

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**ESTUDO DE PROCESSOS DE SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS DE
ARGILA/POLIESTIRENO VIA POLIMERIZAÇÃO *IN SITU***

Tese de Doutorado submetida ao Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Química
da Universidade Federal de Santa Catarina
como requisito para obtenção de grau de
Doutor em Engenharia Química

RAFAEL ARIOLI

Orientador: Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan

Co-orientador: Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado

Florianópolis, fevereiro de 2009.

Folha de assinaturas

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha esposa Marcia por todo o amor, carinho, compreensão e incentivo indispensáveis à conclusão desse trabalho. Também a meus familiares, meu pai Flavio, minha mãe Nilva, minha irmã Paola e meu irmão Flavio, por todo o amor, suporte e carinho.

Ao Prof. Ariovaldo Bolzan e ao Prof. Ricardo Antonio Francisco Machado pela oportunidade, apoio, disponibilidade e por toda a infraestrutura colocada a disposição nas dependências do Laboratório de Controle de Processos – LCP, do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC. Ao Prof. Pedro Henrique Hermes de Araújo pelas contribuições e discussões ao longo do trabalho. Ao Prof. Jean-François Gérard e a Prof^a. Jannick Duchet pela contribuição, sugestões e pela oportunidade de interagir com o grupo do *LMM/IMP* do Institut National des Sciences Appliquées de Lyon na França.

Au Professeur Jean-François Gérard et à Maître de Conférences Jannick Duchet pour l'opportunité et les suggestions sur la partie de polymérisation en fluide supercritique. À mes amis du Laboratoire de Matériaux Macromoléculaires (*LMM/IMP*) du INSA de Lyon pour l'accueil, l'assistance et la présentation d'une culture et un pays merveilleux. Merci beaucoup pour tout.

Aos colegas do Laboratório de Controle de Processos – LCP por toda a ajuda, discussões e apoio durante o decorrer do trabalho. Aos alunos do curso de Engenharia Química Tatiane Regina dos Santos e Munique Titello Manfroi pelas contribuições imprescindíveis na parte experimental.

A todos que direta ou indiretamente ajudaram na realização deste trabalho.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Introdução	15
1.2	Objetivo Geral e Objetivos Específicos	17
1.3	Estrutura da Tese.....	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	Argilas Organofílicas	19
2.2	Poliestireno – Aspectos Gerais	22
2.2.1	A Polimerização do Estireno	23
2.2.2	Polimerização do Estireno em Suspensão.....	24
2.3	Nanocompósitos de Polímero/Argila (<i>PLS</i>).....	26
2.3.1	Aspectos Gerais	27
2.4	Obtenção de Nanocompósitos Argila/Polímero em Dióxido de Carbono Supercrítico	35
2.4.1	Fluidos Supercríticos – Caso Particular do CO ₂	35
2.4.2	Aplicações do CO ₂ Supercrítico.....	36
2.4.3	Utilização do CO ₂ em Condições Supercríticas para a Elaboração de Espumas de Polímeros	37
3	OBTENÇÃO DE HÍBRIDOS ARGILA/POLIESTIRENO	38
3.1	Considerações e Objetivos.....	38
3.2	Materiais e Métodos.....	38
3.2.1	Reagentes	40
3.2.2	Obtenção de Híbridos Argila/Poliestireno: Procedimento Experimental	41
3.2.3	Caracterização das Argilas Organofílicas e Híbridos Argila/Poliestireno	47
3.3	Resultados e Discussões	51
3.3.1	Inchamento Foster.....	51
3.3.2	Identificação das Argilas Seleccionadas.....	52
3.3.3	Caracterização Estrutural das Montmorilonitas Organofílicas	54
3.3.4	Espaçamento Interfoliar das Argilas.....	58
3.3.5	Estabilidade Térmica das Argilas	59

3.3.6	Híbridos Argila/Poliestireno Obtidos Via Polimerização em Massa.....	65
3.3.7	Tempo de Compatibilização e Quantidade de Argila a ser Incorporada ..	66
3.3.8	Difração de Raios-X	67
3.3.9	Análise Termogravimétrica	79
3.3.10	Microscopia Eletrônica de Transmissão	86
3.3.11	Híbridos Argila/Poliestireno Obtidos Via Polimerização em Suspensão .	92
3.3.12	Conclusões	99
4	OBTENÇÃO DE HÍBRIDOS ARGILA/POLIESTIRENO EM DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO	102
4.1	Considerações e Objetivos.....	102
4.2	Materiais e Métodos.....	104
4.2.1	Reagentes	104
4.2.2	Preparação da Argila Montmorilonita Organofílica	105
4.2.3	Síntese dos Nanocompósitos Expandidos de Argila/Poliestireno	105
4.2.4	Análises Realizadas para Caracterização das Argilas e Híbridos.....	106
4.3	Resultados e Discussões	107
4.3.1	Preparação e Caracterização das Argilas Organofílicas	107
4.3.2	Obtenção de Híbridos de Argila/Poliestireno Via Polimerização <i>in Situ</i>	112
4.3.3	Caracterização dos Nanocompósitos Obtidos.....	113
4.4	Conclusões	122
5	CONCLUSÕES	124
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	128

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Estrutura dos silicatos 2:1 (Ray e Okamoto, 2003).....	20
Figura 2.2 - Preparação de Nanocompósitos de Poliestireno (Ray e Okamoto, 2003).....	28
Figura 3.1 - Ampola carregada com massa reacional e banho carregado com ampolas. .	43
Figura 3.2 - Banho termostático para temperatura até 180°C.....	44
Figura 3.3 – Reator utilizado para obtenção de nanocompósitos em suspensão.	45
Figura 3.4 – Reator pressurizado para obtenção de nanocompósitos em suspensão.....	46
Figura 3.5 – Inchamento Foster das argilas selecionadas.	53
Figura 3.6 – Representação esquemática da argila Tixogel MP250.....	55
Figura 3.7 – Espectro FTIR das argilas Closite 10A, Dellite 67G, Nanofil 15 e Tixogel MP250.....	56
Figura 3.8 – Espectro FTIR das argilas Spectrogel Especial, Spectrogel AD, Viscogel B7 e Viscogel ED.	57
Figura 3.9 – Curvas de DRX para argilas Closite 10A, Dellite 67G, Nanofil 15 e Tixogel MP250.....	58
Figura 3.10 – Curvas de DRX para argilas Spectrogel Especial, Spectrogel AD, Viscogel B7 e Viscogel ED.....	59
Figura 3.11 - Análise termogravimétrica argila Closite 10A.....	60
Figura 3.12 – Análise termogravimétrica para argila Dellite 67G.....	61
Figura 3.13 – Análise termogravimétrica para argila Nanofil 15.	61
Figura 3.14 – Análise termogravimétrica para argila Tixogel MP250.	62
Figura 3.15 – Análise termogravimétrica para argila Spectrogel Especial.....	63
Figura 3.16 – Análise termogravimétrica para argila Spectrogel AD.	63
Figura 3.17 – Análise termogravimétrica para argila Viscogel B7.	64
Figura 3.18 – Análise termogravimétrica para argila Viscogel ED.....	64
Figura 3.19 – Híbridos argila/poliestireno: a) PS Closite 10A; b) PS Dellite 67G; c) PS Nanofil 15; d) PS Tixogel MP250; e) PS Spectrogel Especial; f) PS Viscogel B7.....	67
Figura 3.20 – Comparativo DRX PS/Nanofil 15 3 e 5%.....	69
Figura 3.21 – Comparativo DRX PS/Viscogel ED 3 e 5%.....	70
Figura 3.22 – Comparativo DRX PS/Spectrogel AD 3 e 5%.	70

Figura 3.23 – Comparativo DRX PS/Viscogel B7 3 e 5%.	71
Figura 3.24 – Comparativo DRX PS/Nanofil 15 com 2, 10 e 24 horas de compatibilização.	72
Figura 3.25 – Análise de DRX argila Closite 10A e seu híbrido.....	73
Figura 3.26 - Análise de DRX argila Dellite 67G e seu híbrido.....	73
Figura 3.27 - Análise de DRX argila Nanofil 15 e seu híbrido.	74
Figura 3.28 - Análise de DRX argila Tixogel MP250 e seu híbrido.	74
Figura 3.29 - Análise de DRX argila Spectrogel Especial e seu híbrido.....	75
Figura 3.30 - Análise de DRX argila Spectrogel AD e seu híbrido.....	75
Figura 3.31 - Análise de DRX argila Viscogel B7 e seu híbrido.....	76
Figura 3.32- Análise de DRX argila Viscogel ED e seu híbrido.....	76
Figura 3.33 - Análise termogravimétrica para híbrido PS Closite10A.....	80
Figura 3.34 - Análise termogravimétrica para híbrido PS Dellite 67G.	80
Figura 3.35 - Análise termogravimétrica para híbrido PS Nanofil 15.....	81
Figura 3.36- Análise termogravimétrica para híbrido PS Tixogel MP250.....	81
Figura 3.37 - Análise termogravimétrica para híbrido PS Spectrogel Especial.	82
Figura 3.38 - Análise termogravimétrica para híbrido PS Spectrogel AD.	82
Figura 3.39 - Análise termogravimétrica para híbrido PS Viscogel B7.	83
Figura 3.40 - Análise termogravimétrica para híbrido PS Viscogel ED.....	83
Figura 3.41 – Comparativo <i>ATG</i> entre o PS puro e diferentes nanocompósitos.	85
Figura 3.42– Comparativo <i>ATG</i> entre o PS puro e diferentes nanocompósitos.	85
Figura 3.43 – Imagens de <i>MET</i> híbrido PS/Nanofil 15 com 2 horas de compatibilização:	87
Figura 3.44 – Imagens de <i>MET</i> híbrido PS/Nanofil 15 com 3% de argila:	88
Figura 3.45 – Imagens de <i>MET</i> híbrido PS/Viscogel B7 com 2 horas de compatibilização:	89
Figura 3.46 – Imagens de <i>MET</i> híbrido PS/Viscogel ED com 2 horas de compatibilização:	90
Figura 3.47 – Imagens de <i>MET</i> híbrido PS/Spectrogel AD com 2 horas de compatibilização:	91
Figura 3.48 – MEV de PS/Viscogel B7 sem sais orgânicos e sem surfatante.....	95

Figura 3.49– MEV de PS/Viscogel B7 com LSS e sais orgânicos: (a) e (b) imagens externas das partículas. (c) e (d) são imagens internas das partículas	96
Figura 3.50 – MEV de PS/Nanofil 15.....	96
Figura 3.51 - MEV de PS/Tixogel MP250.	97
Figura 3.52 – MEV de partículas defeituosas de PS/Tixogel MP250.	98
Figura 3.53 – MEV de partículas de PS obtidas por polimerização em suspensão.	98
Figura 4.1 – Reator supercrítico utilizado.....	106
Figura 4.2 - Curvas de <i>DRX</i> das argilas <i>Na-MMT</i> , <i>BZ80-MMT</i> , <i>MC80-MMT</i> e <i>MHAB-MMT</i>	108
Figura 4.3 – <i>DRX</i> para argila comercial Nanofil 919.	108
Figura 4.4 – Espectros <i>FTIR</i> das argilas <i>Na-MMT</i> , <i>BZ80-MMT</i> , <i>MC80-MMT</i> e <i>MHAB-MMT</i>	109
Figura 4.5 – Análise termogravimétrica para argila <i>Na-MMT</i>	110
Figura 4.6 – Análise termogravimétrica para argila Na 919.....	111
Figura 4.7 – Análise termogravimétrica para argila <i>BZ80-MMT</i>	111
Figura 4.8 – Análise termogravimétrica para argila <i>MHAB-MMT</i>	112
Figura 4.9 – Análise termogravimétrica para argila <i>MC80-MMT</i>	112
Figura 4.10 – Comparativo <i>DRX</i> argila e nanocompósito <i>MMT BZ80</i>	114
Figura 4.11 – Comparativo <i>DRX</i> argila e nanocompósito Nanofil 919.....	114
Figura 4.12 – Imagens de <i>MET</i> híbrido (a) PS/Nanofil 919 3%;.....	116
Figura 4.13 – Comparativo <i>ATG</i> PS e diferentes nanocompósitos.....	118
Figura 4.14 – PS/Nanofil 919 3%, taxa de despressurização de 0,19 bar/s.....	119
Figura 4.15 - PS/Nanofil 919 3%, taxa de despressurização de 0,80 bar/s.....	119
Figura 4.16 – PS/Nanofil 919 5%, taxa de despressurização de 0,19 bar/s.....	120
Figura 4.17 – PS/Nanofil 919 5%, taxa de despressurização de 0,80 bar/s.....	120
Figura 4.18 – PS/ <i>MMT BZ80</i> 5%, taxa de despressurização de 0,19 bar/s.....	120
Figura 4.19 – PS/ <i>MMT BZ80</i> 5%, taxa de despressurização de 0,80 bar/s.....	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Argilas selecionadas para incorporação em poliestireno.....	41
Tabela 3.2 - Inchamento Foster.	51
Tabela 3.3 – Características das nanocargas comerciais quanto ao tipo de montmorilonita utilizada.....	55
Tabela 3.4 – Formulação padrão utilizada para reações em suspensão.....	93

RESUMO

A área de pesquisa de materiais nanoestruturados tem recebido destacada atenção nos últimos anos por parte da comunidade científica. Os nanocompósitos de argila/polímero tem sido igualmente bastante estudados, visando o completo conhecimento de todos os fenômenos que envolvem a síntese e propriedades destes novos materiais.

Na presente Tese de Doutorado é apresentada a síntese de nanocompósitos de argila/poliestireno para a obtenção de um material com propriedades realçadas frente ao poliestireno puro. Para se alcançar este objetivo, foram selecionadas e estudadas diversas argilas organofílicas comerciais, assim como algumas argilas foram preparadas a partir de argilas hidrofílicas. As argilas foram devidamente caracterizadas e empregadas na obtenção dos nanocompósitos de argila/poliestireno via polimerização *in situ*.

Entre as técnicas empregadas em reações de polimerização de monômeros orgânicos, foram utilizadas neste estudo, para a obtenção dos nanocompósitos, a polimerização via radicais livres em massa, em suspensão e em meio supercrítico.

A polimerização via radicais livres em massa permitiu a obtenção de híbridos de argila/poliestireno. Estes híbridos foram devidamente caracterizados, e pôde-se comprovar que foram obtidos nanocompósitos exfoliados, intercalados e parcialmente intercalados, dependendo da argila organofílica utilizada. Também foi verificado que para algumas argilas não foi possível obter-se um nanocompósito, tendo em vista a não intercalação das cadeias de polímero entre as camadas interfoliares das argilas. Foi também mostrado que os nanocompósitos obtidos apresentaram uma maior estabilidade térmica quando comparados ao poliestireno puro.

A polimerização *in situ* de nanocompósitos via radicais livres em suspensão foi estudada com o intuito de se mapear uma rota de obtenção de nanocompósitos particulados. A vantagem de se obter polímeros particulados consiste na facilidade de transformação posterior, bem como na possibilidade de impregnação de um agente de expansão física, para a obtenção de nanocompósitos expansíveis. Esta etapa apresentou muitos desafios para o estabelecimento e manutenção da estabilidade das reações de polimerização em suspensão com a presença de argilas organofílicas. Foi possível

realizar a síntese de nanocompósitos em reações em suspensão para algumas das argilas estudadas.

Para completar o trabalho foram obtidos nanocompósitos em meio supercrítico. As reações foram conduzidas em dióxido de carbono supercrítico e foram obtidos nanocompósitos exfoliados e parcialmente exfoliados de argila/poliestireno. A polimerização em meio supercrítico é uma técnica que permite a obtenção de polímeros sem a utilização de solventes orgânicos, particularidade muito explorada atualmente para a obtenção de polímeros para aplicação biomédica. Nestas reações, foi possível a obtenção de nanocompósitos expandidos de argila/poliestireno, pois o dióxido de carbono supercrítico apresentou papel duplo: primeiramente como meio reacional e ao final da reação como agente de expansão física, com a simples despressurização controlada do sistema reacional, permitindo a obtenção de espumas sem o uso de agentes físicos ou químicos de expansão.

ABSTRACT

The nanostructured materials research area has received great attention in the last years from the world scientific community. At the same time, polymer/clay nanocomposites has been studied to achieve the complete knowledge about all the phenomena that involves the new materials attainment and its properties.

In this Doctorate study, is presented the polystyrene/clay nanocomposites synthesis to obtain a material with better properties when compared to the pure polystyrene. To reach this objective, were selected and studied different commercial organophilic clays and some clays were prepared from hydrophilic clays. These clays were characterized and used to obtain polystyrene/clay nanocomposites by in situ polymerization.

Among the techniques used in organic monomers polymerization reactions, in this study were used to obtain the nanocomposites, bulk and suspension free radical polymerization and polymerization in supercritical carbon dioxide.

The free radical bulk polymerization provided to obtain polystyrene/clay hybrids. These hybrids were characterized, and was possible to confirm that exfoliated, intercalated end partially intercalated nanocomposites were gotten, depending on the organophilic clay used. Also was verified that some clays were not possible to obtain a nanocomposites, because the polymer chains were not intercalated between the clays sheets. It was showed that all nanocomposites obtained presented higher thermal stability when compared to pure styrene.

The free radical suspension polymerization was studied to describe a way of obtaining particle nanocomposites. The advantage in producing particle polymer is the easier later transformation, as well as the possibility of blowing agent impregnation, resulting in expandable nanocomposites. This step represented many challenges to establish and keep the suspension reaction stability with organophilic clays. It was possible to lead the nanocomposites synthesis in suspension reactions only to some of the clays studied.

To complete this research, were studied the nanocomposites polymerization attainment in supercritical media. The reactions were carried on in supercritical carbon

dioxide and were obtained exfoliated and partially exfoliated polystyrene/clay nanocomposites. The supercritical polymerization is a technique that allows obtaining polymers without using organic solvents, peculiarity required in polymers to medical applications. It was possible to obtain expanded polystyrene/clay, due to the double function of supercritical carbon dioxide: first as a reaction medium and after, at the end of the reaction, as blowing agent with a simple depressurization controlled system, allowing expanded nanocomposites attainment without using physics or chemicals growth agents.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Introdução

A pesquisa sobre nanocompósitos de argila/polímero (*PLS*) se tornou uma área de grande interesse acadêmico e industrial nos últimos anos. Isto ocorreu porque esses nanocompósitos frequentemente apresentam melhoras significativas nas propriedades dos novos materiais obtidos, quando comparados com polímeros virgens ou micro e macro compósitos convencionais. Essa característica, aliada à demanda criada pela necessidade de se agregar valor ao poliestireno, bem como a outros polímeros de grande aplicação industrial e baixo valor agregado, configura um cenário promissor para estudos com o objetivo de realçar as propriedades que apresentam fracos desempenhos nos polímeros virgens, ou para a obtenção de materiais para aplicações específicas de alto valor agregado.

