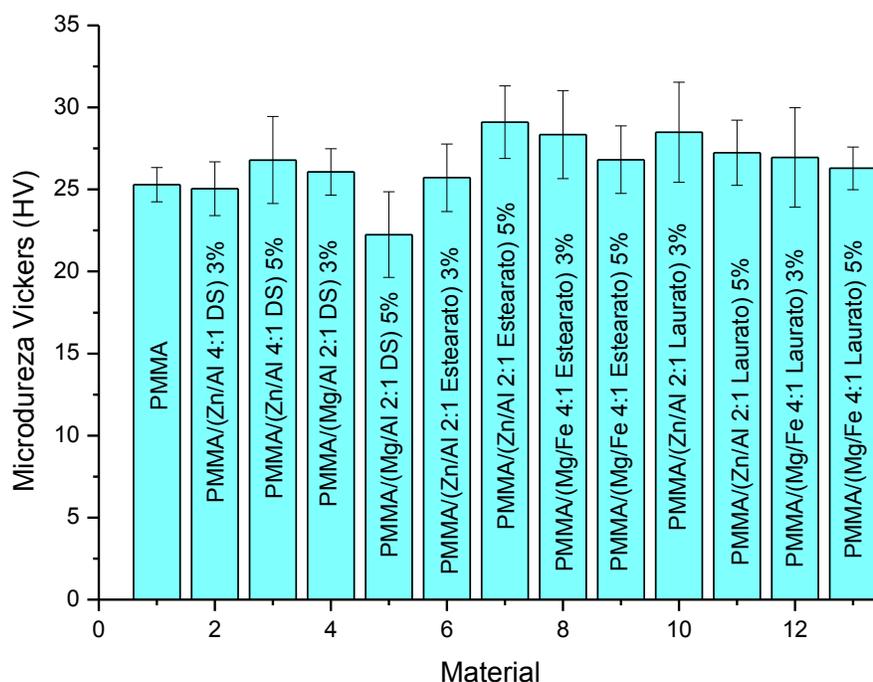


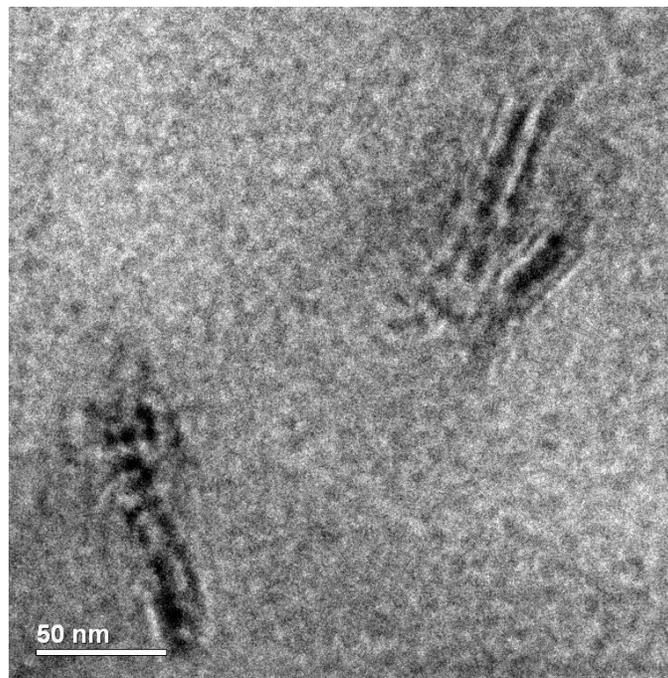
Figura 63: Microdureza Vickers (HV) para o PMMA e para os nanocompósitos produzidos

Tabela 17: Valores médios de microdureza para o PMMA e para os nanocompósitos produzidos.

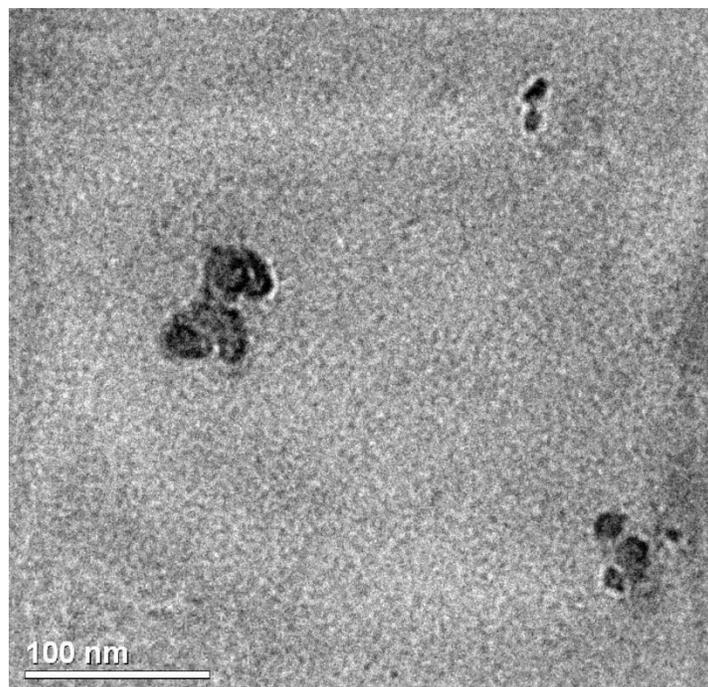
Amostras	Microdureza Vickers (HV)			
	0%	1%	3%	5%
PMMA	25,3			
PMMA/(Zn/Al 4:1 DS)		24,77	25,05	26,79
PMMA/(Mg/Al 2:1 DS)		21,43	26,07	25,25
PMMA/(Zn/Al 2:1 Estearato)		23,46	25,72	29,1
PMMA/(Mg/Fe 4:1 Estearato)		22,97	28,35	26,81
PMMA/(Zn/Al 2:1 Laurato)		22,63	28,48	27,24
PMMA/(Mg/Fe 4:1 Laurato)		22,77	26,95	26,29

Apesar da difração de raios X ser um método conveniente para determinar o espaçamento basal de HDLs e de nanocompósitos intercalados, pouco pode ser dito sobre a distribuição espacial das lamelas de HDL ou quaisquer não-homogeneidades estruturais em nanocompósitos. Por outro lado, a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) permite