Na literatura técnica especializada pode-se encontrar uma grande quantidade de trabalhos que apontam na direção da adição de cargas aos polímeros, visando ressaltar uma série de propriedades de baixo desempenho nos polímeros puros. De maneira geral, os trabalhos encontrados apontam que de fato diversas propriedades foram realçadas nos novos compósitos obtidos, porém a grande maioria destes trabalhos não projeta a possibilidade de se obter esses novos compósitos em escala industrial, ou não discute questões do ponto de vista de viabilidade, prendendo-se mais a obtenção, caracterização e quantificação das propriedades de interesse.

Dentre os diferentes aditivos que podem ser adicionados ao polímero visando realce em suas propriedades, a grande maioria deles sofre restrições comerciais em termos da dupla efetividade/baixo custo, em consequência do aumento da demanda comercial dos últimos 25 anos (Horrocks *et al.*, 2005). Em outras palavras, a explosão do consumo mundial de termoplásticos nas últimas décadas ocorreu, em grande parte, pela boa relação custo/desempenho. Sendo assim, aditivos que aumentem muito o custo de produção dos polímeros, mesmo com melhores desempenhos, para aplicações comuns, são sempre preteridos diante do próprio polímero virgem.

A única real exceção a essa regra é a adição de nano argilas funcionais aos polímeros puros, por serem essas argilas capazes de propiciar melhoras significativas em algumas propriedades dos polímeros, com pequeno comprometimento de outras, com quantidades normalmente abaixo dos 10% em peso (Uthirakumar *et al.* 2004).

Compósitos de argila/polímero nada mais são do que materiais onde uma pequena quantidade de uma carga (argila) é incorporada a matriz (polímero). Existem classificações do tipo de nanocompósito quanto às dimensões e quanto à dispersão da argila na matriz polimérica. Quanto à dimensão, há três tipo de nanocompósitos: quando as três dimensões são nanométricas, quando duas são e quando apenas uma é. Nanocompósitos de polímero-argila estão no último caso, onde uma dimensão é nanométrica (espessura) e as outras são da ordem de centena ou milhar de nanômetros. Quanto a dispersão, os nanocompósitos podem ser intercalados, exfoliados ou mistos (intercalado/exfoliado) (Alexandre e Dubois, 2000).

Neste trabalho, a obtenção de nanocompósitos de argila/poliestireno via polimerização *in situ* foi estudada. Para isso, foram adotados os procedimentos de polimerização via radicais livres em massa e suspensão, pois estas técnicas de polimerização permitem a obtenção de um produto pronto para processamento e a possibilidade de obtenção de um produto expansível (polimerização em suspensão com impregnação de um agente de expansão física). Foi também realizada a obtenção de híbridos argila/poliestireno em dióxido de carbono supercrítico, visando à obtenção de nanocompósitos expandidos usando uma técnica livre de solventes orgânicos, utilizando o dióxido de carbono, que é considerado um produto ambientalmente correto, apresentando várias vantagens frente aos agentes de expansão físicas tradicionais.

Para facilitar a compreensão, os objetivos da Tese podem ser resumidos conforme descrição a seguir.

1.2 Objetivo Geral e Objetivos Específicos

O objetivo geral da Tese foi sintetizar nanocompósitos de argila/poliestireno obtidos via polimerização *in situ*, a partir de argilas organofílicas, monômero de estireno e iniciadores via radicais livres, para se obter nanocompósitos de argila/poliestireno. Com isto, espera-se obter a compreensão de todo o sistema de obtenção de nanocompósitos de argila/poliestireno via polimerização *in situ*, partindo da seleção ou preparação da argila organofílica e sua caracterização, passando pela definição da rota de obtenção e estudo das principais variáveis desta rota selecionada, chegando até a caracterização dos nanocompósitos obtidos, comparando as propriedades destes com o poliestireno puro. Por fim, ainda estudar um sistema de polimerização em CO₂ supercrítico, visando a apresentação de uma técnica moderna e ambientalmente correta, uma vez que não utiliza solventes orgânicos.

Os objetivos específicos estão listados abaixo:

- (1) Seleção de argilas organofílicas com potencial para incorporação em polímeros orgânicos;
- (2) Caracterização das argilas selecionadas para incorporação ao monômero de estireno na obtenção dos híbridos;
- (3) Síntese dos híbridos argila/poliestireno via polimerização em massa e em suspensão, abordando os principais aspectos das técnicas citadas;
- (4) Verificação se os nanocompósitos de argila/poliestireno foram de fato obtidos, por meio da determinação do tipo de dispersão da argila na matriz polimérica;
- (5) Análise de algumas propriedades específicas dos nanocompósitos obtidos quando comparados ao poliestireno puro e verificar se estas propriedades foram ressaltadas;
- (6) Polimerização e expansão dos nanocompósitos em dióxido de carbono supercrítico, visando apresentar uma rota alternativa para obtenção de nanocompósitos expandidos de argila/poliestireno;

1.3 Estrutura da Tese

A Tese foi estruturada de forma a apresentar em único capítulo uma revisão bibliográfica geral, abrangendo todos os diferentes aspectos que cercam este estudo. Em seguida, os resultados, discussões e conclusões relativas a cada tema em particular são apresentados separadamente em capítulos.

Sendo assim, no Capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica dos temas de interesse para a tese. Foram abordados as argilas organofílicas, o poliestireno e a polimerização do estireno em suspensão, nanocompósitos de polímero/argila (*PLS*) e a polimerização em dióxido de carbono supercrítico.

No capítulo 3 são apresentados os resultados e discussões relativos ao sistema de obtenção dos híbridos argila/poliestireno. Primeiramente, é discorrido sobre as técnicas utilizadas para a caracterização, tanto das argilas empregadas quanto dos híbridos argila/poliestireno obtidos. Na sequência, são apresentadas as informações levantadas e os resultados obtidos que permitem um melhor conhecimento sobre as argilas selecionadas para este estudo. Os híbridos obtidos por polimerização em massa são apresentados, bem como os resultados da caracterização destes híbridos, juntamente com a discussão de todos os aspectos levantados nesta etapa. Por fim, uma discussão e os principais resultados da obtenção de híbridos por meio de reações de polimerização em suspensão é apresentada ao final do capítulo.

No capítulo 4 é abordada a polimerização em dióxido de carbono supercrítico. Para esta etapa, foram preparadas argilas organofílicas e comparadas com argila comercial. Foram obtidos híbridos expandidos de argila/poliestireno via polimerização *in situ* e foi realizada, assim como no capítulo 3, toda a caracterização, tanto das argilas quanto dos híbridos obtidos, com o acréscimo do estudo da morfologia das espumas obtidas.

Por fim, as conclusões gerais estão listadas no capítulo 5, assim como algumas sugestões para futuros trabalhos.

No capítulo 6 encontram-se referenciados os trabalhos que foram considerados relevantes durante todo o desenvolvimento da presente pesquisa.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para uma melhor apresentação e facilidade de entendimento, a revisão deste trabalho foi dividida em diferentes partes, procurando não perder o foco e a interface entre os diferentes assuntos. A seguir é descrito o estado da arte sobre argilas, argilas organofílicas, nanocompósitos, incorporação de argilas, polimerização, polimerização do estireno em suspensão, polimerização em dióxido de carbono supercrítico, entre outros aspectos que foram utilizados como base para esta pesquisa.

2.1 Argilas Organofílicas

A argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade. Quimicamente, são compostos formados essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Modernamente sabe-se que as argilas são constituídas por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais. Uma argila qualquer pode ser composta por partículas de uma mistura de argilominerais ou por um único argilomineral. Podem, além de alumínio, ferro e magnésio, conter certo teor de elementos alcalinos e alcalinos-terrosos. Ainda outros materiais podem ser verificados na composição da argila, como matéria orgânica, sais solúveis, quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros materiais residuais (Santos, 1989).

Ainda segundo Santos (1989), o Brasil possui indústrias que utilizam argilas de diversos tipos, tais como: indústria cerâmica (cerâmica vermelha e cerâmica branca), indústria de material refratário, indústria de borrachas e plásticos, indústria de papel e papelão, indústria metalúrgica, indústria de pesticidas e inseticidas, indústria de óleos comestíveis e de derivados de petróleo, ainda indústrias que utilizam argilas como catalisadores no craqueamento de petróleo, entre diversas outras aplicações.

Dentre as argilas (silicatos) ordenadas em camadas, a montmorilonita tem sido a mais empregada na preparação de nanocompósitos poliméricos. A grande utilização dessa argila se deve a sua abundância, ao baixo custo e, o mais importante, à capacidade

que essa argila tem de ser expandida e mesmo intercalada ou delaminada por moléculas orgânicas sob condições apropriadas. A bentonita possui como argilomineral predominante a montmorilonita que por sua vez pertence ao grupo das esmectitas dioctaédricas, chamada 2:1 (duas camadas tetraédricas de sílica: uma camada octaedral de hidróxido de alumínio ou magnésio), que por um processo de substituições isomórficas, denominado troca catiônica, requer cátions para compensar as cargas negativas das extremidades de suas camadas. Na Figura 2.1 pode ser observado uma representação da estrutura destes silicatos.

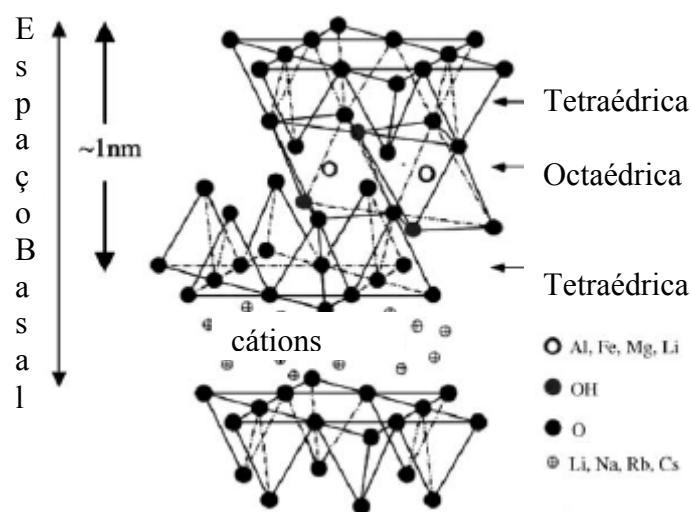


Figura 2.1 – Estrutura dos silicatos 2:1 (Ray e Okamoto, 2003).

Para a aplicação específica na incorporação em polímeros, monômeros ou solventes orgânicos, não pode ser simplesmente utilizada qualquer tipo de argila. Devido a característica predominantemente hidrofílica das argilas, as mesmas precisam sofrer um tratamento específico para aumentar a compatibilidade das argilas com compostos orgânicos. Este tratamento nada mais é do que a troca dos cátions, normalmente de Na^+ e Ca^{2+} , por cátions orgânicos de cadeia longa, aproveitando a característica de capacidade de troca de cátions da argila (*CTC*, expressa em $\text{m}_{\text{eq}}/100\text{g}$). Inúmeros trabalhos, (Zhang e Wilkie, 2004, Wang e Wilkie, 2003, Doh e Cho, 1998, Akelah *et al.*, 1995, etc.) tem relatado uma grande variedade de diferentes cátions, e este tem se constituído em fator primordial para a obtenção de uma argila organofílica capaz de ser incorporada a

compostos orgânicos e desta maneira produzir um nanocompósito com determinadas propriedades realçadas. Ainda segundo Wang e Wilkie (2003), apenas polímeros e solventes que apresentam propriedades hidrofílicas, como politetrahidrofurano (PTHF), poli(cloreto de vinila) (PVC), poli(óxido de etileno) (PEO) podem ser diretamente inseridos dentro deste espaço intercamadas das argilas (galerias) que ocorrem naturalmente, podendo formar nanocompósitos.

Esta seleção de cátions usualmente é realizada por meio de um surfatante catiônico, que apresenta em sua estrutura um radical orgânico de cadeia longa. A seleção de um surfatante catiônico apropriado para a troca iônica é também importante, pois sua estrutura pode determinar o tamanho dos espaços intercamadas da argila e a compatibilidade entre a argila e o polímero ou monômero (Uthirakumar *et al.*, 2004).

Os principais radicais orgânicos empregados são os cátions alquil amônio, pois devido a seu grande volume, resultam em um espaço interlamelar maior na argila (Alexandre e Dubois, 2000, Doh e Cho, 1998). Também Zhang e Wilkie (2004) descrevem que os tratamentos mais comuns para produzir argilas organicamente modificadas são realizados com sais de amônio, e a recomendação é que este cátion contenha pelo menos um radical alquil de cadeia longa, com 12 carbonos ou mais. Entretanto, uma vasta quantidade de cátions tem sido descrita na literatura, tais como amônio polifosfato, melanina fosfato, fosfato pentaeritritol e fosfonato cíclico (Harrocks *et al.*, 2005), surfatante vinilbenzildimetildodecilamônio (Fu e Qutubuddin, 2001), íon tripolium substituído (Zhang e Wilkie, 2004), cloreto de cetilpiridina (Yei *et al.*, 2005), octadecilamina, brometo de hexadeciltrimetilamônio, cloreto de benzalcônio e vinilbenzilalquildimetilamônio (Fu e Qutubuddin, 2005).

Além de cátions, pode ser encontrado na literatura trabalhos que preparam um oligômero entre o polímero e a argila (Zheng *et al.*, 2006, Zhang *et al.*, 2006, Chigwada *et al.*, 2005) e trabalhos que preparam e utilizam um híbrido argila/iniciador (Uthirakumar *et al.*, 2004, Uthirakumar *et al.*, 2005).

Após o devido tratamento de argilas predominantemente hidrofílicas com um cátion orgânico de cadeia longa tem-se, portanto, uma argila organofílica. Esta argila possui boa interação com compostos orgânicos e portanto boa compatibilidade com monômeros orgânicos. Na grande maioria dos trabalhos disponíveis na literatura os

autores preparam ou sintetizam a argila organofílica que posteriormente será incorporada aos polímeros. Entretanto, alguns trabalhos descrevem a utilização de argilas organofílicas comerciais, e portanto, focam seus objetivos na obtenção e estudo do nanocompósito, como Causin *et al.* (2005) e Ryu *et al.* (2004) (argila Cloisite 10A), argila fornecida pela Southern Clay, não se prendendo ao estudo e caracterização da argila *in situ*. Também Camino *et al.* (2004) estudaram diversas argilas comerciais (Nanofil 757, Nanofil 848, Nanofil 15, Nanofil 32, Cloisite 25A e Cloisite 30B). A pequena quantidade de trabalhos disponíveis na literatura que abordam o uso de argilas comerciais pode estar relacionada com o fato de ser o cátion utilizado na preparação da argila um grande segredo industrial. Isso acaba dificultando estudos de caracterização de argilas comerciais, uma vez que os fornecedores não repassam informações sobre composição de suas argilas organofílicas. Por outro lado, a investigação por parte de empresas privadas de novas argilas organofílicas vem crescendo sistematicamente com o passar dos anos, visto que o interesse em modificar as características de polímeros comerciais existentes é muito grande, seja para realçar determinadas propriedades ou para conferir outras que o material polimérico puro não apresenta.

Neste trabalho, foram utilizadas argilas organofílicas comerciais, uma vez que o interesse deste estudo esteve centrado na obtenção do nanocompósito (polímero com propriedades realçadas) e não na obtenção e estudo de argilas organofílicas. Esta decisão de não preparar a argila utilizada foi tomada com o intuito de agilizar o estudo e não se prender a todos os aspectos que cercam o estudo de preparação de argilas, o que permitiu a concentração de esforços na obtenção dos nanocompósitos. Para complementação do trabalho, foi realizada a devida caracterização das argilas comerciais empregadas no decorrer do desenvolvimento desta pesquisa.

2.2 Poliestireno – Aspectos Gerais

Este item tem por objetivo descrever sucintamente os principais aspectos que cercam a obtenção do poliestireno, bem como suas principais aplicações, além de breves comentários e descrição a cerca da polimerização do estireno em suspensão.

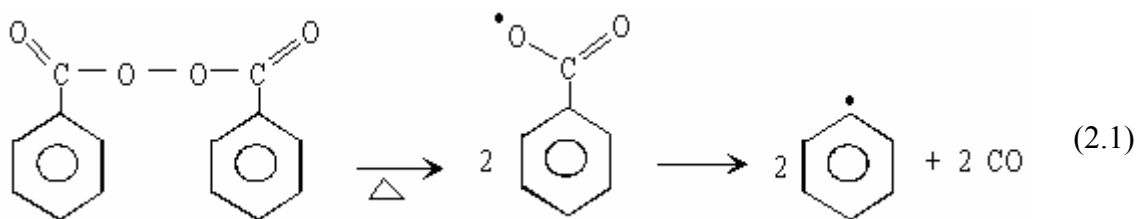
2.2.1 A Polimerização do Estireno

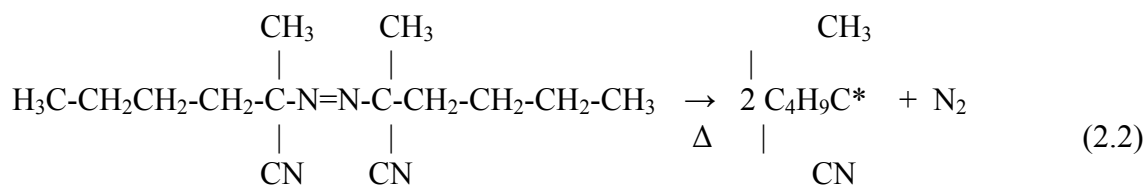
A polimerização do estireno é geralmente reconhecida como sendo uma reação de polimerização com crescimento de cadeia. A taxa desta reação é muito rápida, se comparada à taxa de iniciação, e leva à formação de cadeias com altos pesos moleculares logo nos primeiros instantes da reação. Por exemplo, o tempo requerido para o crescimento de mil unidades de cadeia do poliestireno, a altas temperaturas, varia de 0,001 à 0,01 segundos. As energias requeridas para o crescimento destas cadeias são comparavelmente pequenas, e são supridas pela exotermicidade da reação. As reações de polimerização via radicais livres apresentam três etapas básicas que constituem seu mecanismo reacional: a iniciação, a propagação e a terminação.

A reação de polimerização via radicais livres ocorre quando um agente químico se decompõe por aquecimento, por exemplo, formando espécies químicas altamente reativas (radicais livres). Estes radicais reagem com as moléculas de estireno formando um novo radical, que irá reagir com outras moléculas de monômero até que ocorra a terminação.

O monômero estireno, um alceno com uma ligação dupla, pode sofrer iniciação aniônica, catiônica ou radicalar. Por serem muito seletivas, as iniciações iônicas são menos freqüentes que as radicalares, uma vez que os iniciadores radicalares polimerizam quase todas as ligações duplas carbono-carbono. As reações de polimerização do estireno via radicais livres, iniciadas quimicamente, normalmente utilizam como iniciadores os seguintes compostos: Peróxido de Dibenzoíla (*BPO*) e 2,2'-Azobisisobutironitrila (*AIBN*). Entretanto outros diversos iniciadores também podem ser utilizados.

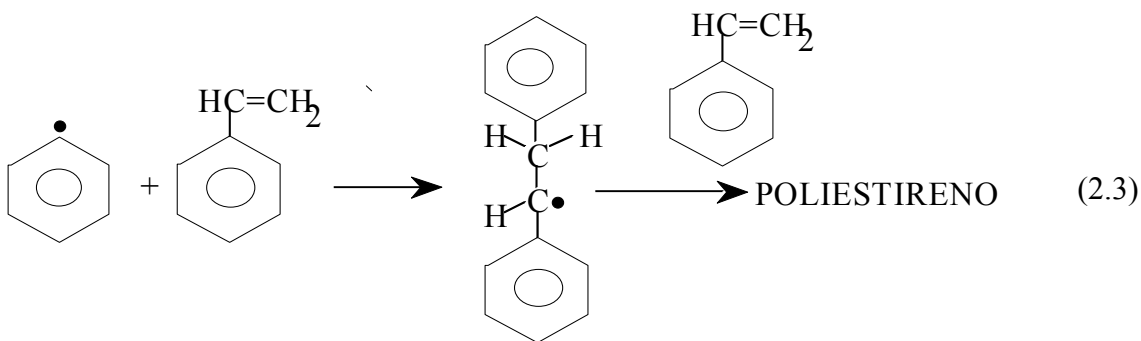
Nas Equações 2.1 e 2.2 são apresentados os esquemas da reação de decomposição dos iniciadores *BPO* e *AIBN*, respectivamente, em radicais livres.





Na Equação 2.3 é apresentado um esquema genérico da reação de polimerização do estireno.

As Equações 2.1 e 2.2, juntamente com a Equação 2.3, ilustram a rota tradicionalmente utilizada na obtenção do poliestireno via radicais livres, por meio de iniciadores monofuncionais. O emprego deste tipo de iniciadores já foi exaustivamente estudado, bem como a cinética de polimerização via radicais livres por meio de iniciadores monofuncionais, como pode ser verificado em Hui e Hamielec (1972), Husain e Hamielec (1978), Martin e Hamielec (1982), Brooks (1997), entre diversos outros trabalhos.



2.2.2 Polimerização do Estireno em Suspensão

Num sistema de polimerização em suspensão, um ou mais monômeros insolúveis, contendo o iniciador, são dispersos numa fase contínua (geralmente água), pela combinação de agitação vigorosa e adição de agentes de suspensão (agentes estabilizadores). As condições de agitação são mantidas enquanto as gotas de monômero avançam de um estado líquido de alta mobilidade, passando por uma dispersão altamente

viscosa (conversão entre 20 e 60%), para partículas sólidas de polímero. Os estabilizadores previnem a coalescência inicialmente e estabilizam as partículas de polímero que possuem grande tendência à aglomeração a medida que avançam para o estágio viscoso. Após esse estágio viscoso, as partículas alcançam o *PIP*, Ponto de Identificação da Partícula, a partir do qual não existe mais o risco de aglomeração das partículas e consequente perda da estabilidade.

Na realidade, uma polimerização em suspensão nada mais é do que uma polimerização em massa que ocorre dentro de cada gotícula suspensa. Por este motivo, considera-se que cada gotícula atua como um mini- reator, pois uma gota não influencia na cinética da outra. Desta forma, a cinética de polimerização em suspensão é tratada da mesma maneira que a cinética de polimerização em massa.

O processo de polimerização em suspensão apresenta diferenças significativas quando comparado aos demais processos, como massa e emulsão. Justamente devido a essas diferenças, algumas vantagens, bem como desvantagens, podem ser observadas e discutidas. Vários autores discorreram sobre essas vantagens/desvantagens, como Yuan *et al.* (1991), Albright e Bild (1975), etc. Abaixo as principais vantagens da polimerização em suspensão frente aos demais processos:

- fácil remoção de calor e controle de temperatura;
- baixa viscosidade da fase dispersa;
- baixos custos de separação se comparado com sistemas em emulsões;
- baixos níveis de impurezas no produto polimérico se comparado com sistemas em emulsões;
- produto final na forma particulada.

Dentre as principais desvantagens, pode-se citar:

- problemas de tratamento de efluentes, pois a água do meio contínuo precisa ser tratada de maneira correta;
- baixa produtividade para o mesmo volume do reator, se comparado com os sistemas em massa;
- dificuldade de se manter a produção de copolímeros homogêneos durante a batelada;
- adesão do polímero nas paredes do reator, chicanas, pás do agitador e outras superfícies internas;

Os dois maiores desafios em uma planta de polimerização do estireno em suspensão consistem inicialmente em se garantir a estabilidade da suspensão, ou seja, determinar os parâmetros que possibilitem a obtenção do polímero (agitação, tipo de agente estabilizante, concentração do agente estabilizante, tempo de adição deste agente). O segundo desafio é o controle da distribuição do tamanho final das partículas de polímero. O tamanho médio e a distribuição do tamanho das partículas também dependem de fatores como tipo do monômero, tipo e concentração de agente estabilizante e condições de agitação.

Na prática, os fatores geométricos do reator e do agitador são determinados, principalmente, pela produtividade requerida. A cinética de reação determina os parâmetros operacionais. Os fatores remanescentes para o controle da distribuição do tamanho das partículas são a intensidade de agitação, tipo, tempo de adição e concentração de estabilizante.

Embora o processo de polimerização em suspensão tenha sido extensivamente estudado ao longo dos últimos 50 anos, a situação atual é que seu entendimento é ainda limitado. Desta forma, muito conhecimento empírico ainda é empregado no desenvolvimento de novos materiais e nos procedimentos de *scale-up*. Dentre os aspectos da polimerização em suspensão que ainda não foram totalmente esclarecidos, pode-se destacar: a variação do comportamento reológico da massa reacional durante a polimerização, a não-homogeneidade da dissipação de energia ao longo do reator, sua relação com a cinética de polimerização e com os fenômenos de quebraamento e coalescência (Vivaldo-Lima *et al.*, 1997).

2.3 Nanocompósitos de Polímero/Argila (PLS)

A partir deste tópico será tratado especificamente sobre os nanocompósitos de polímero/argila, também conhecidos por polisilicatos em camadas (do inglês “polymer layered silicates”). De maneira objetiva serão discutidos os principais trabalhos que obtiveram os mais diferentes nanocompósitos, procurando realizar uma breve discussão sobre os mais importantes e relevantes.

2.3.1 Aspectos Gerais

Nanocompósitos poliméricos são considerados uma classe recente de materiais que apresentam propriedades muito superiores às dos compósitos poliméricos convencionais ou ainda de polímeros puros, tais como, módulo elástico e resistência mecânica mais elevadas, transparência e baixa permeabilidade a gases (Giannelis, 1996).

Esta melhora nas propriedades é alcançada através de uma pequena fração volumétrica de carga (1-6%), devido as características inerentes a estas cargas e sua interação com a matriz polimérica. Os nanocompósitos poliméricos possuem a vantagem adicional de poderem ser processados com as técnicas e equipamentos convencionais utilizados para polímeros não-carregados (extrusoras, injetoras).

A síntese de nanocompósitos de polímero-silicato pode ser realizada de três formas principais (Giannelis, 1996; Alexandre e Dubois, 2000): polimerização *in-situ*; intercalação/dispersão do polímero a partir de uma solução; e intercalação a partir do estado fundido, envolvendo mistura do silicato com o polímero e aquecimento dessa mistura acima do ponto de derretimento do polímero. Estes métodos irão afetar a forma como a argila se encontra dispersa na matriz polimérica.

É possível obter-se basicamente duas estruturas de nanocompósitos poliméricos: intercalada, na qual uma cadeia do polímero é intercalada entre as camadas do silicato, resultando numa estrutura com camadas alternadas, e delaminada ou exfoliada, na qual as camadas do silicato são delaminadas e dispersas na matriz polimérica de maneira contínua, como pode ser observado na Figura 2.2. De acordo com Giannelis (1996), essa segunda estrutura permite a obtenção de propriedades melhores quando comparada à primeira estrutura. No entanto, ainda não é possível generalizar esta observação. Segundo Morgan e Harris (2004), não se conhece que nível de dispersão da argila (exfoliada, intercalada) é necessário para se obter a propriedade particular de interesse. Por exemplo, acredita-se que em certos sistemas a exfoliação é desejada para propriedades mecânicas, mas não necessariamente para propriedades de inflamabilidade, cujas propriedades melhoram com o intercalamento (Wang *et al.*, 2002). Uma terceira estrutura seria a simples dispersão da argila na matriz polimérica sem o aumento do espaçamento basal, neste caso considera-se que foi formado apenas um compósito sem alteração da

nanoestrutura do material. Ainda na Figura 2.2a é possível observar-se um esquema que representa um pelete de argila, com as suas dimensões. Na Figura 2.2b é apresentado novamente o esquema de um silicato em camadas (2:1). Já na Figura 2.2c pode ser visualizado um esquema que representa os tipos de estrutura de nanocompósitos poliméricos. Esta figura apresenta, além das duas estruturas clássicas (intercalada e exfoliada) uma terceira (intercalado e floculado), que consiste em um meio termo entre as outras duas estruturas. Porém, nem todos os autores utilizam esta terceira estrutura na classificação de nanocompósitos, decrevendo apenas estruturas intercaladas e exfoliadas.

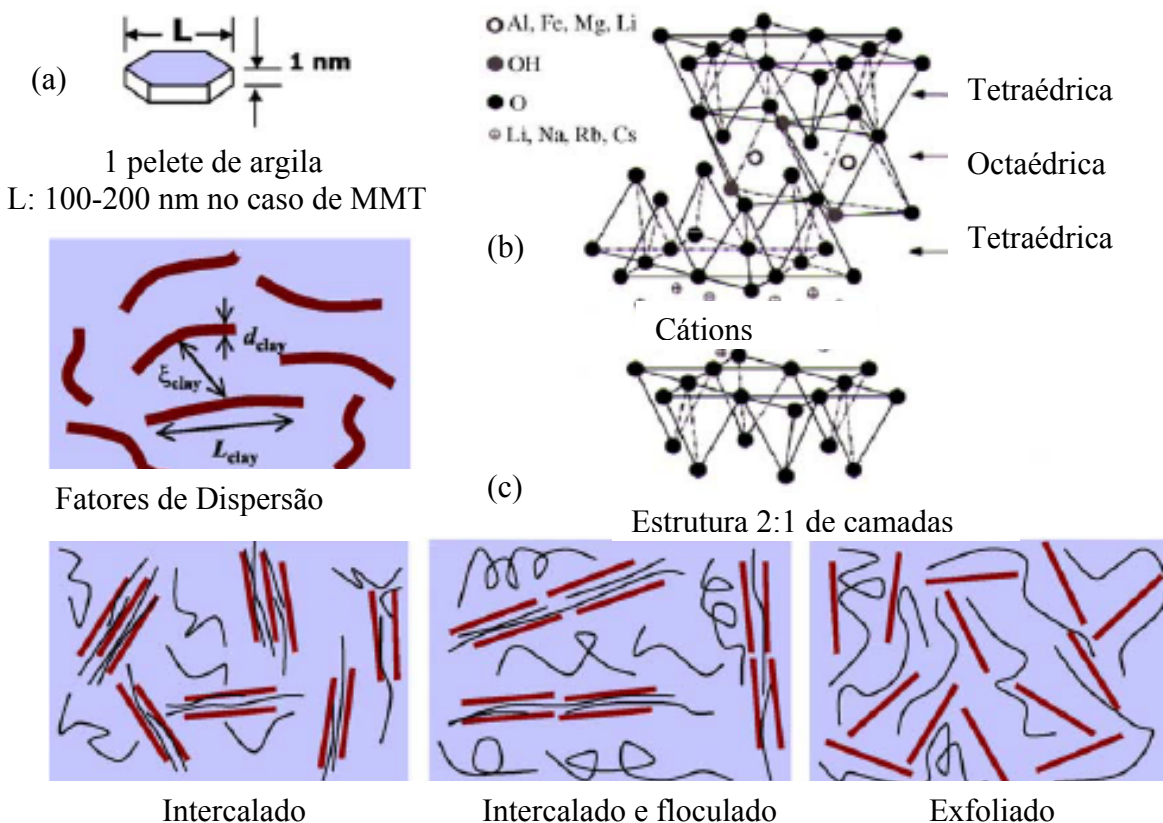


Figura 2.2 - Preparação de Nanocompósitos de Poliestireno (Ray e Okamoto, 2003).

Inúmeros trabalhos utilizando as três maneiras de se obter nanocompósitos podem ser encontrados na literatura. Apesar de algumas pequenas diferenças, basicamente todos os trabalhos apresentam os mesmos procedimentos, ou pelo menos a idéia básica dos métodos. A obtenção via polimerização *in situ*, como o próprio nome indica, acontece quando o nanocompósito é obtido diretamente da polimerização do monômero (ou

monômeros). Neste caso, a dispersão da argila e obtenção do nanocompósito acontecem ou simultaneamente ou em sequência, ocorrendo a polimerização logo após a dispersão da argila no monômero. A grande maioria dos trabalhos que utilizam a técnica de obtenção de nanocompósitos por polimerização *in situ* o fazem por meio de polimerização em emulsão ou por meio de polimerização em massa. A intercalação/dispersão a partir de uma solução consiste na dissolução do polímero em um solvente apropriado e da adição da argila a essa solução. Após homogeneização, o solvente é evaporado e a argila incorporada pelo polímero. A intercalação a partir do estado fundido consiste em se misturar a argila ao polímero em estado de fusão, em método semelhante a obtenção de blendas de polímeros, ou a adição da argila à rosca de extrusoras ou injetoras. Por se tratar esse estudo da obtenção de nanocompósitos via polimerização *in situ*, este método será discutido na sequência, em detrimento aos outros métodos.

Wang e Wilkie (2003) obtiveram nanocompósitos de argila/poliestireno por meio de polimerização *in situ* em massa utilizando uma argila organofílica preparada pelos próprios pesquisadores. Foi observado que na polimerização em massa a argila não foi uniformemente distribuída por toda a matriz polimérica, portanto o polímero apresentou algumas características de microcompósito. Mesmo assim, a comparação com os dados de análise termogravimétrica (*ATG*) entre o nanocompósito obtido e o poliestireno virgem indicou um aumento na temperatura de degradação de aproximadamente 50°C para o nanocompósito frente ao polímero virgem.

Uthirakumar *et al.* (2004) estudaram a obtenção de nanocompósitos de PS/montmorilonita via polimerização intercalativa por radicais livres *in situ* com 1, 3 e 5% de carga de um novo radical iniciador/montmorilonita (iniciador/*MMT*) híbrido. Os autores afirmaram que as camadas de silicatos foram bem exfoliadas para 1 e 3% de carga, mas pouco exfoliados para 5%, devido a predominante polimerização extra galeria, ou seja, polimerização fora das intercamadas da argila, sobre a polimerização intra galeria (polimerização entre as camadas da argila). A temperatura de degradação térmica e a temperatura de transição vítrea aumentaram com o aumento da carga de radical híbrido, até 3%. Observaram também que existe uma competição entre as viscosidades das fases intra e extra-galeria durante a polimerização *in situ*. A exfoliação somente é possível

quando a polimerização intra-galeria for no mínimo igual, ou mais rápida que a polimerização extra-galeria. A grande quantidade de híbrido iniciador/*MMT* nas cargas de 5%, e a alta concentração de monômero na região extra-galeria, favorecem a polimerização extra em detrimento da polimerização intra galeria, o que diminui a exfoliação (obtenção de nanocompósitos exfoliados) para 5% de carga de argila. Este resultado indica que a estabilidade térmica do nanocompósito *PS/MMT* depende da quantidade de argila e da exfoliação na matriz de *PS*.

Ainda Uthirakumar *et al.* (2005) prepararam nanocompósitos de argila/poliestireno *in situ* usando um iniciador catiônico híbrido montmorilonita intercalado. A estrutura esfoliada resultou da predominante polimerização intra-galeria sobre a polimerização extra-galeria devido ao ancoramento do radical iniciador dentro das galerias de argila. Muitas propriedades críticas dos nanocompósitos, como temperatura inicial de degradação térmica, temperatura de transição vítrea, módulo de empacotamento, módulo de Young e tensão de estiramento foram estimadas e comparadas com dados da literatura. O realce nessas propriedades foram significativos quando comparadas com dados reportados na literatura, principalmente devido a eficiência da exfoliação e dispersão da argila na matriz de *PS*. Segundo os autores, tais melhoras nas propriedades resultaram de interações interfaciais entre as camadas individuais ultrafinas de argila e as moléculas de polímero. Os autores ainda afirmam que para a preparação de um nanocompósito argila/polímero exfoliado, o método de polimerização *in situ* tem provado ser a melhor aproximação, sobre o método de derretimento em blendas e o método de mistura por solução.

Yei *et al.* (2005) estudaram a preparação de nanocompósitos de argila/poliestireno por polimerização em emulsão. Os nanocompósitos foram exfoliados com 3% de argila sobre a quantidade de poliestireno (*PS*). Foram empregados dois surfatantes para a montmorilonita: cloreto de cetilpiridina (*CPC*) e cloreto de cetilpiridina com complexo de inclusão (*CPC/ α -CD*). O complexo de inclusão foi caracterizado por *DRX*, *NMR* e *ATG*. O valor para a *T_g* do nanocompósito apresentou-se 6°C acima, em comparação com o *PS* puro, e a temperatura de decomposição térmica ficou 33°C maior.

Fu e Qutubudim (2001) obtiveram nanocompósitos de poliestireno argila por polimerização via radicais livres de estireno contendo uma argila montmorilonita (*MMT*)

organofílica dispersada. A exfoliação da *MMT* na matriz de poliestireno foi realizada e caracterizada por difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão (*MET*). Os nanocompósitos exfoliados apresentaram módulo dinâmico e temperatura de decomposição maiores que o poliestireno puro. A quantidade desejada de *MMT* foi dispersa no monômero de estireno. A mistura foi agitada em ultrassom por 4 horas. Então, 0,5 % em peso (base estireno) foi adicionado a dispersão. As amostras foram borbulhadas com nitrogênio por 15 minutos, e polimerizadas em um banho de óleo a 60°C por no mínimo 48 horas para obter nanocompósitos poliestireno-argila.