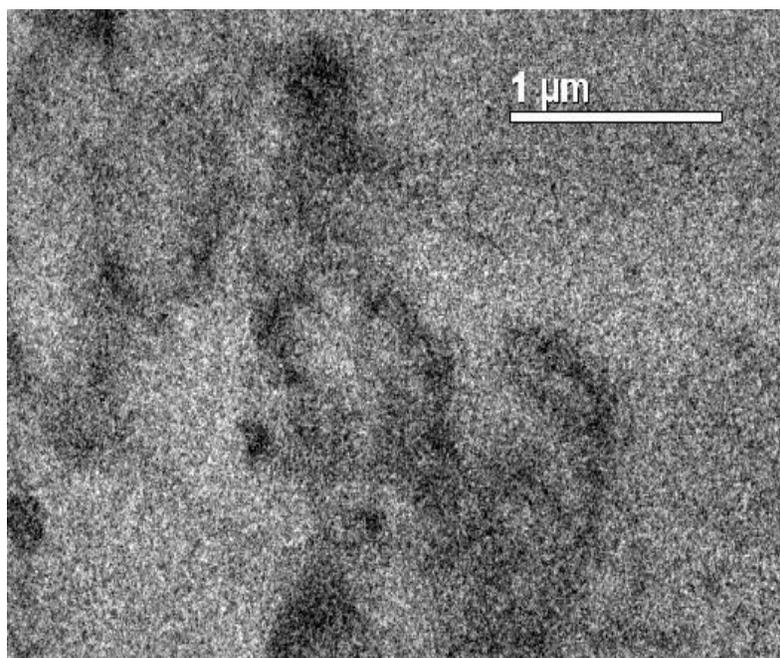
um entendimento qualitativo da estrutura, distribuição espacial das várias fases e visualizações de estruturas de defeitos através de um método direto visual (Ray e Okamoto, 2003). Com isso, a difração de raios X e a TEM funcionam com técnicas complementares para a caracterização de nanocompósitos. Nas figuras 64 (a, b, c) e 65 (a, b e c) as manchas mais escuras correspondem às lamelas de HDLs que estão perpendiculares às superfícies das amostras de nanocompósitos. As imagens 64 a, b e c correspondem à amostra do nanocompósito contendo PMMA e 5% em massa de Zn/Al 2:1 Laurato em altas magnificações (64 a e b) e baixa magnificação (64 c). As figuras 65 a, b e c correspondem à amostra PMMA/(Zn/Al 2:1 Estearato), com 5% em massa de HDL, com altas magnificações (65 a e b) e baixa magnificação (65 c). Percebe-se, por meio das figuras 64 a, b e c e 65 a, b e c que as lamelas de HDL não apresentam muito boa dispersão, formando alguns pequenos tactóides que são compostos por lamelas de HDLs que se encontram em paralelo. Com isso, a morfologia observada foi a de nanocompósitos intercalados para ambas as amostras. Esta análise confirmou o que já havia sido previsto por meio da técnica de difração de raios X. Vale lembrar que não são necessários processos de esfoliação para a obtenção de nanocompósitos, basta que os tactóides sejam de dimensões inferiores a 100 nm.



(a)

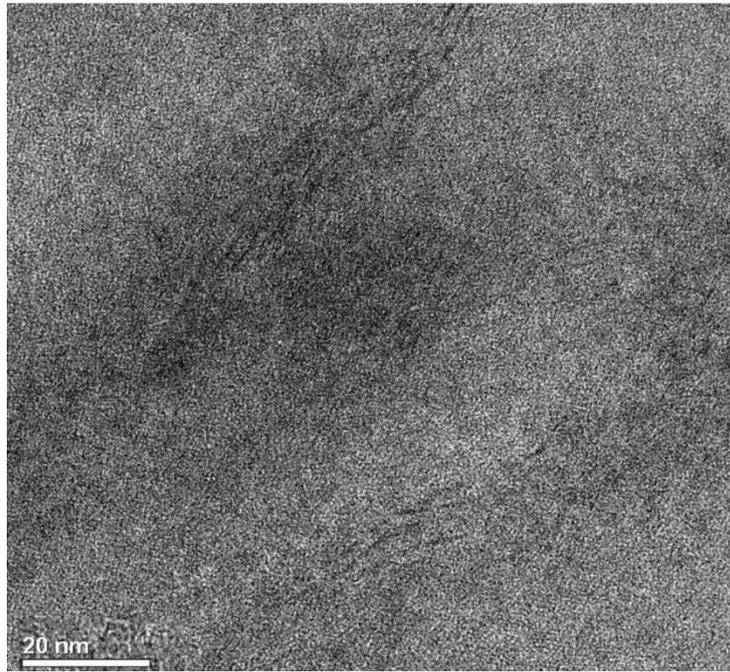


(b)

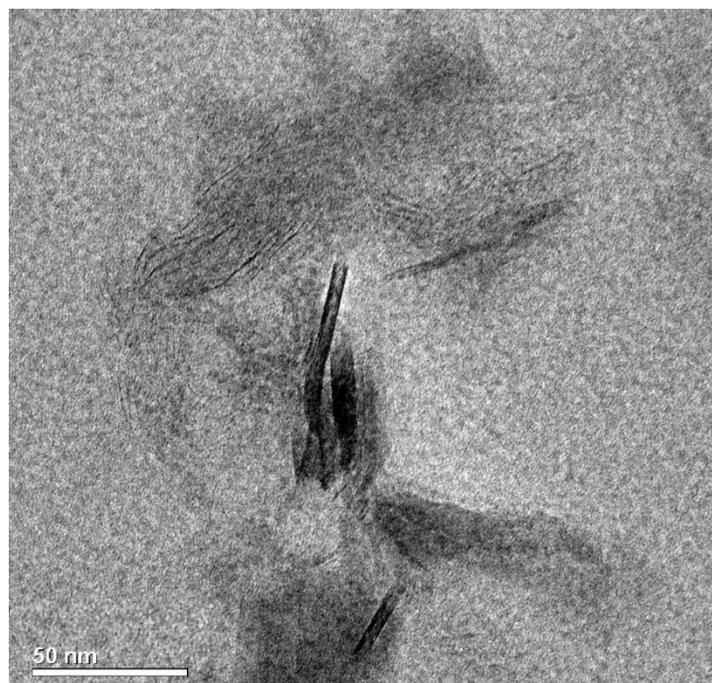


(c)

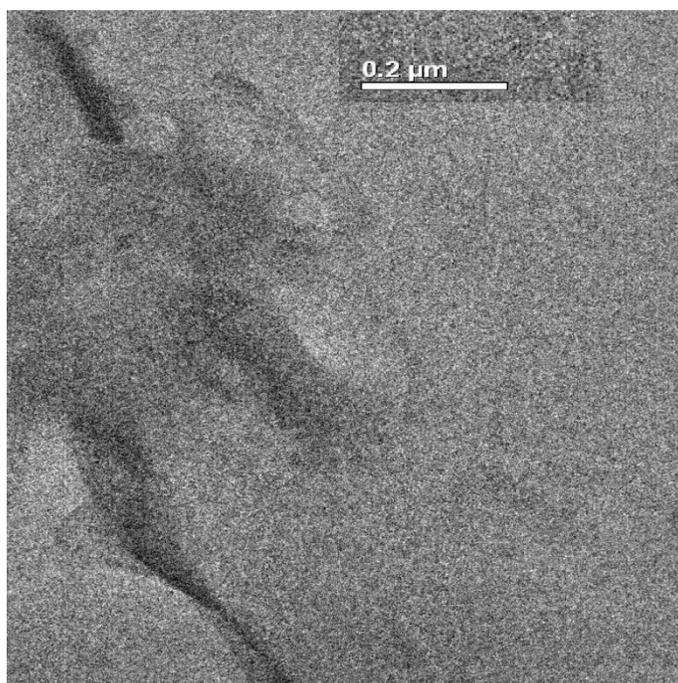
Figura 64: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra PMMA/Zn/Al 2:1 laurato com 5% em massa de HDL a alta magnificação (a) e (b) e baixa magnificação (c).