Em outro estudo, Fu e Qutubudim (2005) prepararam organoargilas por troca catiônica de montmorilonitas com três surfactantes comerciais: octadecilamina (*ODA*), brometo de hexadeciltrimetilamônio (*HTAB*), cloreto de benzalconio (*BAC*) e um surfatante sintetizado pelos pesquisadores, o cloreto de vinilbenzilalquildimetilamônio (*VDAC*). Nanocompósitos de *PS*/argila foram obtidos via polimerização *in situ*. Medidas de *DRX* e *MET* indicaram que nanocompósitos obtidos com *HTBA* e *ODA* montmorilonita favoreceram a produção de nanocompósitos intercalados, enquanto *VDAC*-*MMT* forneceu um nanocompósito exfoliado.

Wang *et al.* (2005) prepararam copolímero de metacrilato de metila/ácido metacrílico via polimerização *in situ* por emulsão utilizando o método “Electrospinning” para melhorar as propriedades térmicas. “Electrospinning” é um método efetivo para a produção de fibras poliméricas com faixa de diâmetros que variam de nanômetros a microns, para produção de nanofibras para áreas como eletrônica molecular, filtração, engenharia de tecidos, sensores, roupa protetiva e reforçar componentes em nanocompósitos. No “electrospinning”, uma fibra solidificada é formada de um jato de polímero líquido carregado eletricamente na presença de um campo elétrico externo. Para a preparação de nanocompósitos, 5% em peso de silicato por massa de monômero foram pré misturadas vigorosamente em água sob nitrogênio para promover a esfoliação previamente a adição de monômeros e iniciador para polimerização. As dispersões foram vigorosamente agitadas ao menos por 72 horas a temperatura ambiente. Os resultados sugerem que o tamanho da partícula de argila pode ter um importante papel em afetar a facilidade da esfoliação de argila nos nanocompósitos.

Zhang e Wilkie (2004) compararam nanocompósitos de argila/poliestireno obtidos por polimerização em massa e por polimerização em emulsão. Esses autores afirmam que quando se obtém nanocompósito por polimerização em massa, o espaçamento basal não sofre alteração, indicando que não é formado um nanocompósito. Entretanto, quando o poliestireno na presença de argila é polimerizado em emulsão, um nanocompósito exfoliado pode ser formado. Análises de *DRX* mostraram que para a polimerização em massa, o nanocompósito resultante apresentou tactóides de argila, implicando que a argila não está homogeneamente dispersa no polímero. Já para a polimerização em emulsão, pode-se ver que a argila foi bem dispersada na matriz polimérica. Nas análises de *MET* em alta resolução, pode-se perceber camadas individuais de argila. Algumas delas estão em forma de placas (registro) com outras camadas de argilas, enquanto outras não mostram registro. Este material pode ser mais apuradamente descrito como um nanocompósito intercalado-exfoliado. A afirmação destes autores que quando se obtém um nanocompósito por polimerização em massa o espaçamento basal não sofre alteração, pode ser questionada, uma vez que a forma como a argila e o monômero são compatibilizados antes da polimerização é fundamental para a determinação da estrutura do nanocompósito formado. Se a correta preparação da mistura argila/monômero não for realizada, o método de polimerização não será capaz de determinar a estrutura do nanocompósito.

Zhang *et al.* (2006) apresentam uma visão diferente sobre a maior parte dos trabalhos, quando afirmam que a obtenção de nanocompósitos por intercalação a partir do estado fundido é preferida frente a polimerização *in situ*. Estes autores utilizaram uma argila modificada oligomericamente para fabricar nanocompósitos de polímeros estirênicos, como o poliestireno (*PS*), poliestireno de alto impacto (*HIPS*), copolímero Estireno/Acrilonitrila (*SAN*) e terpolímero Acrilonitrila/Estireno/Butadieno (*ABS*) por cisalhamento em blendas (fusão). Porém, a principal contribuição destes autores foi a inclusão da análise de calorimetria de cone para estudos de propriedades de flamabilidade dos nanocompósitos obtidos. Na calorimetria de cone, os parâmetros avaliados são o tempo de ignição (t_{ing}); a taxa de calor liberado, em especial seu pico no valor (*PHRR*); o calor total liberado (*THR*), uma medida de quanto de polímero na verdade entrou em combustão; a área específica de extinção (*SEA*), uma medida da quantidade de fumaça

produzida durante a combustão; e a taxa de perda de massa (*MLR*). A calorimetria de cone também fornece informações úteis quanto a formação do nanocompósito, uma vez tem sido demonstrado que microcompósitos essencialmente não fornecem redução no pico de taxa de calor, enquanto nanocompósitos apresentam reduções significativas. Com esta análise, os autores afirmam que não apenas bons resultados de *ATG*, *DRX* e *MET* são suficientes para o estudo de propriedades térmicas, pois foram encontrados casos em que mesmo para nanocompósitos bem dispersos as taxas de liberação de calor e perda de massa da calorimetria de cone indicaram valores próximos aos dos polímeros virgens.

Zheng *et al.* (2006) fizeram um trabalho muito semelhante ao descrito acima (Zhang *et al.*, 2006). A principal diferença é que a argila utilizada para obtenção dos nanocompósitos foi uma argila oligomérica modificada com metacrilato de metila. Também foram preparados nanocompósitos de polímeros estirênicos, como poliestireno (*PS*), terpolímero Acrilonitrila/Estireno/Butadieno (*ABS*), polipropileno (*PP*) e polietileno (*PE*) por cisalhamento em blendas (fusão). A calorimetria de cone foi utilizada para caracterizar os nanocompósitos obtidos.

Chigwada *et al.* (2005) estudaram a sinergia entre nanocompósitos e baixos níveis de bromo na produção de poliestireno retardante a chama. A presença de dibromoestireno aumenta o retardamento a chama de nanocompósitos de poliestireno quando comparado com polímero virgem e nanocompósitos de poliestireno preparados com argilas organicamente modificadas sem halogênios. Os nanocompósitos foram preparados por polimerização em massa e fusão em blendas e foram avaliados por *DRX*, *MET*, *ATG* e análise de calorimetria de cone. A polimerização em massa produziu nanocompósitos com reduzido pico de taxa de liberação de calor, redução na taxa total de calor liberado e aumento na estabilidade térmica. Vale a pena ressaltar que estas melhorias foram conseguidas com cargas de argilas menores que 3% e contendo menos que 4% de bromo. A maior vantagem oferecida por nanocompósitos é a redução no pico da taxa de liberação de calor. Usualmente também estão associados com pequenas reduções no tempo de ignição, que pode não ser significativa, e em mudanças no calor total liberado. Isto significa que a formação de nanocompósitos resulta em compostos que facilmente entram em ignição e também, assim como o polímero virgem, eventualmente queimarão inteiramente. Por outro lado, aditivos halogenados e também não halogenados, têm

efetivamente diminuído o pico de taxa de liberação de calor e o calor total liberado. Entretanto, o tempo de ignição não muda comparado com o polímero virgem. A desvantagem destes aditivos é a grande quantidade necessária, e problemas ambientais associados a degradação destes aditivos.

Cho e Paul (2001) verificaram que a adição de 5% de argila organofílica à poliamida-6 diminui a temperatura de fusão (devido à diminuição do tamanho dos cristalitos) e aumenta a temperatura de cristalização no resfriamento (devido ao efeito nucleante da argila). Com relação ao módulo elástico de tração sub-Tg, Messersmith e Giannelis (1996) encontraram aumentos de 60% no seu valor para resinas epóxi contendo 4% de argila organofílica relativamente à resina pura.

Visando melhorar as propriedades de retardamento de chama de uma resina epoxi, Camino *et al.* (2004) estudaram a incorporação *in situ* de diversas argilas comerciais (Nanofil 757, Nanofil 848, Nanofil 15, Nanofil 32, Cloisite 25A e Cloisite 30B). Os resultados indicaram comportamentos muito diferentes, ocorrendo um decréscimo do espaçamento basal para a argila Nanofil 32, e apenas uma simples dispersão para as argilas Nanofil 757 e Nanofil 15. Com as demais argilas foi observada a obtenção de um nanocompósito intercalado, sendo que o maior aumento do espaçamento basal foi obtido com a argila Nanofil 848. Neste trabalho foi utilizado também um agente retardante de chama, o 2,2-Bis (3-dietiloxifosfonil-4-hidroxifenil) propano, (*BisP*), sintetizado pelos autores. A calorimetria de cone foi utilizada para comparar as propriedades de retardamento de chama da Resina Epoxy, do nanocompósito Resina Epoxy/Nanofil 848, Resina Epoxy/*BisP* e do nanocompósito Resina Epoxy/*BisP*/Nanofil 848. Os resultados indicaram uma redução no pico da taxa de liberação de calor em torno de 35% para a Resina Epoxi com o agente retardante de chama (*BisP*) e para o nanocompósito Resina Epoxi/Nanofil 848, quando comparados a Resina Epoxi. No entanto, o resultado mais interessante deste trabalho foi observar o efeito do aditivo retardante de chama e da argila Nanofil 848. Neste caso, para o nanocompósito Resina Epoxi/Nanofil 848 foi observada uma redução de 70% no pico da taxa de liberação de calor, quando comparado a Resina Epoxi.

2.4 Obtenção de Nanocompósitos Argila/Polímero em Dióxido de Carbono Supercrítico

2.4.1 Fluidos Supercríticos – Caso Particular do CO₂

A primeira observação dos fluidos supercríticos ocorreu em 1822, mas foi somente em 1970 que a tecnologia supercrítica e a industrialização foram desenvolvidas. O que é um fluido supercrítico? Pode-se encontrar na literatura várias definições de fluidos supercríticos, conforme segue:

- um fluido está em condição supercrítica quando sua temperatura, sua pressão e sua densidade são superiores aos valores críticos (Dar e Poliakoff, 1999);
- o ponto crítico é o estado termodinâmico no qual a fase líquida e a fase gasosa de uma substância coexistem no equilíbrio. A uma temperatura superior a temperatura crítica nenhuma fase líquida sozinha pode existir (Weast et al, 1989);
- próximo da densidade crítica, as propriedades de um fluido supercrítico são de certa maneira intermediárias entre as de um líquido e de um gás. Um fluido supercrítico pode dissolver certos sólidos estando em contato com o gás, graças a sua difusividade elevada e a viscosidade muito baixa. Em outros, os fluidos supercríticos são fortemente compressíveis e a densidade (e portanto as propriedades dissolventes) podem “ser adaptadas” em um largo domínio de pressão (Kajimoto, 1999, Tucker, 1999);

O dióxido de carbono supercrítico (CO₂) é o fluido supercrítico mais popular e mais estudado. A popularidade do CO₂ como meio supercrítico vem de um grande número de razões. Principalmente, o dióxido de carbono tem parâmetros supercríticos facilmente acessíveis, com uma temperatura crítica de apenas 31°C e uma pressão crítica de 7,38 MPa (Cooper, 2000; Reid *et al*, 1978). Outra razão está ligada a sua não-toxicidade.

Talvez a propriedade mais atraente dos fluidos supercríticos seja sua capacidade de ajustar sua densidade e por consequência, sua janela de solubilidade. Variações pequenas de temperatura ou de pressão terão como consequência variações muito significativas sobre a densidade.

2.4.2 Aplicações do CO₂ Supercrítico

As utilizações do dióxido de carbono nas condições supercríticas como solvente de síntese e como tratamento de polímero são duas vias exploradas em pesquisa que suscitam muita atenção. As propriedades físicas únicas dos fluidos supercríticos oferecem novas oportunidades para a química de materiais, não somente em ciência de polímeros, mas igualmente nos setores como síntese orgânica, catálise homogênea e heterogênea e química de coordenação (Jessop e Leitner, 1999). A utilização do CO₂ como solvente oferece numerosas vantagens do ponto de vista da química, do meio ambiente e da economia.

A solubilidade elevada dos fluor polímeros e dos siloxanos amorfos no CO₂ permitiu aumentar o campo de aplicação do CO₂ em condições supercríticas. Os polímeros amorfos fortemente fluorados são igualmente utilizados nos domínios da pintura, litografia, extração e síntese de microemulsão em condições supercríticas. Estas microemulsões realizadas em uma mistura de CO₂ – água representam um um campo promissor para as reações químicas, a síntese de materiais e a manipulação de biomoléculas hidrofílicas.

A introdução de aditivos nos polímeros cristalinos se realiza eficazmente na presença de CO₂ em pressões suficientemente altas (Berens et al, 1992). O CO₂ permite a difusão do aditivo no polímero, sob ressalva da boa solubilidade do aditivo e do polímero no CO₂. Após uma despressurização de um sistema de CO₂/polímero/aditivo, o CO₂ é rapidamente desorvido e o grau de plastificação é bruscamente reduzido, deixando o aditivo absorvido no polímero na taxa esperada.

O fraco poder de solubilização do CO₂ é igualmente explorado por setores tais como o fracionamento de polímeros, a extração e purificação seletiva de polímero e a formação de partículas de polímeros por precipitação em um não-solvente (Jessop e Leitner, 1999). O CO₂ supercrítico pode igualmente ser utilizado como não-solvente e participar na formação de polímeros porosos.

2.4.3 Utilização do CO₂ em Condições Supercríticas para a Elaboração de Espumas de Polímeros

O CO₂ apresenta muitas vantagens para a obtenção de polímeros expandidos (espumas de polímeros) (Cooper, 2000, 2003).

A produção de materiais porosos conduz, normalmente, a liberação de solventes vaporizados no ambiente. A utilização de CO₂ supercrítico como agente de expansão poderá oferecer vantagens ambientais significativas. As estruturas porosas são muito utilizadas nas aplicações biomédicas (por exemplo, engenharia de tecidos), onde existem limites estritos sobre as quantidades de solvente orgânico residual, que podem permanecer nos materiais. O CO₂ é uma substância não tóxica, portanto, bem adaptada a esta aplicação, com uma secagem rápida e fácil, uma vez que o CO₂ é um gás à temperatura ambiente.

Em razão de sua compressibilidade, o CO₂ supercrítico é perfeitamente adaptado à elaboração de polímeros expandidos. Além disso, o processo de expansão de polímero exige que o material esteja derretido ou fortemente plastificado. Como é sabido, o CO₂ supercrítico é um excelente agente plastificante para um grande número de polímeros (Berens *et al.*, 1992).

Do ponto de vista industrial, o CO₂ é barato, não tóxico, não inflamável e facilmente disponível com um elevado grau de pureza. Do ponto de vista químico, é relativamente inerte. Por todas essas vantagens, o CO₂ se apresenta como um excelente agente de expansão.

Os polímeros microcelulares são espumas com tamanhos de células inferiores ou iguais a 10 µm. O processo de formação de espumas poliméricas utilizando o fluido CO₂ compreende duas etapas: i) formação de solução polímero/fluido CO₂ e ii) diminuição rápida da solubilidade do CO₂ no polímero para criar a nucleação microcelular e desenvolver a porosidade. Dois parâmetros de base devem ser ajustados: a temperatura e/ou a pressão do CO₂ supercrítico (Ngo, 2007).

3 OBTENÇÃO DE HÍBRIDOS ARGILA/POLIESTIRENO

3.1 Considerações e Objetivos

Parte central do estudo, a etapa de obtenção dos híbridos (ou nanocompósitos) de argila/poliestireno sempre compreendeu o principal objetivo e grande motivação para elaboração desta tese.

A identificação, execução e domínio de todas as etapas para obtenção de nanocompósitos de argila/poliestireno via polimerização *in situ* foi desenvolvida e será relatada ao longo deste capítulo. Estas etapas compreendem desde a seleção de fornecedores de argilas, passando pela caracterização destas argilas, seguindo pela obtenção de híbridos argila/poliestireno por diferentes técnicas de polimerização, chegando a caracterização dos nanocompósitos obtidos e estudo de algumas propriedades de interesse. A grande complexidade do tema forçou, em algumas situações, mudanças de focos ou de abordagens, que serão devidamente relatadas e justificadas ao longo deste capítulo, bem como confirmou algumas expectativas e revelou novas informações.

Sem o intuito de esgotar o tema, o objetivo desta etapa foi mapear toda a obtenção de nanocompósitos, relatando as decisões tomadas, as análises realizadas e os resultados obtidos. De maneira sucinta, pode-se listar como principais metas desta etapa:

- (1) Seleção de argilas organofílicas de diferentes fornecedores, com potencial para aplicação na polimerização *in situ*;
- (2) Caracterização das argilas organofílicas selecionadas;
- (3) Obtenção de híbridos de argila/poliestireno via polimerização *in situ* em massa;
- (4) Caracterização dos híbridos obtidos via polimerização *in situ* em massa;
- (5) Obtenção de híbridos argila/poliestireno via polimerização *in situ* em suspensão;

3.2 Materiais e Métodos

Parte fundamental da obtenção de nanocompósitos de polímero/argila, o processo de seleção de argilas organofílicas compreende etapa vital para o sucesso na síntese de nanocompósitos. De maneira geral, observa-se na literatura técnica que não se dispõe

muita atenção a esta etapa, sendo que normalmente apenas a característica organofílica é levada em conta na seleção das argilas a serem utilizadas. Também neste trabalho este critério foi utilizado, juntamente com alguns outros aspectos, desde os de caráter mais práticos, como a disponibilidade e facilidade de aquisição junto aos fornecedores, bem como ensaios preliminares que confirmaram a boa compatibilidade da argila organofílica com o monômero de estireno. Esta boa compatibilidade é fator primordial, uma vez que a ausência desta dificulta muito as técnicas de polimerização geralmente empregadas, como suspensão e emulsão.

Uma alternativa muito utilizada nos estudos de obtenção de nanocompósitos é a preparação da argila organofílica, a partir de argila hidrofílicas, para posterior emprego na obtenção, independentemente da via de obtenção do nanocompósito. Esta técnica apresenta a vantagem da possibilidade de escolha do grupo funcional desejado para realizar a troca catiônica na argila organofílica. Sendo assim, pode-se selecionar o cátion que tenha uma boa afinidade, ou pelo menos uma potencial afinidade com o polímero ou monômero a ser utilizado. Apesar desta importante particularidade, neste estudo optou-se pelo emprego de argilas organofílicas comerciais. Esta decisão foi tomada com o intuito de se evitar o desvio de foco, uma vez que esta etapa tem como objetivo central a obtenção de nanocompósitos, e não a preparação de argilas organofílicas. Esta decisão foi corroborada pelo fato de facilmente se encontrar diversos estudos que tratam inteiramente da parte de preparação de argilas organofílicas.