(a)



(b)



(c)

Figura 65: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra PMMA/Zn/Al 2:1 estearato com 5% em massa de HDL a alta magnificação (a) e (b) e baixa magnificação (c).

6.2.2 Considerações sobre os resultados obtidos para nanocompósitos com maiores concentrações de HDLs

Com o intuito de complementar os resultados obtidos anteriormente (sessão 6.1) foi realizado um estudo experimental visando avaliar como o aumento da concentração de HDL influencia nas propriedades mecânicas e térmicas dos nanocompósitos. Foram selecionados da sessão anterior (com base em melhores resultados obtidos) seis diferentes HDLs contendo diferentes pares de cátions divalentes-trivalentes, razões entre os cátions e ânions interlamelares. Com isso, foram sintetizados nanocompósitos com duas diferentes concentrações de HDLs (3% e 5% em massa).

Pela análise dos resultados percebeu-se que com o aumento da concentração de HDL, a maioria dos nanocompósitos apresentou maiores valores de microdureza, menores calores específicos e módulos elásticos, na faixa de temperatura estudada.

O módulo elástico foi a propriedade mecânica que mais variou, sendo que a imensa maioria dos nanocompósitos com maiores concentrações de agente de reforço

apresentou menores módulos elásticos que o obtido para o PMMA, diferente do ocorrido para os nanocompósitos com menor concentração de HDL (1% em massa) que apresentaram em sua imensa maioria resultados bem maiores que o obtido para o PMMA.

7. Conclusões

Neste trabalho foi realizada a polimerização in situ de metacrilato de metila e diferentes hidróxidos duplos lamelares, com diferentes densidades de carga. Inicialmente, foram sintetizados nanocompósitos contendo 1% em massa de HDLs.

Através de resultados de análises termogravimétricas demonstrou-se que alguns nanocompósitos poliméricos, com baixas concentrações de agentes de reforço (1% em massa), apresentaram temperatura de decomposição total mais alta que a do PMMA puro. PMMA puro apresentou uma temperatura de decomposição total de 413°C, já os nanocompósitos poliméricos reforçados por Mg/Al 2:1 estearato, Mg/Al 4:1 estearato, Zn/Al 2:1 estearato e Zn/Al 4:1 estearato apresentaram temperaturas de decomposição de 497°C, 500°C, 500°C e 496°C, respectivamente..

O nanocompósito reforçado por Mg/Fe 4:1 Laurato apresentou um módulo elástico 1,8 vezes maior que o encontrado para o PMMA, a 25°C. Este nanocompósito somente apresentou a 81°C o mesmo valor de módulo elástico encontrado para o PMMA na temperatura anteriormente citada.

Depois de analisados todos os dados, os seis HDLs que promoveram as maiores melhoras em propriedades mecânicas e térmicas do PMMA foram selecionados: Zn/Al 4:1 DS, Mg/Al 2:1 DS, Zn/Al 2:1 Estearato, Mg/Fe 4:1 Estearato, Zn/Al 2:1 Laurato e Mg/Fe 4:1 Laurato. Os nanocompósitos reforçados por Zn/Al 2:1 estearato e Zn/Al 2:1 laurato realçaram a estabilidade térmica do PMMA. Os nanocompósitos contendo Zn/Al 4:1 DS, Mg/Fe 4:1 laurato e Mg/Fe 4:1 estearato apresentaram significativo aumento no módulo elástico comparado ao obtido para o PMMA puro. O HDL Mg/Al 2:1 DS foi escolhido com o objetivo de verificar se, a maiores concentrações, um HDL contendo esta combinação de cátions poderia afetar as propriedades do PMMA.

Foram produzidos nanocompósitos contendo frações mássicas de HDLs de 3% e 5%. Percebeu-se que para todos estes nanocompósitos os valores de modulo elástico foram reduzidos, enquanto que os valores de temperatura de decomposição ficaram bem próximos dos obtidos para os nanocompósitos com menores frações mássicas de HDLs. Os nanocompósitos com maiores concentrações de HDLs apresentaram, na maior faixa de

temperatura estudada, calores específicos menores do que o encontrado para o PMMA. Com isso, para estes materiais seria necessária uma menor quantidade de energia em um processo de injeção ou extrusão destes nanocompósitos em relação a energia fornecida ao PMMA.

A maioria dos nanocompósitos com maiores concentrações de agente de reforço apresentou valores de microdureza maiores que os encontrados para o PMMA. O aumento desta propriedade é interessante já que o PMMA apresenta uma baixa resistência ao risco.

De acordo com este estudo, concluiu-se que é possível melhorar bastante algumas propriedades do PMMA apenas com a adição de pequenas concentrações de HDLs, materiais de fácil síntese, baseados em metais abundantes na natureza, baratos e de baixo impacto ambiental.

8. Sugestões para trabalhos futuros

Sugere-se para os futuros trabalhos:

- Tentar produzir os nanocompósitos poliméricos em uma maior escala, visando possibilitar a realização de uma maior variedade de ensaios mecânicos;
- Tentar produzir nanocompósitos poliméricos com variadas concentrações de agente de reforço;
- Tentar produzir nanocompósitos poliméricos contendo a mistura de dois diferentes HDLs, com o intuito de se tentar produzir nanocompósitos que possuam ambas as propriedades mecânicas e térmicas muito melhores que as obtidas para o polímero puro;
- Verificar se os HDLs estudados podem realçar as propriedades mecânicas e térmicas de outras matrizes poliméricas;
- Produzir outros HDLs;

9. Referências

Acharya, H., Srivastava, S., Bhowmick, A., “Synthesis of partially exfoliated EPDM/LDH nanocomposites by solution intercalation: Structural characterization and properties”, *Composites science and technology*, 67, 2807-2816, 2007.

Alexandre, M., Dubois, P., “Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials”, *Materials Science and Engineering*, 28, 1-63, 2000.

Amato, S., *Apostila: Tecnologia de processo de injeção*, 2001, SENAI.

António, N., “Estudos dos mecanismos de despolimerização térmica do poli(metacrilato de metilo)”, *Tese de mestrado*, Universidade Técnica de Lisboa, 2007.

Arizaga, G., Mangrich, A., Gardolinski, J., Wypych, F., “Chemical modification of zinc hydroxide nitrate and Zn-Al-layered double hydroxide with dicarboxylic acids”, *Journal of Colloid Interface and Science*, 320, 168-176, 2008.

Barbosa, R., Araújo, E., Melo, T., “Efeitos de sais quaternários de amônio e de argila organofílica na estabilidade térmica e na inflamabilidade de nanocompósitos de polietileno de alta densidade”, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 1, 50-57, 2006.

Berti, C., Fiorini, M., Sisti, L., “Synthesis of poly(butylene terephthalate) nanocomposites using anionic clays” *European Polymer Journal*, 45, 70-78, 2009.

Bocchini, S., Morlat-Therias, S., Gardette, J., Camino, G., “Influence of nanodispersed hidrotalcite on polypropylene photooxidation” *European Polymer Journal*, 44, 3473-3481, 2008.

Botan, R., Nogueira, T., Wypych, F., Lona, L., “Síntese e caracterização de nanocompósitos de poliestireno-hidróxido duplo lamelar via polimerização in situ”. *Polímeros*, 21, 1-5, 2011.

Botan, R., “Síntese e caracterização de nanocompósitos de poliestireno – hidróxido duplo lamelar via polimerização in situ”. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2010.

Botelho, K., “Síntese de argilas organofílicas e sua incorporação em polimerização in situ para a obtenção de nanocompósitos anti-chamas de poliestireno” Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

Bubniak, G., Schreiner, W., Mattoso, N., Wypych, F., “Preparation of a new nanocomposite of $Al_{0.33}Mg_{0.67}(OH)_2(C_{12}H_{25}SO_4)_{0.33}$ and poly(ethylene oxide)”. *Langmuir*, 16, 5967-5970, 2002.

Callister, W., “Fundamentals of materials science and engineering”, editora John Wiley & Sons, USA, 2001.

Canevarolo, S., “Técnicas de caracterização de polímeros”, editora Artliber, São Paulo, 2003.

Cassu, S., e Felisberti, M., “Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas”, *Química Nova*, 28, 255-263, 2005.

Castro, K., “ Imobilização de metaloporfirinas em hidróxidos duplos lamelares esfoliados e funcionalizados”, dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2009.

Chen, W., Feng, L., Qu, B., “In situ synthesis of poly(methyl methacrylate)/MgAl layered double hydroxide nanocomposite with high transparency and enhanced thermal properties”, Solid State Communications, 130, 259-263, 2004.

Chou, C., LaFleur, E., Lorah, D., Slone, R., Neglia, K., “Aqueous nanocomposite dispersions: processes, compositions, and uses thereof”, United States Patent, N° US 6,838,507 B2, 2005.

Colthup, N., Daly, L., Wiberley, S., “Introduction to infrared and raman spectroscopy”, Academic Press, New York, 1964.

Corobea, M., Uricanu, V., Donescu, D., Radovici, C., Serban, S., Garea, S., Iovu, H., “Poly(vinyl acetate)-clay hybrids prepared via emulsion polymerization, assisted by a nonionic surfactant”, Materials Chemistry and Physics, 103, 118-126, 2007.

Costache, M., Wang, D., Heidecker, M., Manias, E., Wilkie, C., “The thermal degradation of poly(methyl methacrylate) nanocomposites with montmorillonite, layered double hydroxides and carbon nanotubes”, Polymers for Advanced Technologies, 17, 272-280, 2006.

Crepaldi, E., Valim, J., “Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações”, Química Nova, 21(3), 300-311, 1998.

Ding, Y., Gui, Z., Zhu, J., Hu, Y., Wang, Z., “Esfoliated poly(methyl methacrylate)/ MgFe-layered double hydroxide nanocomposites with small inorganic loading and enhanced properties”, *Materials Research Bulletin*, 43, 3212-3220, 2008.

Fabri, F., “Polimerização de metacrilato de metila utilizando um complexo dicetimínico de samário (III) como catalisador” Dissertação de mestrado, Unicamp, 2006.

Forano, C., “Environmental remediation involving layered double hydroxide”. Editores: F. Wypych and K. Satyanarayana. *Clay surfaces: Fundamentals and applications*. 1º edição, Amsterdam: Elsevier Science/ Academic Press, 2004, v. 1, p. 425-458.

Fregolente, P., “Estudo da fotopolimerização de monômeros monofuncionais e multifuncionais para produção e recobrimento de lentes oftálmicas”, Dissertação de mestrado, Unicamp, 2006.

Gilman, J., Jackson, C., Morgan, A., Harris, R., Manias, E., Gianellis, E., Wuthenow, M., Hilton, D., Phillips, S., “Flammability properties of polymer-layered-silicate nanocomposites. Polypropylene and polystyrene nanocomposites”, *Chemistry of Materials*, 12, 1866-1873, 2000.

Groover, M., “Fundamentos de manufactura moderna: materiais, procesos y sistemas”, editora Prentice-Hall hispanoamericana S.A., 1997.

Grunlan, J., Grigorian, A., Hamilton, C., Mehrabi, A., “Effect of clay concentration on the oxygen permeability and optical properties of a modified poly(vinyl alcohol)”, *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 1102-1109, 2004.

Herrero, M., Labajos, F., Rives, V., “Size control and optimisation of intercalated layered double hydroxides”, *Applied Clay Science*, 42, 510-518, 2009.

Kawasumi, M., Kohzaki, M., Kojima, Y., Okada, A., Kamigaito, O., “Process for producing composite material”, United States Patent, N°4,810,734, 1989.

Leroux, F., Meddar, L., Mailhot, B., Morlat-Thérias, S., Gardette, J., “Characterization and photooxidative behaviour of nanocomposites formed with polystyrene and LDHs organo-modified by monomer surfactant”, *Polymer*, 46, 3571-3578, 2005.

Lima, J., “Comportamento de fases de soluções binárias e ternárias de poli(etileno-co-álcool vinílico), poli(metacrilato de metila) e dimetilformamida”, tese de doutorado, Unicamp, IQ, 2008.

Liu, P., Gong, K., Xias, P., Xiao, M., “Preparation and characterization of poly (vinyl acetate)-intercalated graphite oxide nanocomposite”, *Journal of Material Chemistry*, 10, 933-935, 2000.

Liu, Y., Hsu, C., Hsu, K., “Poly(methylmethacrylate)-silica nanocomposites films from surface-functionalized silica nanoparticles”, *Polymer*, 46, 1851-1856, 2005.

Magagula, B., Nhlapo, N., Focke, W., “ $Mn_2Al - LDH$ and $Co_2Al - LDH -$ stearate as photodegradants for LDPE film”, *Polymer Degradation and Stability*, 94, 947-954, 2009.

Marangoni, R., Taviot-Guého, C., Illaik, A., Wypich, F., Leroux, F., “Organic inorganic dye filler for polymer: Blue-coloured layered double hydroxides into polystyrene”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 326, 366-373, 2008.

Marangoni, R., “Materiais multifuncionais obtidos a partir da intercalação de corantes aniônicos em hidróxidos duplos e hidroxissais lamelares e dispersos em polímeros”, Tese de doutorado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

Manzi-Nshuti, C., Wang, D., Hossenlopp, J., Wilkie, C., “Aluminum-containing layered double hydroxides: the thermal, mechanical and fire properties of (nano)composites of poly(methyl methacrylate)”, *Journal of Materials Chemistry*, 18, 3091-3102, 2008.

Matusinovic, Z., Rogosic, M., Sipusic J., “Synthesis and characterization of poly(styrene-co-methyl methacrylate)/Layered double hydroxide nanocomposites via in situ polymerization”, *Polymer degradation and stability*, 94, 95-101, 2009.

McCaffrey, V., Harbron, E., Forbes, M., “Time-resolved EPR studies of main chain radicals from acrylic polymers. Effects of tacticity, solvent, and side group structure on chain stiffness”, *Journal of physical chemistry: Part B*, 99, 10686-10694, 2005.

Monteiro, S., Rodriguez, R., Lopes, F., Soares, B., “Efeito da incorporação de fibras de coco no comportamento dinâmico-mecânico de compósitos com matriz poliéster”, *Tecnologia em metalurgia e materiais*, 5, 111-115, 2008.