Por outro lado, esta decisão também acarretou algumas dificuldades adicionais. Dentre as principais, uma delas foi a dificuldade em se identificar uma argila organofílica que apresentasse bom comportamento durante a reação de polimerização. Em outras palavras, uma argila que apresentasse distribuição uniforme ao longo do polímero obtido. Uma segunda dificuldade importante foi localizar argilas organofílicas que realmente fornecessem melhoras significativas nos nanocompósitos obtidos frente aos polímeros virgens.

Estas duas dificuldades principais justificam o grande número de argilas selecionadas para o estudo, conforme será apresentado a seguir, e também o fato de a utilização de algumas destas argilas ter sido abandonado ao longo do estudo, concentrando-se a pesquisa em torno das que forneceram melhores resultados.

3.2.1 Reagentes

Foram encontradas algumas dificuldades na obtenção de amostras de argilas, uma vez que a maioria são importadas e também devido a falta de informações corretas dos representantes de vendas dos fornecedores. Apesar destas dificuldades, um bom número de argilas foi adquirido. A seleção das argilas que foram utilizadas neste trabalho foi realizada tendo como base informações recebidas dos respectivos fabricantes. Segundo estes, todas as argilas são organofílicas e capazes de originar nanocompósitos de argila/poliestireno, com a esperada melhora em diferentes propriedades dos nanocompósitos obtidos frente aos polímeros puros. Os ensaios de inchamento Foster foram também decisivos na definição das argilas a serem empregadas.

Na Tabela 3.1 são apresentadas todas as argilas adquiridas para este estudo. Como pode ser observado nesta tabela, as argilas são montmorilonitas, de acordo com o descrito por Santos (1989), que afirma que este tipo de argila é o mais indicado para troca catiônica e conseqüente incorporação em polímeros e solventes orgânicos.

O estireno utilizado foi fornecido pela Innova S. A., com grau de pureza superior a 99,6% e concentração de inibidor (p-terc-Butilcatecol) de 12 ppm. Como iniciadores foram utilizados o Peróxido de Benzoíla (BPO), com 75% de oxigênio ativo e o Peróxido Butílico Terciário (TBP), fornecidos pela Elf Atochem Chemicals. Como agentes estabilizantes foram utilizados a poli(pirrolidona vinílica) (PVP) com $M_w = 360000$ g/gmol, fornecida por Termodécnica Ltda, grau técnico, e poli(álcool vinílico) (PVA), com $M_w = 78000$, 88% hidrolizado, fornecido por Polysciences Inc. Ainda foram utilizados como auxiliares de estabilização o surfatante Lauril Sulfato de Sódio *p.a.*, Pirofosfato de Sódio Decahidratado *p.a.* e Sulfato de Magnésio Heptahidratado *p.a.*, todos fornecidos por Nuclear Química. Todos esses reagentes foram utilizados conforme recebido, inclusive as argilas, sem nenhum tratamento prévio.

Tabela 3.1 - Argilas selecionadas para incorporação em poliestireno.

Item	Argila	Fornecedor
1	Closite 10A	SouthemClay
2	Closite 15A	SouthemClay
3	Dellite 67G	Laviosa
4	Dellite LVF	Laviosa
5	Nanofil 15	SudChemie
6	Tixogel MP 250	Rheotix
7	Tixogel MP 250 Super	Rheotix
8	Spectrogel AD	SpectroChem
9	Spectrogel RP	SpectroChem
10	Spectrogel BP	SpectroChem
11	Spectrogel Especial	SpectroChem
12	Spec. Sódica Prepagem HY	SpectroChem
13	Spec. Sódica Capuani SP 25	SpectroChem
14	Spec. Sódica CTAC	SpectroChem
15	Viscogel B7	Bentec
16	Viscogel ED	Bentec

3.2.2 Obtenção de Híbridos Argila/Poliestireno: Procedimento Experimental

A etapa de obtenção dos híbridos de argila/poliestireno foi propositalmente dividida em duas fases: inicialmente, os híbridos foram obtidos por meio de reações de polimerização em massa, tendo como reagentes apenas o monômero de estireno, iniciadores via radicais livres e argila. Em uma segunda fase, foram obtidos os híbridos via polimerização em suspensão, onde além dos reagentes básicos acima descritos, fez-se necessária a adição de agentes de suspensão, agentes estes intrínsecos a técnica de polimerização em suspensão. Nos itens subsequentes, a metodologia empregada será descrita para estas duas etapas.

3.2.2.1 Obtenção Via Polimerização em Massa

Os primeiros híbridos de argila/poliestireno foram obtidos via polimerização em massa. Esta decisão foi tomada a partir de duas observações: a primeira, devido a

informações teóricas que indicam a maior facilidade em se obter nanocompósitos por meio de polimerização em massa frente a polimerização em suspensão (fato comprovado em testes experimentais iniciais), e em segundo lugar, para se obter amostras para análises subsequentes, visando confirmar se de fato foram obtidos os nanocompósitos.

Inicialmente a argila (3,0% em peso em relação à massa total de monômero) foi dispersa no estireno sob vigorosa agitação, em um vaso encamisado, sob temperatura controlada, por duas horas. Esta etapa visou à dispersão e o inchamento da argila com o estireno. Após este período inicial, foram adicionados os iniciadores (0,2% em peso em relação à massa total de polímero) à massa reacional, e em seguida a mesma massa de argila/estireno foi transferida para ampolas. Após a inertização do meio com nitrogênio, as ampolas foram fechadas e imersas em um banho com temperatura controlada (90°C). A reação prosseguiu por 7 horas até a obtenção do híbrido argila/poliestireno.

O poliestireno puro foi obtido por um procedimento semelhante ao descrito no item anterior. A diferença consistiu na ausência de argila. Ao monômero de estireno foi adicionado a mesma concentração de iniciadores (0,2% em peso em relação a massa total de monômero). Após a dissolução dos iniciadores, a massa reacional foi transferida para ampolas, imersa em um banho com temperatura controlada, também a 90°C por 7 horas, de forma a se obter o poliestireno virgem com características mais próximas possíveis aos híbridos de argila/poliestireno, no que diz respeito à conversão e ao peso molecular médio.

Na Figura 3.1 é apresentado uma ampola e o banho carregado durante uma reação, tanto para obtenção dos híbridos de argila/poliestireno e do poliestireno puro. Uma descrição detalhada do procedimento de polimerização do estireno em massa em ampolas pode ser encontrada em Villalobos *et al.* (1991), Dubé *et al.* (1990) e Arioli (2004).



Figura 3.1 - Ampola carregada com massa reacional e banho carregado com ampolas.

Foi também utilizado um aparato reacional que permitia conduzir-se as reações de obtenção dos híbridos em um reator construído em alumínio, de formato cilíndrico, com 12 cm de altura e 6,5 cm de diâmetro. Desta forma, cada reação permitia a obtenção de até 500g de massa de polímero, o que permitiu que corpos de prova fossem confeccionados para os testes futuros. As concentrações de iniciadores e de argila foram mantidas, apenas o tempo reacional foi aumentado e a temperatura final de reação também foi maior, visando o total esgotamento do monômero residual na reação, uma vez que a presença deste monômero residual poderia influenciar os resultados das análises de caracterização, como *ATG*. Na Figura 3.2 é apresentado um esquema do banho termostático utilizado. Este banho utiliza óleo térmico, o que permitiu o alcance de uma faixa maior de temperatura (desde T ambiente até 180°C) e permitiu o esgotamento do monômero residual.

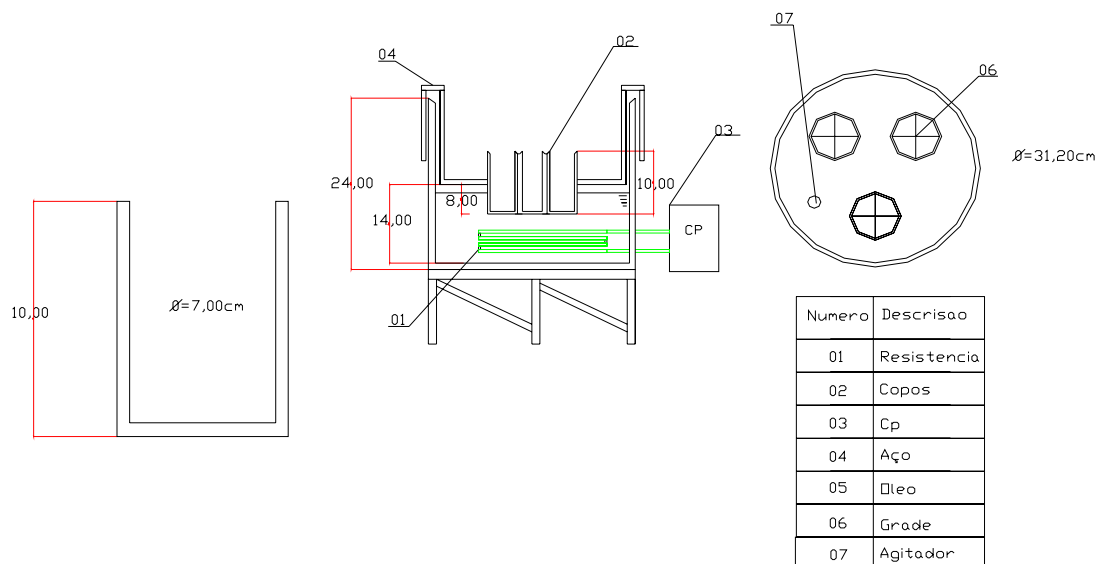


Figura 3.2 - Banho termostático para temperatura até 180°C.

3.2.2.2 Obtenção Via Polimerização em Suspensão

Na sequência do trabalho, foi utilizada a técnica de polimerização em suspensão para a obtenção dos híbridos argila/poliestireno. A escolha desta técnica de polimerização está atrelada ao fato de desejar-se, ao final do trabalho, obter-se nanocompósitos de argila/poliestireno expansíveis. Diversos autores estudaram a obtenção de poliestireno expansíveis por meio de reações de polimerização em suspensão (Yuan *et al*, 1991) e esta técnica já se encontra bem fundamentada, embora ainda apresente possibilidades de novos estudos e obtenção de novos materiais. Com base neste desejo, optou-se pela técnica de polimerização em suspensão para conduzir-se as reações de obtenção dos híbridos.

Para isto, foram utilizados dois aparatos reacionais disponíveis nas dependências do Laboratório de Controle de Processos (LCP), no Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA/CTC), na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). O primeiro aparato pode ser observado na Figura 3.3, e consiste de um

reator batelada encamisado em borosilicato com volume de 1 litro, sem chicanas internas, diâmetro de 100 mm, sistema de agitação mecânica e impelidor tipo hélice tripla, com sistema de aquecimento por meio de um banho termostático, temperatura monitorada por termopar com precisão de 0,1°C e um reservatório de nitrogênio gasoso. Este reator foi empregado nas reações preliminares, devido ao seu pequeno volume e por possibilitar o acompanhamento visual da reação. Este acompanhamento visual se faz importante no início dos estudos, para se monitorar a estabilidade da suspensão durante a reação de polimerização. Além do monômero, argila e iniciadores, foram usados diferentes agentes estabilizantes, para se manter a estabilidade da suspensão. Entre os diferentes agentes usados estão a Poli(vinil pirrolidona) (*PVP*), o Álcool Polivinílico (*PVA*) e o surfatante Lauril Sulfato de Sódio (*LSS*).

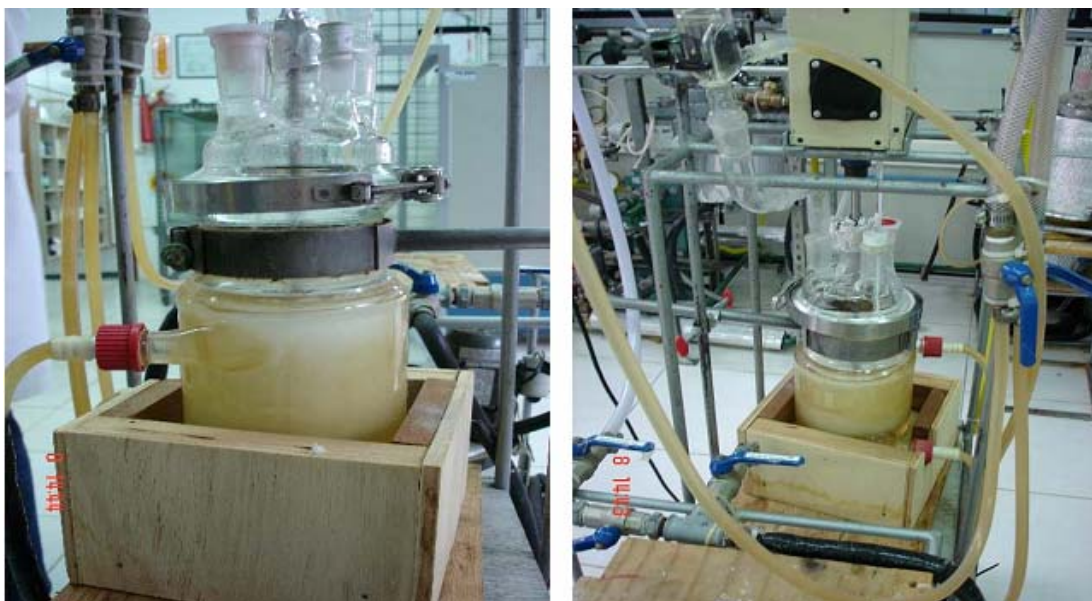


Figura 3.3 – Reator utilizado para obtenção de nanocompósitos em suspensão.

Algumas reações também foram realizadas em um sistema reacional piloto, também localizado nas dependências do Laboratório de Controle de Processos, após a definição dos parâmetros básicos de reação no reator de 1 litro. Este aparato reacional permitiu uma análise de *scale up* do processo. O reator utilizado pode ser observado na Figura 3.4, e todo o sistema reacional é composto por:

- reator encamisado em aço inox 316L marca MetalQuim, com capacidade de cinco litros e pressão máxima de 15 kgf/cm²;
- trocador de calor marca Alfa Laval a placas com correntes cruzadas;
- duas válvulas pneumáticas do tipo igual porcentagem ar-abre falha-fecha, da marca Badge Meter Inc.;
- termopares e transmissores de sinal;
- bomba centrífuga de ¼ CV marca Schneider modelo 02.01;
- reservatório de nitrogênio gasoso;
- sistema de agitação com um motor trifásico com saída reduzida em 1:5;
- um inversor de frequência da marca Siemens, com comunicação online;
- agitador do tipo hélice tripla na base e hélice dupla na parte superior;
- tacômetro;
- sistema para alimentação de nitrogênio gasoso e pentano;
- sistema de controle.

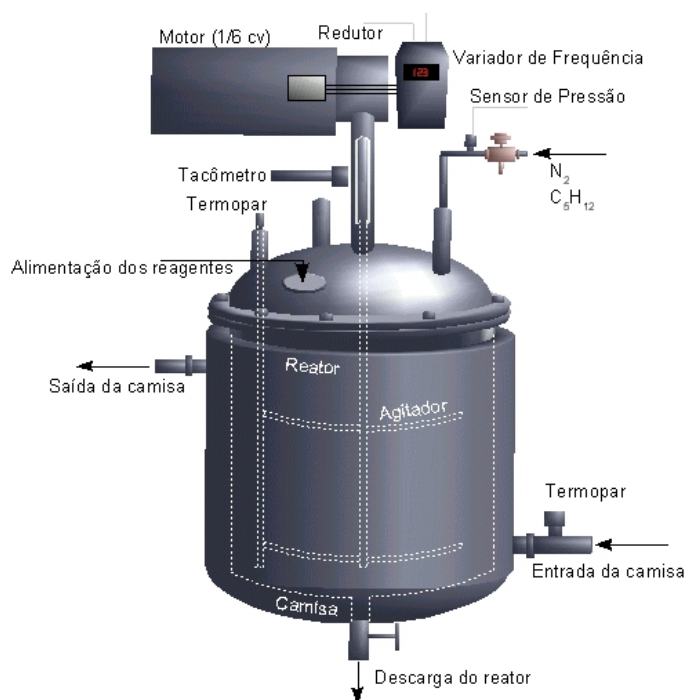


Figura 3.4 – Reator pressurizado para obtenção de nanocompósitos em suspensão.

O procedimento de reação obedeceu os seguintes passos: em um vaso encamisado de 500 ml, a argila foi adicionada ao monômero sob agitação, em procedimento análogo à preparação para reações em massa. Após a compatibilização da argila, os iniciadores foram dissolvidos na mistura argila/monômero. Paralelamente a esta etapa, o agente de suspensão foi dissolvido na água utilizada como meio contínuo já carregada no reator. Quando o meio contínuo atingiu 70°C, a mistura argila/monômero/iniciadores foi lentamente adicionada ao reator sob agitação e o *set point* de temperatura ajustado para 90°C (temperatura de reação). A reação prosseguiu até a completa conversão do monômero em partículas de nanocompósito de argila/polímero..

3.2.3 Caracterização das Argilas Organofílicas e Híbridos Argila/Poliestireno

Abaixo estão relacionadas as técnicas empregadas para a caracterização das argilas e dos híbridos de argila/poliestireno, bem como o procedimento de obtenção dos híbridos.

Inchamento Foster. Para caracterizar estas argilas quanto a sua organofilicidade foram realizados ensaios de inchamento Foster, pois é sabido que este parâmetro indica sua compatibilidade com o monômero, e pode servir como um indicativo da sua afinidade pelo estireno. As medidas foram realizadas em triplicata e o inchamento foi também um dos testes para seleção das argilas a serem empregadas neste trabalho. Argilas com valores de inchamento inferiores a 12 ml por 100 ml de estireno não foram utilizadas na obtenção de híbridos, pois apresentam uma compatibilidade muito baixa, fator que pode comprometer a incorporação na matriz polimérica.

Estes ensaios foram realizados adicionando-se 1g de argila em uma proveta com 100 mL de estireno, sendo verificado o volume da argila no fundo da proveta após um determinado tempo de contato com o monômero. Foi definido este tempo de contato como sendo de 24 horas, tempo no qual foram realizadas as leituras.