Nakanishi K., Solomon P. “Infrared absorption spectroscopy”, 2^o edition, San Francisco, Holden-Day, 1977.

Nhlapo, N., “Intercalation of fatty acids into layered double hydroxides”, Dissertação de mestrado, University of Pretoria, 2008.

Odian, G., "Principles of polymerization", 3^o edition, New York, John Wiley & Sons, 1991.

Pinnavaia, T., Beall, G., "Polymer-clay nanocomposites", John Wiley & Sons, Chichester, 2001.

Powell, C., Beall, G., "Physical properties of polymer/clay nanocomposites", Solid State & materials Science, 10, 73-80, 2006.

Ray, S., Okamoto, M., "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing", Progress in Polymer Science, 28, 1539-1641, 2003.

Reis, M., "Síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares preparados na presença de polímeros orgânicos ou com macromoléculas intercaladas", Tese de doutorado,

Ribeiro, C., "Intercalação de anion enalaprilato em hidróxido duplo lamelar recoberto com xiloglucana: estudos de liberação in vitro", Dissertação de mestrado, UFPR, Curitiba, 2008.

Rocha, R., "Estudo de propriedades físico-químicas de resinas odontológicas: grau de conversão, dureza e expansão térmica", Dissertação de mestrado, UNESP, 2006

Silverstein, R., Webster, F., "Identificação espectrométrica de compostos orgânicos", editora LTC – Livros técnicos e científicos editora S.A., sexta edição, Rio de Janeiro, 2000.

Smallman, R., Bishop, R., “Modern physical metallurgy and material engineering”. Sexta edição, 1999.

Tseng, C., Hsueh, H., Chen, C., “Effect of reactive layered double hydroxides on the thermal and mechanical properties of LDHs/epoxy nanocomposites”, *Composites Science and Technology*, 67, 2350-2362, 2007.

Vela, M., Blanco, S., Carbonell, J., “Ciencia y tecnologia de polímeros”, Editorial UPV, Valencia, 2006.

Volpini, J. E., “Utilização da fotocalorimetria diferencial (DPC) para a avaliação da estabilidade à luz ultravioleta de polipropileno isotático”, Tese de mestrado, UNICAMP, 2002.

Wang, G., Wang, C., Chen, C., “Preparation and characterization of layered double hydroxides – PMMA nanocomposites by solution polymerization”, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 15, 239-251, 2005.

Wang, G., Wang, C., Chen, C., “The disorderly exfoliated LDHs/PMMA nanocomposite synthesized by in situ bulk polymerization”, *Polymer*, 46, 5065-5074, 2005.

Wang, G., Wang, C., Chen, C., “The disorderly exfoliated LDHs/PMMA nanocomposites synthesized by in situ bulk polymerization: The effects of LDH-U on thermal and mechanical properties”, *Polymer Degradation and stability*, 91, 2443-2450, 2006.

Woo, S., “Degradation of epoxy-clay nanocomposites after UV exposure and moisture attack”, Tese de mestrado, Hong Kong University of Science and Technology, 2006.

Wypych, F., Arízaga, G. G. C. ; Satyanaraya, K., “Synthetic layered materials/polymer nanocomposites”. Em: Sabu Thomas and Gennady Zaikov. (Org.). Polymer Nanocomposite Research Advances. 1ª edição. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2008, v. 1, p. 94-143.

Wypych, F., Satyanarayana, K., “Clay surfaces-Fundamentals and applications”. Academic Press, Amsterdam, 2004.

Wypych, F., Bail, A., M., Nakagaki, S., “Immobilization of iron(III)porphyrins on exfoliated Mg-Al layered double hydroxide, grafted with (3-aminopropyl)triethoxysilane”. Journal of Catalysis, 234, 431-437, 2005.

Xu, Z., Braterman, P., Yu, K., Xu, H., Wang, Y., Brinker, J., “Unusual Hydrocarbon chain packing mode and modification of crystallite growth habit in the self-assembled nanocomposites zinc-aluminum-hydroxide oleate and elaidate (cis- and trans- [$Zn_2Al(OH)_6(CH_3(CH_2)_7CH = CH(CH_2)_7COO^-)$]) and magnesium analogues”, Chemistry of Materials, 16, 2750-2756, 2004.

Xu, Z., Braterman, P., “Synthesis, structure and morphology of organic layered double hydroxide (LDH) hybrids: Comparison between aliphatic anions and their oxygenated analogs”, Applied clay science, 48, 235-242, 2010.

Yin, M., Willis, A., Redl, F., Turro, N., O’ Brien, S., “Influence of capping groups on the synthesis of γ -Fe₂O₃ nanocrystals”, Materials research society, 19, 1208-1215, 2004.

Zhao, C., Qin, H., Gong, F., Feng, M., Zhang, S., Yang, M., “ Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites”, *Polymer degradation and stability*, 87, 183-189, 2005.

Apendice A: Técnicas de caracterização

A.1. Difração de raios X

A difração de raios X é um método tradicional para investigar a estrutura de materiais cristalinos.

Em equipamentos analíticos, tanto de fluorescência quanto de difração, a geração de raios X ocorre pelo bombardeamento de um alvo (fonte) com elétrons de alta energia. Ao incidir sobre o alvo, estes elétrons provocam a emissão de fótons de radiação X, com características (intensidade e comprimento de onda) dependentes do alvo que está sendo bombardeado (Canevarolo Jr, 2003). Com o bombardeamento de elétrons sobre a fonte, os elétrons do alvo próximos ao núcleo são expulsos e um elétron de uma camada mais externa do núcleo assume esta posição, e com isso, ele libera energia na forma de um fóton de radiação X.

Os nanocompósitos podem ser caracterizados através da difração de raios X, pois através desta técnica pode-se determinar o espaçamento basal através da lei de Bragg:

$$n \lambda = 2d_{basal} \sin \theta$$

Sendo: λ o comprimento de onda da radiação de raios-X utilizada, d_{basal} é a distância basal, θ é o ângulo da radiação incidente e n a ordem de difração.

Através do monitoramento da posição, forma, e intensidade das reflexões basais dos HDLs dispersos, a estrutura do nanocompósito (intercalado ou esfoliado) pode ser identificada (Ray e Okamoto, 2003).

Em um nanocompósito esfoliado, há a separação das lamelas individuais e sua distribuição aleatória na matriz polimérica, o que resulta no desaparecimento dos picos de difração de raios X dos HDLs. Por outro lado, para nanocompósitos intercalados, a expansão finita da estrutura lamelar associada com a intercalação do polímero resulta no aparecimento de uma nova reflexão correspondendo a um maior espaçamento basal (Ray e Okamoto, 2003).

A técnica de difração de raios-X se torna de pouca utilidade na avaliação da estrutura do nanocompósito quando os picos de difração não são mais visíveis nos difratogramas de raios X ou por causa do espaço muito grande entre as lamelas (excedendo o limite do equipamento) ou porque o HDL se encontra esfoliado na matriz polimérica. Neste caso, a caracterização da morfologia do nanocompósito deve ser feita através da microscopia eletrônica de transmissão.

A.2. Microscopia eletrônica de transmissão

O microscópio eletrônico de transmissão foi desenvolvido por Max Knoll e Ernet Ruska em 1931, seguindo o princípio da microscopia ótica de luz transmitida, exceto que em vez do uso de uma fonte de luz visível para se observar detalhes da amostra, é utilizado, como fonte de "luz", um feixe de elétrons acelerado em alto vácuo (Canevarolo Jr, 2003).

Num microscópio eletrônico de transmissão, é gerado um feixe de elétrons que é acelerado em direção à amostra a ser analisada. Ao incidir na amostra, parte dos elétrons do feixe incidente é transmitida e parte é refratada. Uma imagem plana e ampliada é projetada em um anteparo fosforescente, sendo que a imagem formada é o resultado da transmissão diferenciada de elétrons nas diversas regiões da amostra. As imagens obtidas podem ser fotografadas ou captadas por algum sistema de captação de imagens.

Um microscópio eletrônico de transmissão típico pode ser operado na faixa de 60 a 200 KeV, embora equipamento de alta resolução utilizando 300 e 400 KeV também possam ser encontrados no mercado (Canevarolo Jr, 2003).

A principal exigência para o sucesso da análise é o contraste e a transparência do filme ao feixe de elétrons, ou seja, os elétrons devem atravessar a amostra sem provocar

alterações microestruturais, ou danos na amostra decorrentes de dosagem excessiva de radiação. Alguns exemplos típicos de espessuras de filmes para TEM incluem desde 1 mm para o alumínio; alguns nanômetros para aços e de 50-100 nm para polímeros (Canevarolo Jr, 2003).

Para a preparação das amostras poliméricas, a ultramicrotomia é a técnica mais utilizada. Nesta técnica, filmes bastante finos podem ser seccionados por facas de vidro ou de diamante. Para haver um melhor contraste entre as áreas de interesse, as amostras poliméricas a serem analisadas no microscópio de transmissão devem também ser tingidas quimicamente, geralmente com agentes oxidantes ou complexos metálicos.

A.3. Espectroscopia de absorção no infravermelho

A espectroscopia de absorção no infravermelho é uma técnica muito utilizada para a identificação de um determinado composto e também para a avaliação das estruturas de macromoléculas.

O espectrômetro FTIR é constituído por uma fonte de radiação, um interferômetro, compartimento de amostra e um detector de radiação infravermelha (Canevarolo Jr, 2003). As partes principais de um interferômetro são um divisor de feixe, e espelhos sendo um fixo e um móvel.

Num espectrofotômetro FTIR uma fonte de infravermelho emite radiação que ao incidir no divisor de feixe é dividida em dois feixes de radiação, um deles é dirigido ao espelho fixo e o outro ao espelho móvel. Estas duas componentes sofrem recombinação no divisor de feixes e devido à diferença de caminho percorrido pelos feixes ocorrem interferências construtivas ou destrutivas dependendo se as duas radiações estiverem em fase ou não. O feixe atravessa a amostra e é coletado por um detector que de acordo com a intensidade de cada comprimento de onda produz um sinal. Dessa maneira, é obtido um interferograma e a partir dele é feita a transformada de Fourier pelo computador, obtendo-se o perfil de intensidade em função do comprimento de onda ou do número de ondas. Para subtrair, do espectro da amostra, as contribuições do instrumento e do ambiente, calcula-se

a razão entre o espectro da amostra pelo espectro de referência e obtém-se o espectro IR da amostra em %T ou absorvância versus número de ondas (Canevarolo Jr, 2003).

$$\%T = \frac{I}{I_0} * 100 \text{ , sendo, T a transmitância, } I_0 \text{ a intensidade de referência e } I$$

intensidade da amostra.

Esta operação é feita em uma faixa de comprimentos de onda desejada, obtendo-se o espectro de absorção da amostra.

A.4. Análise termogravimétrica

A termogravimetria (TGA) é uma técnica da análise térmica na qual a variação da 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 temperatura (Canevarolo Jr, 2003).

No método termogravimétrico convencional são obtidas curvas termogravimétricas nas quais são obtidos valores de variação da massa da amostra em função de temperatura ou tempo.

A figura abaixo apresenta uma curva termogravimétrica considerando uma única etapa de degradação.

Nesta curva, nota-se que a substância analisada é termicamente estável entre os pontos a e b, sendo que neste ponto inicia-se a processo de decomposição térmica e no ponto c há o término da decomposição térmica. A temperatura onset (T_{onset}) é definida como o início extrapolado do evento térmico e corresponde ao ponto de intersecção da linha base extrapolada, antes do evento, com a tangente à curva produzida no intervalo de reação, de modo que a reta passe pelo ponto de inflexão. Semelhantemente, a temperatura endset (T_{endset}) corresponde ao final extrapolado do evento térmico (Canevarolo Jr, 2003).

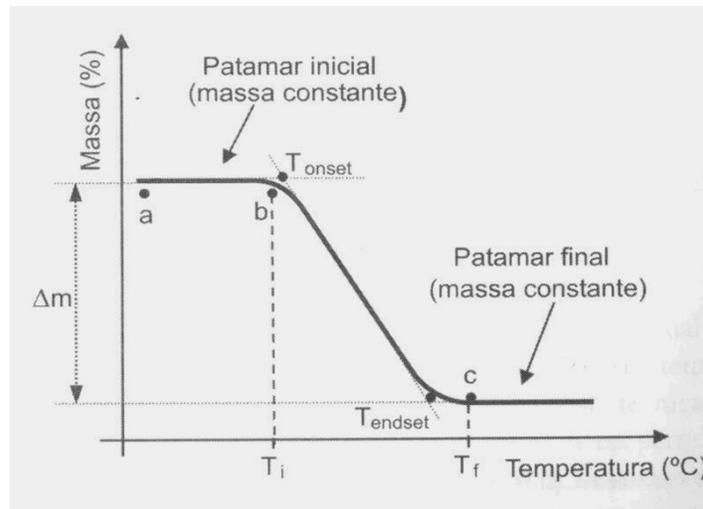


Figura A. 1: Curva termogravimétrica considerando uma única etapa de degradação

Fonte: Canevarolo (2003).

Há, entretanto, reações de decomposição térmica que ocorrem em várias etapas. Estas reações podem ser melhor visualizadas através da derivada da curva termogravimétrica.

Há vários fatores que afetam as curvas termogravimétricas:

- Razão de aquecimento: para uma reação que ocorre numa única etapa, observa-se de maneira geral que a T_{onset} medida quando se emprega razão de aquecimento alta é maior do que quando se emprega razão de aquecimento baixa, e o mesmo é observado para os valores de T_{endset} (Canevarolo Jr, 2003).
- Atmosfera do forno: pode-se escolher entre um gás inerte ou reativo. Em uma atmosfera inerte o material carbonáceo gerado durante o aquecimento não é decomposto, já em uma atmosfera oxidante o material carbonáceo é convertido em dióxido de carbono, com isso são geradas menos cinzas.
- Forma, tamanho e composição do cadinho: a forma e o tamanho do cadinho podem influenciar no empacotamento da amostra influenciando o perfil das curvas. O perfil da curva também pode ser influenciado pela composição do cadinho, já que o material deste pode reagir com a amostra ou com os produtos de decomposição térmica.