Análise de Infravermelho (FTIR). Para identificação dos principais grupamentos funcionais presentes nas diferentes argilas selecionadas para o estudo, foram realizadas análises de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Um equipamento Perkin Elmer FTIR 1760X foi utilizado. Cada amostra foi finamente separada durante 1 minuto, misturada com KBr espectroscópico seco, e prensada em uma pastilha com uma pressão de 12 ton durante 5 minutos sob vácuo. Os espectros de infravermelho foram obtidos com 32 varreduras, resolução de 4 cm^{-1} entre 400 e 4000 cm^{-1} . Foram realizadas análises de infravermelho para todas as argilas selecionadas para a obtenção de híbridos argila/poliestireno.

Análise de Difração de Raios-X (DRX). A análise de difração de raios-X é baseada na geometria do tipo Bragg-Brentano do tipo $\theta - 2\theta$. Quando um feixe de raios-X, com uma determinada frequência, incide sobre um átomo, este se comporta como um centro de espalhamento, e vibra na mesma frequência do feixe incidente, espalhando-o para todas as direções. Quando os átomos estão organizados num reticulado, este feixe incidente sofrerá interferência construtiva em certas direções e destrutiva em outras. A interferência construtiva da radiação espalhada ocorre quando a diferença de percurso do feixe espalhados por planos sucessivos for igual a um número inteiro λ . A lei de Bragg é uma interpretação geométrica do fenômeno de difração num reticulado organizado de átomos. Esta lei é uma consequência da periodicidade da rede de feixes e não está associada a cada átomo em particular, ou a diferentes números atômicos. A condição para haver difração, segundo Bragg, é, de acordo com a equação 3.1, (Klug e Alexander, 1954):

$$n\lambda = 2d\text{sen } \theta \quad (3.1)$$

onde: n é o número inteiro de comprimento de onda, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância interplanar dos sucessivos planos do cristal e θ é o ângulo entre o plano atômico e os feixes incidente e refletido.

Nas análises de Difractometria de Raios-X foi utilizado um Difrátômetro de Raios-X Philips X'Pert, de geometria $\theta - 2\theta$, com comprimento de onda λ de $1,54056 \text{ \AA}$. Neste estudo foram realizadas análises de difratometrias de raios-X para as argilas selecionadas e para os híbridos obtidos. De acordo com a Lei de Bragg, espera-se um deslocamento no

pico de intensidade do difratograma do híbrido em relação à argila pura, no sentido de menor ângulo de incidência. Isto significa que uma maior distância interplanar (ou espaçamento basal) é obtida quando se aproxima do eixo y do difratograma. Este comportamento indica que a característica de tamanho em escala nanométrica das argilas conseguiu ser “transferida” para os polímeros, ou seja, foi possível se obter nanocompósitos de argila/polímero, por meio da intercalação das moléculas de monômero entre as lamelas de argila. A partir desta intercalação a molécula tem condições de reagir com outras e crescer a cadeia polimérica, para os casos de polimerização *in-situ*.

O deslocamento do pico de intensidade indica a intercalação do polímero entre as lamelas da argila, e conseqüente obtenção do nanocompósito intercalado. Caso o tamanho da intercalação obtida no nanocompósito supere 8 nm, ou as lamelas de argilas sejam totalmente delaminadas, não se verifica, no difratograma, nenhum pico de intensidade saliente, quando se compara os difratogramas dos nanocompósitos com os difratogramas das argilas. No primeiro caso tem-se um nanocompósito intercalado, mas que a técnica de difração não consegue detectar, e no segundo tem-se a obtenção de um nanocompósito completamente exfoliado ou delaminado. Um (intercalado) ou outro (exfoliado) é preterido frente ao outro, dependendo da propriedade específica que se deseja realçar. Ainda não existe uma teoria definitiva, mas diversos autores indicam que a propriedade de retardamento de chama é realçada em nanocompósitos intercalados, enquanto nanocompósitos exfoliados tendem a realçar propriedades mecânicas (Akelah e Moet, 1996).

Análise Termogravimétrica (ATG). A análise termogravimétrica é definida como um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura (varredura de temperatura), ou do tempo a uma temperatura constante (modo isotérmico). A amostra pode ser aquecida ou resfriada, a uma velocidade selecionada, ou pode ser mantida a uma temperatura fixa. O modo mais comum de operação na análise de sistemas poliméricos é o programa de aquecimento, a velocidades na faixa de 5 a 10°C/min.

Foram realizadas análises de termogravimetria das argilas, para estudo de suas estabilidades térmicas. Foram também realizadas análises nas diferentes amostras de híbridos de argila/poliestireno obtidas, bem como do poliestireno puro, para efeito de comparação. O objetivo é verificar se os híbridos de argila/poliestireno apresentaram um realce na temperatura inicial e média de degradação, quando comparados ao poliestireno puro. Foi utilizado o equipamento TGA2950 da Thermal Analysis Instruments. As argilas foram caracterizadas em uma rampa de temperatura de 25 a 800°C. Os híbridos e o poliestireno puro foram submetidos a uma rampa de 25 a 600°C. A velocidade da rampa de temperatura foi de 10°C/min sob fluxo de argônio ou nitrogênio.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A análise da morfologia das partículas de híbrido argila/poliestireno obtidas por meio de reações em suspensão foi analisada por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura. O princípio desta técnica é baseado na emissão de elétrons por um cátodo e na detecção de sinais provenientes da interação destes elétrons com a amostra. Como os materiais poliméricos são isolantes, deve-se metalizar as amostras para facilitar o fluxo de elétrons e evitar os efeitos das cargas na superfície. Nesta etapa, as imagens foram obtidas em um aparelho da marca Philips, modelo XL-30.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). A Microscopia Eletrônica de Transmissão é uma técnica de microscopia baseada no princípio de difração de elétrons, e pode fornecer aumentos de alguns milhões de vezes. Esta técnica consiste em expor uma amostra suficientemente fina a um feixe de elétrons adequado e visualizar a figura de difração em um plano focal objetivo, ou de observar uma imagem criada pelo impacto dos elétrons sobre uma tela fluorescente na saída da amostra. O feixe de elétrons é gerado por um canhão de elétrons, que geralmente é um filamento de tungstênio aquecido a alta temperatura afim de extrair os elétrons. Em seguida eles são acelerados por uma alta tensão que pode variar de uma centena de eV até varias centenas. Os elétrons, após terem atravessado a amostra suficientemente fina, são focalizados e projetados em uma tela fosforescente. Em seguida as imagens podem ser recuperadas em filmes ou mais recentemente, em formato digital. As morfologias dos nanocompósitos apresentadas

foram observadas em um microscópio eletrônico de transmissão marca Philips, modelo CM120.

3.3 Resultados e Discussões

3.3.1 Inchamento Foster

Os valores do inchamento Foster para as argilas testadas podem ser observados na Tabela 3.2. Conforme pode ser observado, algumas argilas apresentaram elevados valores para o inchamento (Closite 10A, Tixogel MP 250 e Viscogel B7), outras valores intermediários (Dellite 67G, Nanofil 15 e Spectrogel Especial), outras ainda valores um pouco abaixo para o inchamento (Viscogel ED, Spectrogel AD, Spectrogel RP, Spec Sódica CTCA, Spec. Sódica Prepagem HY, Spec. Sódica Capuani SP 25, Tixogel MP 250 Super e Closite 15A) e por fim outras com valores pequenos, onde praticamente não ocorreu inchamento da argila pelo estireno (Spectrogel BP e Dellite LVF).

Tabela 3.2 - Inchamento Foster.

Argila	Inchamento Foster (ml/100 ml sty)
Closite 10A	30,0
Closite 15A	11,7
Dellite 67G	14,7
Dellite LVF	3,7
Nanofil 15	15,0
Tixogel MP 250	21,0
Tixogel MP 250 Super	11,5
Spectrogel AD	9,0
Spectrogel RP	11,7
Spectrogel BP	6,7
Spectrogel Especial	14,0
Spec. Sódica Prepagem HY	8,3
Spec. Sódica Capuani SP 25	9,8
Spec. Sódica CTAC	10,2
Viscogel B7	17,7
Viscogel ED	12,0

Dentre todas estas argilas, foram selecionadas para obtenção de híbridos argila/poliestireno: Closite 10A, Dellite 67G, Nanofil 15, Tixogel MP 250, Spectrogel Especial, Viscogel B7, Viscogel ED e Spectrogel AD.

Pode ser observado também, que a argila Spectrogel AD possui valor de inchamento abaixo do valor anteriormente estipulado (12 ml/100ml). Isto se deve devido à demora na obtenção das argilas. Quando os trabalhos foram iniciados, tinha-se a disposição poucas amostras de argila, entre elas a Spectrogel AD. Posteriormente o estudo da mesma não foi abandonado por se tratar de uma amostra nacional, e bons resultados podem ser importantes, devido a todo o custo que envolve operações de importação. Outra razão para não se descartar esta argila é confirmar se de fato baixos valores de inchamento Foster fornecerão nanocompósitos com propriedades pouco realçadas frente a polímeros virgens, ou até mesmo se não se conseguirá obter nanocompósito.

A Figura 3.5 apresenta um registro fotográfico do inchamento Foster das argilas inicialmente selecionadas para a obtenção de híbridos de argila/poliestireno.

3.3.2 Identificação das Argilas Selecionadas

Conforme já descrito anteriormente, uma boa compatibilidade da argila com o monômero ou polímero é fator primordial para a obtenção dos nanocompósitos. Esta afinidade é influenciada pelo cátion orgânico utilizado na preparação da argila organofílica.

Como nesta etapa do trabalho foi decidido a utilização de argilas organofílicas comerciais (já prontas para utilização), não foi possível obter-se informações sobre esta etapa, uma vez que a troca catiônica já havia sido executada na argila originalmente hidrofílica pelos respectivos fornecedores. Apesar de grande esforço na tentativa de se obter informações detalhadas sobre os cátions utilizados na etapa de troca catiônica, os fornecedores sempre negaram informações detalhadas. Esta resistente recusa em repassar informações sobre o cátion orgânico utilizado para a preparação das argilas organofílicas

permite concluir-se que seguramente esta informação é crucial na preparação de argilas organofílicas de boa qualidade, constituindo-se em importante segredo industrial.

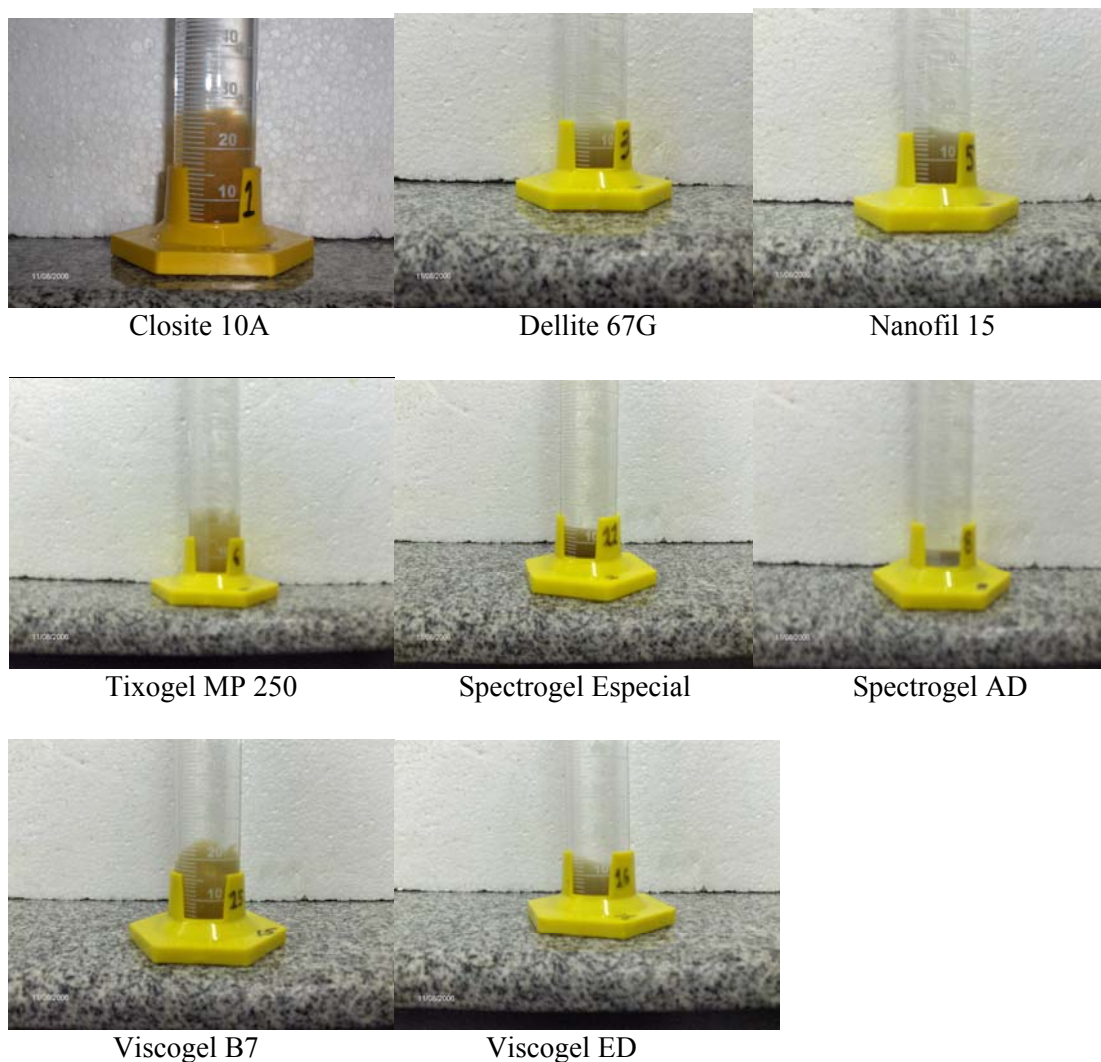


Figura 3.5 – Inchamento Foster das argilas selecionadas.

Não sendo possível conseguir a informação dos cátions utilizados na preparação das argilas organofílicas, decidiu-se partir para uma etapa de identificação dos mesmos, por meio de estudo das argilas organofílicas disponíveis. Para isso foi realizada uma vasta pesquisa em bases de dados e patentes, com o intuito de indentificarem-se estudos que também utilizaram as mesmas argilas selecionadas para este trabalho, e que pudessem fornecer novas informações sobre estas argilas. Além disto, as mesmas foram analisadas por meio de Análise de Infravermelho (*FTIR*), Análise de Difração de raios-X (*DRX*) e

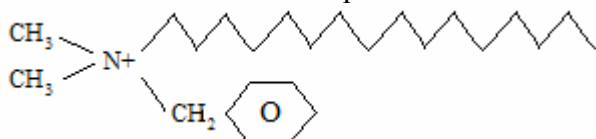

Análise Termogravimétrica (*ATG*), para se realizar a completa caracterização das argilas selecionadas.

Na Tabela 3.3 são apresentadas as nanoargilas (ou nanocargas) separadas para utilização, as quais foi possível encontrar, na literatura, a composição dos cátions ligantes. Foi possível levantar, por meio de pesquisa bibliográfica, que as argilas Cloisite 10A, Dellite 67G, Nanofil 15 e Tixogel MP250 já foram estudadas por outros autores e já apresentam informações sobre sua composição química disponível. Entretanto, para as argilas Viscogel B7 e Viscogel ED, não foram encontrados trabalhos que utilizem estas argilas, apenas informações superficiais dos fornecedores indicam a utilização de sais quaternários de amônio na sua preparação. Já para as argilas Spectrogel Especial e Spectrogel AD, também não foram encontradas informações sobre as mesmas.

3.3.3 Caracterização Estrutural das Montmorilonitas Organofílicas

Uma representação esquemática da organização interfoliar para a argila Tixogel MP250 está proposta na Figura 3.6. Esta representação pode ser tomada como um esquema geral para as outras argilas organofílicas, apenas com a mudança da estrutura do cátion orgânico. A caracterização por difração de raios-X, espectroscopia de infravermelho e análise termogravimétrica possibilita o conhecimento da estrutura das argilas organofílicas e a estabilidade térmica dos íons orgânicos modificantes.

Tabela 3.3 – Características das nanocargas comerciais quanto ao tipo de montmorilonita utilizada.

Nome comercial	Produtor	Tipo
Closite 10A	Closite	Montmorilonita modificada com benzil dimetil amônio com uma cadeia alquil 
Dellite 67G	Laviosa	Montmorilonita modificada com dimetil amônio com duas cadeias alquilas 
Nanofil 15	Sud Chemie	Montmorilonita modificada com dimetil amônio com duas cadeias alquilas
Tixogel MP250	Sud Chemie	Montmorilonita modificada com benzil dimetil amônio com uma cadeia alquil
Spectrogel Especial	SpectroChem	Montmorilonita modificada com sais orgânicos
Spectrogel AD	SpectroChem	Montmorilonita modificada com sais orgânicos
Viscogel B7	Bentec	Montmorilonita modificada a partir de sais quaternários de amônio
Viscogel ED	Bentec	Montmorilonita modificada a partir de sais quaternários de amônio

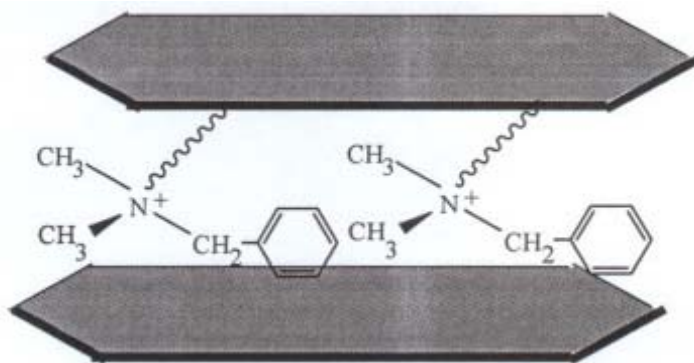


Figura 3.6 – Representação esquemática da argila Tixogel MP250.

A espectroscopia de infravermelho pode ser utilizada com auxiliar na identificação dos grupamentos orgânicos presentes entre as camadas interfoliares das argilas. A Figura 3.7 e a Figura 3.8 apresentam os espectros de FTIR para as argilas

organofílicas estudadas, divididas para uma melhor visualização. Na Figura 3.7 são mostrados os espectros das argilas Closite 10A, Dellite 67G, Nanofil 15 e Tixogel MP250. Na Figura 3.8 estão os espectros das argilas restantes (Spectrogel Especial, Spectrogel AD, Viscogel B7 e Viscogel ED).