- Características entálpicas das reações: a temperatura da amostra pode variar de forma diferente da temperatura do forno dependendo se ocorrem reações exotérmicas ou endotérmicas.
- Tamanho da partícula ou granulometria de amostra: de maneira geral, uma amostra que consiste de cristais grandes ou partículas que possuam uma baixa relação área superficial/massa, decompõe-se mais lentamente do que uma amostra de mesma massa, mas que consiste de partículas muito pequenas (Canevarolo Jr, 2003).

A.5. Análise térmica dinâmico-mecânica

A análise dinâmico-mecânica (DMA) ou análise termodinâmico-mecânica (DMTA) tem como um dos principais objetivos relacionar as propriedades macroscópicas, tais como as propriedades mecânicas, às relaxações moleculares associadas a mudanças conformacionais e a deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares (Cassu, S., e Felisberti, M., 2005).

Essa técnica fornece informações a respeito do módulo elástico (E'), de módulo de dissipação viscosa (E'') e do amortecimento mecânico ou atrito interno ($\tan \delta = E''/E'$) de uma material, quando sujeito a uma solitação dinâmica. A partir dessas variáveis, pode-se correlacionar propriedades como tenacidade, resistência ao impacto, envelhecimento, tempo de vida sob fadiga, resistência à propagação de trincas, rigidez, módulo e amortecimento (Canevarolo, S., 2003). Uma das utilizações mais comuns da técnica de DMA é também obtenção da temperatura de transição vítrea (T_g), que apresenta a grande vantagem de ser um método direto de medição (Canevarolo, S., 2003). A T_g pode ser encontrada no pico da curva de $\tan \delta$ em função da temperatura. A temperatura de transição vítrea é aquela na qual as cadeias de polímeros passam de um estado rígido para um estado com maior mobilidade dos segmentos da cadeia polimérica.

Em uma análise dinâmico-mecânica é aplicada uma tensão geralmente senoidal ao material estudado. A resposta deste material (deformação sofrida ou tensão resultante) é medida, a diferentes frequências ou temperaturas.

Os polímeros são viscoelásticos, ou seja, apresentam a capacidade de estocar energia mecânica (característica dos materiais elásticos) e dissipam energia (característica dos materiais viscosos). Em um ensaio onde a amostra é forçada a deformar-se ciclicamente, tem-se (Canevarolo, S., 2003):

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \text{sen}(wt)$$

Sendo: $\varepsilon(t)$ a deformação em um dado tempo, ε_0 é a deformação na máxima amplitude, w a frequência angular e t o tempo.

A tensão pode ser expressa por:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \text{sen}(wt + \delta) = \sigma_0 \text{sen}(wt) \cos(\delta) + \sigma_0 \cos(wt) \text{sen}(\delta)$$

Sendo: $\sigma(t)$ a tensão a um determinado tempo, σ_0 a tensão máxima, δ o ângulo de fase.

Dividindo-se a tensão e a deformação têm-se os módulos:

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon} \cos(\delta)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon} \text{sen}(\delta)$$

Sendo: E' módulo de estocagem e E'' o módulo de perda.

A razão entre o módulo de perda e o módulo de estocagem fornece:

$$\tan(\delta) = \frac{E''}{E'}$$

Sendo $\tan(\delta)$ o fator de perda

O valor de E' está diretamente relacionado com a capacidade de o material suportar cargas mecânicas com deformação recuperável, sendo análogo ao módulo de flexão (Monteiro et al., 2008).

A magnitude de $\tan \delta$ está relacionada com a capacidade de amortecimento ou dissipação de energia vibracional, o que pode refletir na resistência ou na rigidez de um material na temperatura de relaxação (Tseng et al., 2007).

De acordo com Tseng et al. (2007), a incorporação de HDLs pode restringir o mobilidade das moléculas de polímero através de fortes ligações químicas, o que poderia resultar em uma matriz polimérica mais reforçada. Com isso, um sistema com maior concentração de HDL apresentaria maior rigidez e conseqüentemente haveria um decréscimo na magnitude do pico de $\tan \delta$.

A temperatura de transição vítrea (T_g) em estudos de DMA geralmente rende melhores resultados do que o DSC, devido a uma mais alta sensibilidade do equipamento (Woo, S., 2006)

A.6. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial é uma técnica termo-analítica que mede a temperatura ou o fluxo de calor associados com transições em materiais, como uma função do tempo ou temperatura. Tais medidas fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre as transformações físico-químicas envolvidas em processos endotérmicos ou exotérmicos, ou com mudança de capacidade calorífica (Volponi, J. E., 2002). Algumas das propriedades que podem ser medidas são: temperatura de transição vítrea, capacidade calorífica, o tempo de oxidação induzida (OIT), a temperatura de início de oxidação (OOT), temperatura de fusão, entre outras. Existem dois tipos de aparelhos de DSC que são aqueles de fluxo de calor e os de compensação de potência. No DSC de fluxo de calor, amostra e referência são colocadas em cápsulas idênticas, posicionadas sobre um disco termoelétrico e aquecidas por uma única fonte de calor. O calor é transferido para as cápsulas de amostra e referência por meio do disco, com o fluxo de calor diferencial sendo controlado por meio de termopares conectados ao disco, uma vez que ΔT , em um dado momento, é proporcional à variação de entalpia, à capacidade calorífica e à resistência térmica total ao

fluxo calórico (Canevarolo Jr, 2003). No DSC de compensação de potência, amostra e referência são aquecidas ou resfriadas em fornos separados sob condições isotérmicas. Se a amostra sofre uma variação de temperatura o equipamento modifica a potência da entrada de calor de modo a que as temperaturas (amostra e referência) se tornem novamente iguais. O aparelho registra o calor fornecido para a amostra e a referência.

A fusão é uma transição de primeira ordem, característica dos polímeros semicristalinos. A temperatura na qual desaparece totalmente a cristalinidade é referida como ponto de fusão do polímero e corresponde, aproximadamente, ao máximo do pico de fusão na curva DSC (Canevarolo, S., 2003).

Através do DSC pode-se medir o calor específico de um material. O calor específico representa a quantidade de calor necessária para elevar a temperatura de um grama de material em um °C ou K. O princípio baseia-se na comparação da diferença entre os níveis de potência de curvas obtidas com cápsula vazia, cápsula com amostra e cápsula com material padrão (α -alumina, safira, n-heptano), empregando-se sempre uma cápsula vazia como referência na célula DSC (Canevarolo, S., 2003). A determinação do calor específico de um polímero é de extrema importância em projetos e processos químicos. Através desta propriedade pode-se definir qual material apresentará um melhor desempenho para uma dada aplicação e também a temperatura em que o polímero deve ser empregado ou processado.

Nos processos que requerem aquecimento do material, o calor específico determina a quantidade de energia calorífica necessária para elevar a temperatura a um nível desejado (Groover, M., 1997). Um exemplo é o do processo de extrusão do polímero. Em algumas aplicações usuais, tem-se um equipamento com algumas partes compostas por plásticos, que executa uma função, mecânica ou térmica, e o calor gerado por este processo poderia elevar a temperatura da peça formada por polímero. Em aplicações onde se deseja que a parte composta pelo plástico não aqueça muito pode-se usar um polímero com alto calor específico.