Uma primeira análise permite rapidamente observar que os espectros de todas as 8 argilas são muito semelhantes. Os picos característicos de vibração de argila montmorilonita sódica estão em 526 cm^{-1} (Si-O-Al *deformação angular*), 1040 cm^{-1} (Si-O *estiramento*), 3400 cm^{-1} (O-H *estiramento* da água) e 3628 cm^{-1} (O-H *estiramento* do silicato). Além destes, é possível identificar os picos resultantes do tratamento com cátions orgânicos, especialmente os picos em 2920 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} (C-H *estiramento*). Estes picos indicam que as argilas possuem longa cadeia alquil em sua composição, cadeia esta proveniente do cátion utilizado no tratamento orgânico da argila. O tamanho desta cadeia alquil pode variar de acordo com os cátions utilizados. Pode-se perceber também o *estiramento* C-H um pouco abaixo de 1500 cm^{-1} , também em virtude dos grupos alquil.

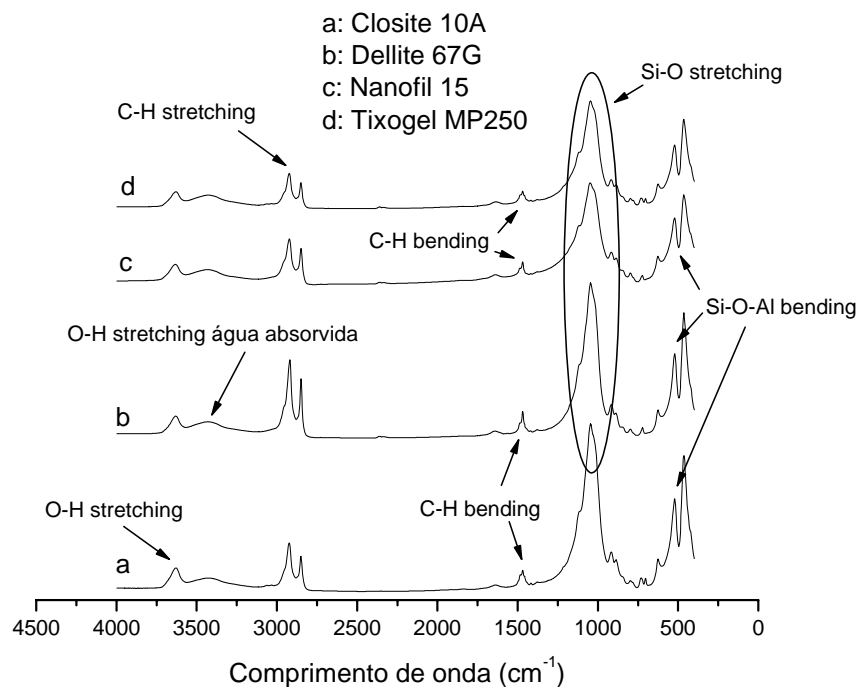


Figura 3.7 – Espectro FTIR das argilas Closite 10A, Dellite 67G, Nanofil 15 e Tixogel MP250.

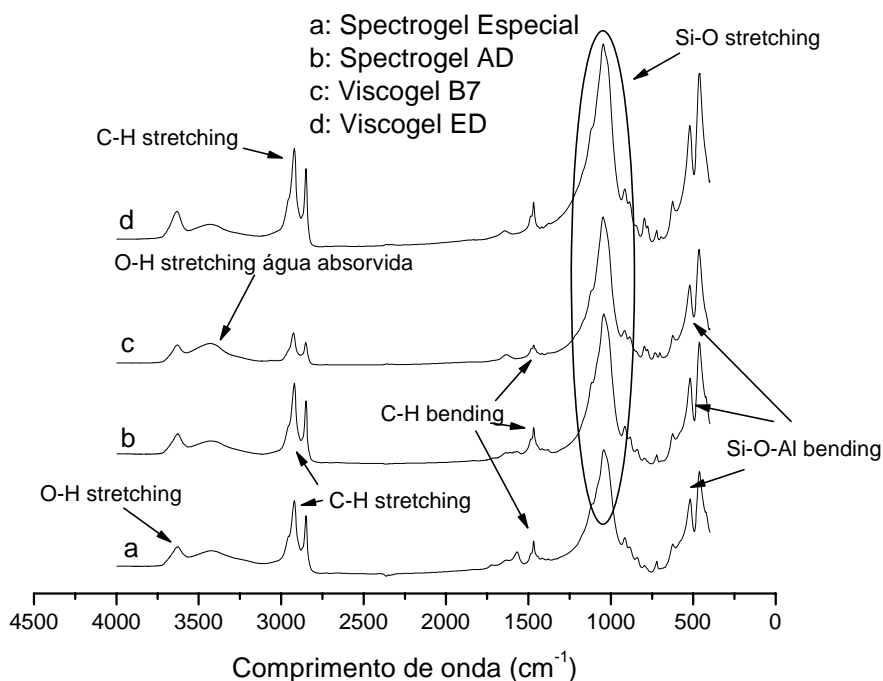


Figura 3.8 – Espectro FTIR das argilas Spectrogel Especial, Spectrogel AD, Viscogel B7 e Viscogel ED.

Particularmente para as argilas Closite 10A e Tixogel MP250, partindo-se da informação conseguida na literatura (Ngo, 2007), esperava-se algum indício mais evidente do anel aromático. Normalmente se observam pequenos picos em 3060 cm^{-1} para $=\text{C-H}$ e em 1630 cm^{-1} para $\text{C}=\text{C}$ do ciclo aromático. É possível observar um pequeno pico próximo a 1630 cm^{-1} , mas este leve pico também pode ser encontrado nas outras argilas, dificultando uma afirmação mais contundente que este seria devido a dupla ligação carbono do ciclo aromático.

Como uma conclusão geral das análises de infravermelho, pode-se afirmar que as argilas estudadas são bastantes semelhantes entre si. Não observam-se diferenças significativas que possam indicar a presença de grupamentos muito distintos. Pode-se concluir que de fato a grande diferença entre as argilas encontra-se no comprimento da cadeia alquil do cátion empregado no tratamento da argila. Todas as argilas usadas são montmorilonitas, e foram empregados no tratamento destas argilas, cátions orgânicos de alquil amônio de cadeia longa, com diferentes comprimentos nestas cadeias. Da Figura 3.6, pode-se avaliar a importância do comprimento destas cadeias alquil, uma vez que

grandes cadeias podem propiciar grandes espaços entre as camadas interfoliares das argilas. Este espaçamento tem destacada importância, uma vez que é neste espaço que o monômero de estireno precisa ingressar para então começar a cadeia polimérica, e desta forma possibilitar a obtenção do nanocompósito.

3.3.4 Espaçamento Interfoliar das Argilas

O espaçamento interfoliar, também conhecido como espaçamento basal, pode ser avaliado por meio de análises de difração de raios-X. Esta análise permite identificar o espaçamento basal, ou seja, a medida entre as duas camadas foliares. Na Figura 3.9 é possível observar os espectros de raios-X para as argilas Closite 10A, Dellite 67G, Nanofil 115 e Tixogel MP250. Por sua vez, na Figura 3.10 estão os espectros das demais argilas: Spectrogel Especial, Spectrogel AD, Viscogel B7 e Viscogel ED.

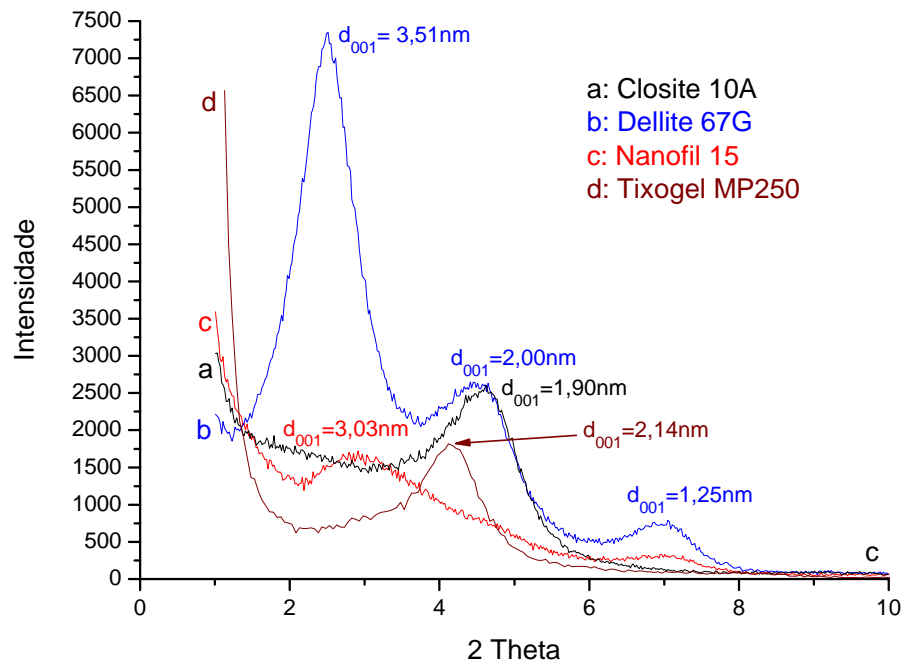


Figura 3.9 – Curvas de DRX para argilas Closite 10A, Dellite 67G, Nanofil 15 e Tixogel MP250.

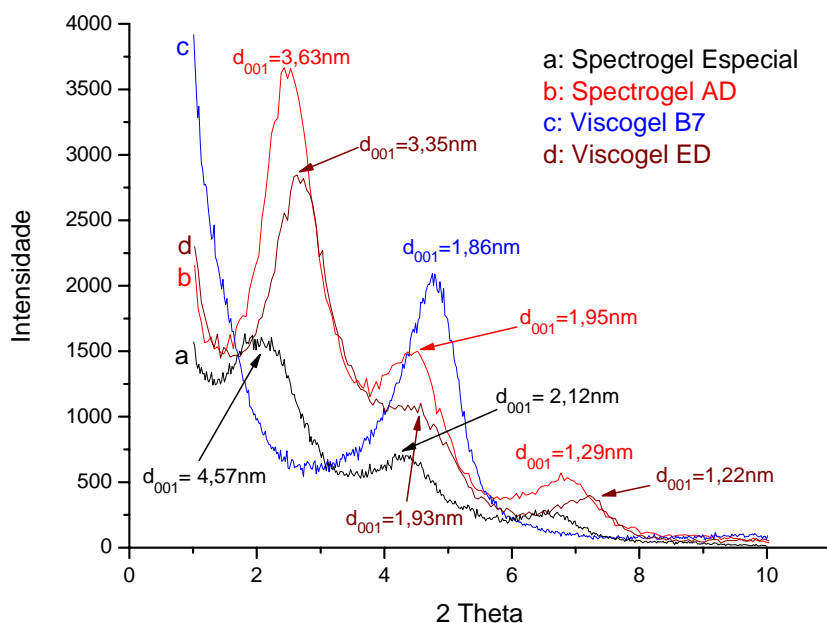


Figura 3.10 – Curvas de DRX para argilas Spectrogel Especial, Spectrogel AD, Viscogel B7 e Viscogel ED.

Analisando-se a Figura 3.9 e a Figura 3.10 observa-se que as argilas apresentam diferentes espaços interfoliares, desde pequenos espaços (Cloisite 10A e Viscogel B7) até elevados valores de espaçamento basal (Spectrogel Especial, Spectrogel AD).

A apresentação destes valores tem apenas o objetivo de ilustrar os valores do espaçamento basal. Os valores realmente importantes são os valores do espaçamento basal do híbrido quando comparados com o espaçamento basal das argilas. Esta comparação será apresentada na sequência do trabalho.

3.3.5 Estabilidade Térmica das Argilas

Para finalizar esta etapa de caracterização das argilas comerciais empregadas, foram realizadas análises termogravimétricas. Segundo os trabalhos de LePluart (2002) e LePluart *et al* (2002), sabe-se que o ion modificante não se degrada a uma temperatura única. A primeira perda de massa que ocorre em torno de 200°C é atribuída aos ions alquil amônio que estão simplesmente adsorvidos fisicamente sobre as partículas de

montmorilonita. De acordo com Yoon *et al* (2001), as cadeias confinadas entre as lâminas de silicatos são relativamente estáveis a 210°C, pois esta temperatura não é suficientemente alta para romper as interações iônicas. De fato, os ions intercalados se decompõe mais tarde, entre 250 e 400°C.

Na Figura 3.11 são apresentadas as curvas de perda de massa e da derivada da perda de massa para a argila Closite 10A.

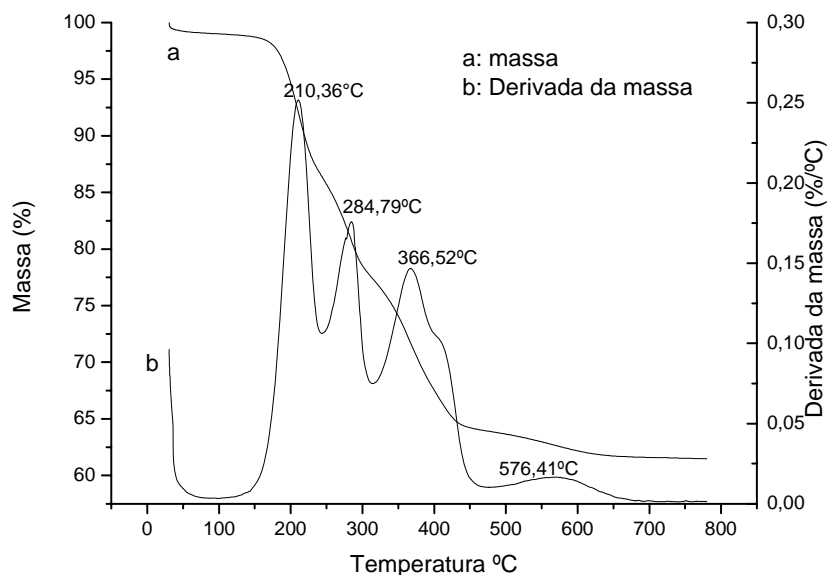


Figura 3.11 - Análise termogravimétrica argila Closite 10A.

Na Figura 3.12 estão representadas as curvas da perda de massa e da derivada da perda de massa para a argila Dellite 67G. Na sequência, na Figura 3.13 são representadas também as curvas de perda de massa e da derivada da perda de massa para a argila Nanofil 15. Da mesma forma, na Figura 3.14 são mostradas estas curvas para a argila Tixogel MP250. Na sequência, na Figura 3.15, Figura 3.16, Figura 3.17 e Figura 3.18 estão representadas, respectivamente, as curvas de perda de massa e da derivada da perda de massa para as argilas Spectrogel Especial, Spectrogel AD, Viscogel B7 e Viscogel ED.

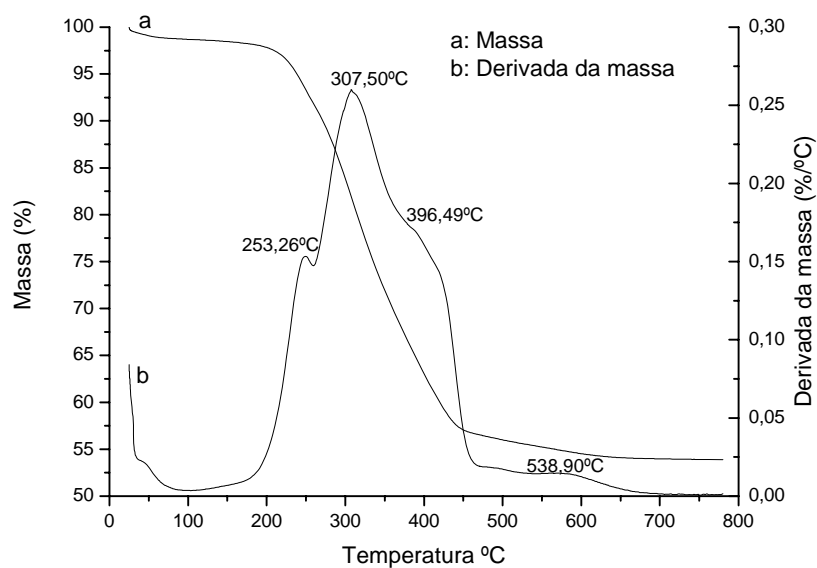


Figura 3.12 – Análise termogravimétrica para argila Dellite 67G.

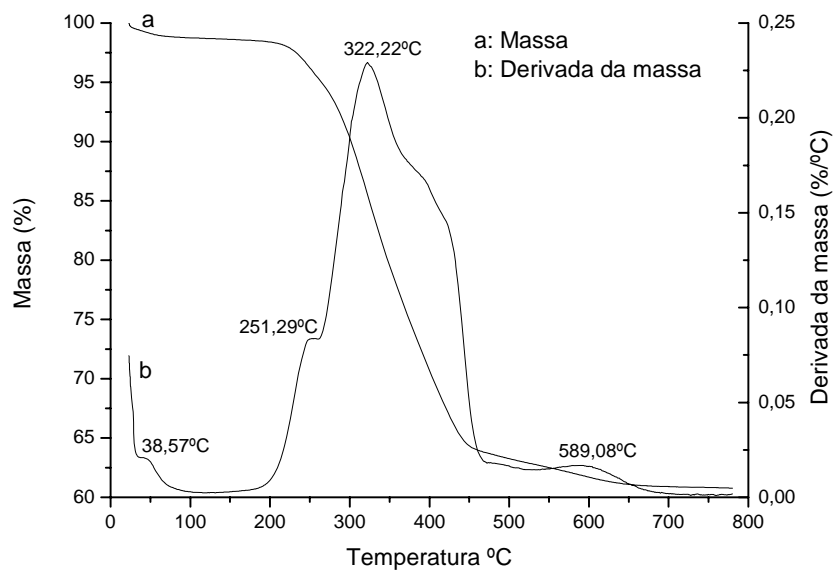


Figura 3.13 – Análise termogravimétrica para argila Nanofil 15.

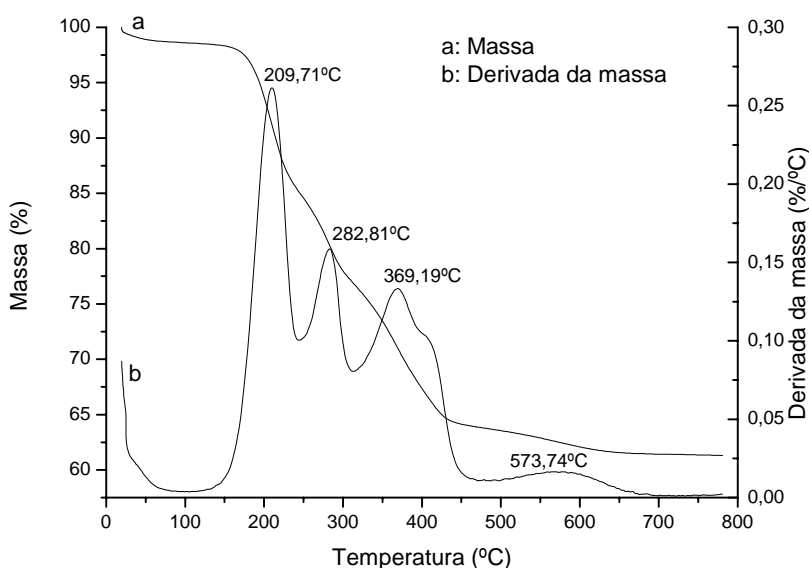


Figura 3.14 – Análise termogravimétrica para argila Tixogel MP250.