A.7. Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível

Utiliza-se a espectroscopia de absorção no ultravioleta visível como uma técnica para identificação de substâncias desconhecidas ou para avaliar a concentração de um dado composto. Esta técnica também têm sido usada na avaliação comparativa das transparências dos nanocompósitos obtidos. Nesta técnica uma luz na faixa do visível e do ultravioleta incide na amostra e a luz transmitida é captada por um detector altamente sensível. Com isso, é possível determinar a quantidade de luz que a amostra absorveu através da lei de Beer-Lambert:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon c l$$

Sendo: A absorbância, I_0 intensidade da luz que incide na solução, I intensidade da luz saindo da solução, ε coeficiente de absorção, c concentração da substância em absorção e l comprimento do caminho ótico da cubeta.

Para conhecer os valores de transmitância em função do comprimento de onda, faz-se a seguinte conversão:

$$T = 100 * 10^{-A}$$

Sendo: T a transmitância.

A.8. Microdureza

Dureza é a propriedade pela qual se avalia a resistência de um material à penetração ou ao risco em sua superfície. Os testes de dureza podem ser classificados em três categorias: por choque, por risco e por penetração. No teste de dureza por penetração, as amostras são submetidas a penetrações em sua superfície, em condições pré-estabelecidas de carga e tempo de aplicação. As medidas de profundidade ou marca

superficial formada são correlacionadas com a dureza do material. Esta correlação é baseada na tensão de que o penetrador necessita para vencer a resistência da superfície do material e depende diretamente das forças de ligações entre os átomos, íons ou moléculas, assim como da resistência mecânica. Quanto mais macio o material, maior e mais profunda é a impressão e menor é o valor de dureza (Rocha, R., 2006). No presente estudo, avaliou-se a microdureza dos materiais estudados. A microdureza é ideal para medir a dureza de materiais frágeis, de peças pequenas ou extremamente finas (Rocha, R., 2006). Neste teste o carregamento varia entre 1 e 1000 gramas, e impressão feita pelo penetrador é medida através de um microscópio e este valor é convertido em número de dureza através de um programa de computador.

O penetrador usado na análise pode ser do tipo Vickers ou do tipo Knoop.

Quando se utiliza o penetrador Vickers, o número de dureza pode ser obtido através da seguinte equação:

$$HV = \frac{1,856P}{d^2}$$

Sendo: HV número de dureza Vickers (em N/mm² ou Kgf/mm²), P a carga aplicada na amostra (em N/mm² ou Kgf/mm²), d diagonal da base do penetrador (em mm).

Em polímeros é desejável ter uma resistência à abrasão, ou ao risco, maior possível, especialmente em plásticos transparentes que tenham funções como materiais óticos. Comparado ao vidro a resistência ao risco da maioria dos polímeros é muito pobre (Fregolente, P., 2006).

A.9. Teste de inflamabilidade horizontal

O ensaio é aplicado para materiais que continuam a queimar e propagam a chama, após a retirada da chama inicial (Barbosa et al. 2006). Na figura é mostrado como é feito um teste simplificado de inflamabilidade.

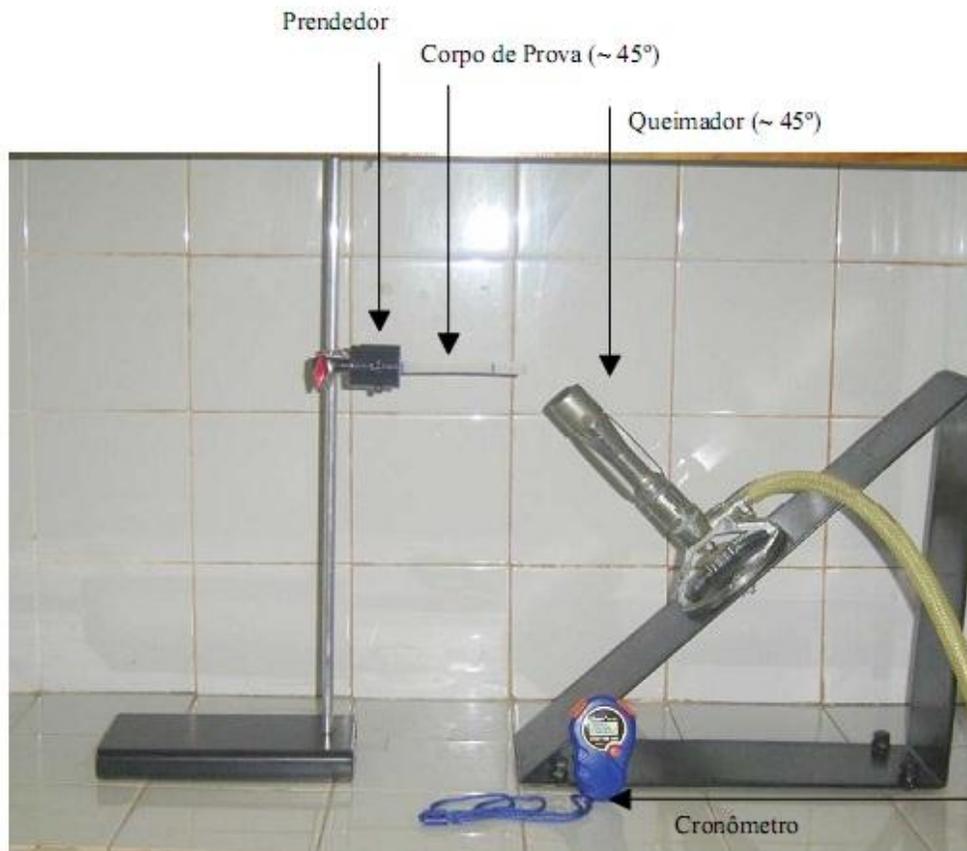


Figura A. 2: Teste simplificado de inflamabilidade.

Fonte: Barbosa et al. (2006)

De acordo com Gallo e Agnelli (1998) a queima de um polímero pode ser dividida em cinco etapas: aquecimento, pirólise, ignição, combustão e propagação, extinção.

No aquecimento, o material estudado é aquecido por uma fonte externa. Na pirólise, há a liberação de substâncias, decorrentes da degradação dos materiais que constituem o composto estudado. Nesta etapa são liberados, gases, líquido e partículas sólidas como as cargas minerais. Os produtos liberados pela pirólise se encontram com o oxigênio presente no ar e com isso, ocorre a ignição devido a uma temperatura alta (autoignição) ou devido a uma fonte externa de calor. Os radicais livres gerados na pirólise desempenham importante papel na etapa de ignição, desencadeando reações de combustão altamente exotérmicas, cujo calor liberado dá início a um processo denominado retroalimentação térmica. Tal mecanismo sustenta os processos de pirólise e ignição

enquanto houver material combustível disponível (Gallo e Agnelli, 1998). A extinção ocorre com a diminuição de material combustível e oxigênio.

Existem alguns aditivos que são utilizados como retardantes de chama, ou seja, reduzem a velocidade de combustão de um polímero. Barbosa et al. (2006) produziram nanocompósitos de polietileno/ argila bentonita que apresentaram um atraso no processo de queima em relação ao polietileno.