Realizando-se uma análise das Figuras 3.12 a 3.18, claramente pode-se perceber uma grande semelhança entre as curvas de termogravimetria das argilas Closite 10A, Tixogel MP250 e Viscogel B7, da mesma forma que as curvas das argilas Dellite 67G, Nanofil 15, Spectrogel Especial, Spectrogel AD e Viscogel ED são bastante semelhantes. Para as argilas Closite 10A, Tixogel MP250 e Viscogel B7, é possível identificar-se três regiões principais de perda de massa: em torno de 210°C, 280°C e 370°C. Segundo Le Pluart (2002) estes diferentes picos podem estar ligados a localização dos íons no interior das argilas. Os íons fracamente adsorvidos a superfície das argilas e nos bordos dos folhetos serão degradados mais rapidamente que os íons confinados nos espaços interfoliares. Segundo Boucard (2004), a degradação de íons pode ser assim dividida: abaixo de 250°C, devido aos íons adsorvidos fisicamente e acima, pode-se distinguir duas perdas de massa, que podem ser atribuídas tanto às diferenças de interação entre os íons e a superfície, quanto a uma degradação das cadeias orgânicas do íon alquil amônio.

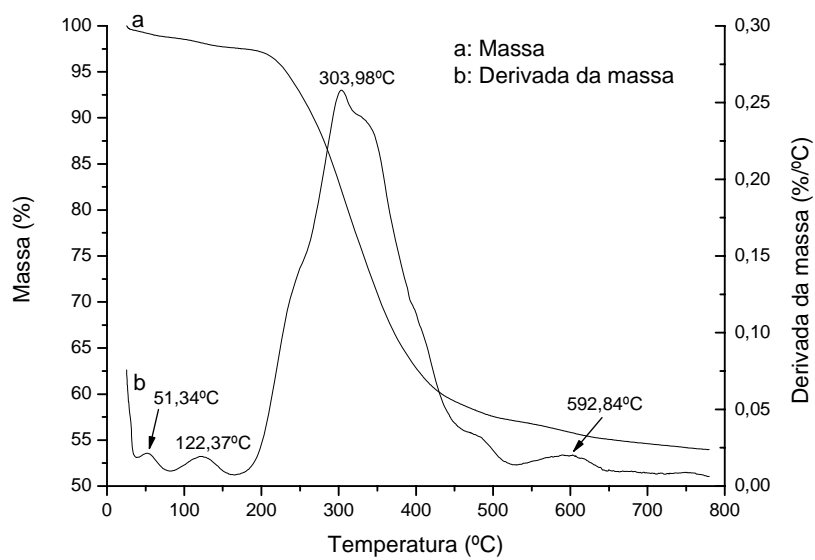


Figura 3.15 – Análise termogravimétrica para argila Spectrogel Especial.

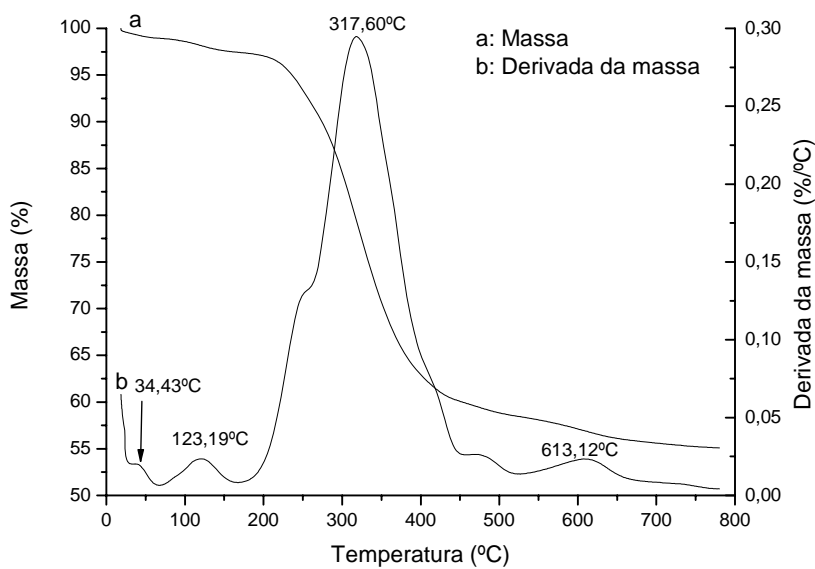


Figura 3.16 – Análise termogravimétrica para argila Spectrogel AD.

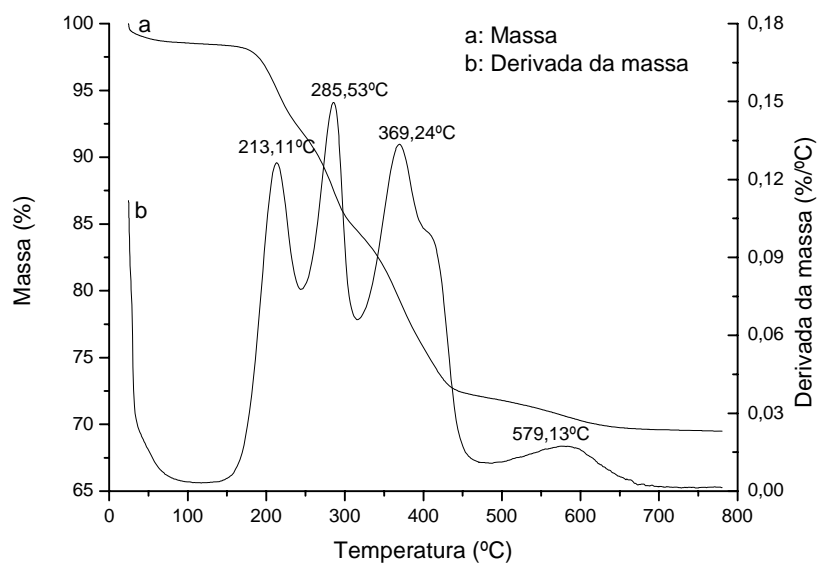


Figura 3.17 – Análise termogravimétrica para argila Viscogel B7.

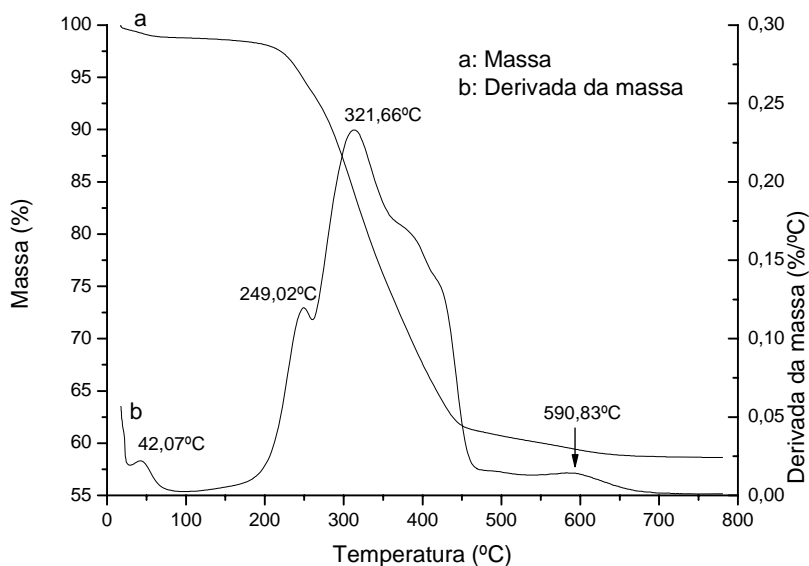


Figura 3.18 – Análise termogravimétrica para argila Viscogel ED.

Xie *et al* (2003) por sua vez, propuseram outra explicação para estas perdas de massa das montmorilonitas organofílicas: abaixo de 200°C, perda de água livre adsorvida; entre 200 e 500°C, perda de água ligada aos ions modificantes. Três picos aparecerem neste intervalo de temperatura, o primeiro atribuído a saída dos compostos

orgânicos de baixa massa molecular e os outros a degradação e saída dos compostos de cadeia longa. Por fim, acima de 500°C, perda da água proveniente da desidroxilação das camadas da argila e dos resíduos de degradação dos ions modificantes.

As argilas Dellite 67G, Nanofil 15, Spectrogel Especial, Spectrogel AD e Viscogel ED, por sua vez, apresentaram um comportamento semelhante, porém diferente das argilas Closite 10A, Tixogel MP250 e Viscogel B7. Para aquelas, é possível identificar uma região principal de perda de massa entre 300 e 320°C. Pode-se perceber também, uma pequena perda de massa em torno de 250°C, pico este que não pode ser claramente identificado para todas as argilas. Para estas argilas, não é possível claramente identificar as três regiões de perda de massa indicadas por Boucard (2004) e Xie *et al.* (2003). Provavelmente estas argilas apresentam uma quantidade menor de ions adsorvidos fisicamente. Este fato pode estar ligado a algum tratamento posterior a troca iônica, como por exemplo, a lavagem das argilas. De toda a forma, a pequena inclinação próxima a 250°C pode estar ligada aos ions adsorvidos, e o pico principal entre 300 e 320°C atribui-se a perda de massa devido aos compostos orgânicos e degradação dos ions alquil amônio. Todas as argilas apresentaram perdas acima de 500°C que estão ligadas a desidroxilação das camadas e dos resíduos de degradação dos ions modificantes.

Esta etapa teve por objetivo a apresentação e caracterização das argilas selecionadas para a obtenção de híbridos de argila/poliestireno via polimerização *in situ*. Foi possível verificar que as argilas possuem muita semelhança em suas composições, no que diz respeito aos grupos químicos constituintes. A principal diferença entre elas situa-se principalmente no tamanho de cadeia do cátion utilizado na etapa de preparação da argila organofílica.

3.3.6 Híbridos Argila/Poliestireno Obtidos Via Polimerização em Massa

Os híbridos argila/poliestireno foram obtidos, inicialmente, via polimerização em massa. Esta decisão, conforme já descrito, foi tomada tendo em vista a maior facilidade em se obter híbridos por meio desta técnica, e também para a obtenção de uma

quantidade de amostra suficiente para efetuar-se as análises desejadas. Todos os híbridos foram obtidos segundo procedimento descrito no item 3.2.2.1, nos materiais e métodos.

3.3.7 Tempo de Compatibilização e Quantidade de Argila a ser Incorporada

As duas primeiras questões que precisaram ser definidas no início dos trabalhos experimentais foram a quantidade de argila a ser incorporada na reação de obtenção dos híbridos e o tempo de compatibilização da argila com o monômero antes do início da reação. Zhang *et al.*(2006), Wang *et al.* (2002) e diversos autores, destacam que valores até 5% de argila em massa, em relação à massa de monômero ou polímero, são suficientes para realçar várias propriedades dos novos materiais frente aos polímeros puros. Quanto à etapa de compatibilização, não foram encontradas referências na literatura técnica sobre a importância desta etapa. Mesmo assim, decidiu-se estudar este parâmetro, a partir das verificações experimentais da melhor dispersão da argila no estireno quando se realizava esta compatibilização sob agitação.

Para a definição da quantidade de argila a ser utilizada nas reações de obtenção dos híbridos, foram conduzidos experimentos com 3 e 5% de argila para os híbridos PS/Nanofil 15, PS/Viscogel B7, PS/Viscogel ED e PS/Spectrogel AD. Após análise dos resultados de Difração de Raios-X, não foram observadas grandes alterações entre os híbridos com 3 e 5% de argila, no que diz respeito a estrutura do material. Não se encontrando alterações, decidiu-se optar por conduzir-se as reações de obtenção dos híbridos para as demais argilas com 3% em massa.

Quanto ao tempo de compatibilização, partindo-se dos resultados preliminares de *DRX* com 3% de argila e duas horas de compatibilização, optou-se por estudar o tempo de compatibilização para a argila Nanofil 15, uma vez que os resultados de *DRX* e *MET* indicavam que o híbrido apresenta estrutura intercalada. Sendo assim, aumentou-se o tempo de compatibilização para se tentar obter um nanocompósito exfoliado. Foram estudados tempos de compatibilização de 10 e 24 horas, além de 2 horas. Os resultados obtidos indicaram que não houve alterações, mesmo com o grande aumento no tempo de

compatibilização. Os resultados desta etapa estão apresentados com os demais resultados de Difração de Raios-X no item 3.3.8.

Estas duas etapas nortearam a obtenção posterior dos demais híbridos. Sendo assim, a quantidade de argila adicionada foi de 3% em massa de argila para todos os híbridos e o tempo de compatibilização foi de 2 horas, assim como a concentração de iniciadores foi mantida constante (0,2% em massa). Na Figura 3.19 são apresentados registros fotográficos de alguns dos híbridos obtidos via polimerização em massa.

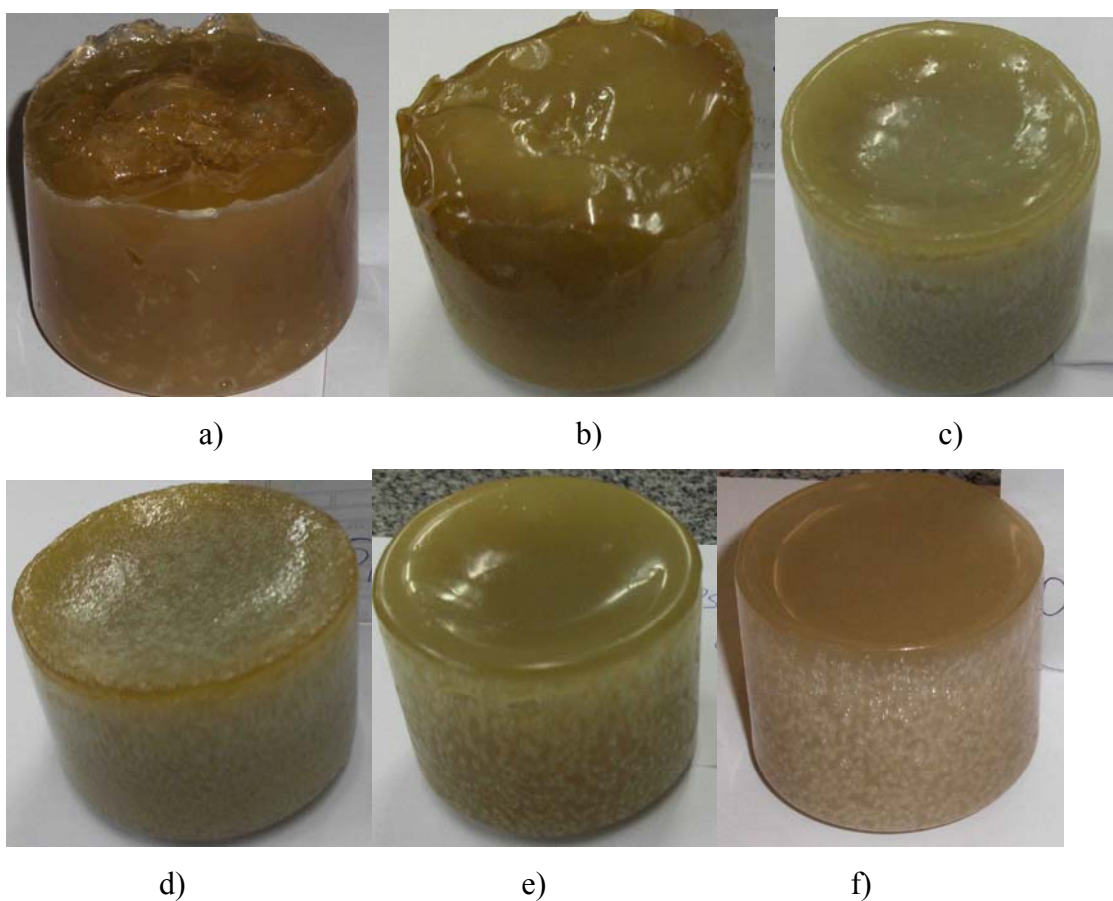


Figura 3.19 – Híbridos argila/poliestireno: a) PS Closite 10A; b) PS Dellite 67G; c) PS Nanofil 15; d) PS Tixogel MP250; e) PS Spectrogel Especial; f) PS Viscogel B7.

3.3.8 Difração de Raios-X

Ainda não existe uma teoria definitiva sobre qual forma de incorporação melhora determinada propriedade do nanocompósito. Existem relatos que indicam que a

exfoliação da argila melhora algumas propriedades, como resistência mecânica, e a intercalação da argila na matriz polimérica realça outras, como a resistência à chama e temperatura de degradação. De qualquer forma, isto pode explicar porque não apenas um bom valor no inchamento Foster garantirá uma melhora nas propriedades dos nanocompósitos, uma vez que se a incorporação não for devidamente realizada, o nanocompósito pode não ser, na realidade, obtido.

A Difração de Raios-X das argilas permite determinar a distância da camada interlamelar, ou espaçamento basal da argila. Este dado é muito importante, uma vez que indica, nas argilas puras, a facilidade com que um macrorradical poderá penetrar entre as lamelas da argila durante a reação (para o mesmo grau de organofilicidade e afinidade pelo estireno, quanto maior o espaçamento maior a facilidade). Nos nanocompósitos, a difração de Raios-X indica como a argila está dispersa na matriz polimérica, se exfoliada, intercalada ou simplesmente dispersa, pois após a obtenção dos nanocompósitos, deve se esperar um aumento no espaçamento basal em comparação com a argila pura (Wang e Wilkie, 2002; Zhang e Wilkie, 2003).

Quando, após a incorporação do polímero, o pico correspondente ao espaçamento basal desaparece, isto representa um forte indicativo de que as lamelas da argila se encontram completamente dispersas e afastadas uma das outras. Neste caso, o nanocompósito pode ser classificado como exfoliado. Quando ocorre um aumento do espaçamento basal da argila após a formação do nanocompósito, isto indica que o polímero formado penetrou entre as lamelas forçando o aumento do espaçamento interlamelar, formando um nanocompósito intercalado. No entanto, quando ocorre uma grande variação do espaçamento basal, o pico do espaçamento se encontra achatado e sua determinação não é muito óbvia. Neste caso, a caracterização do nanocompósito deve ser realizada com o auxílio da microscopia eletrônica de transmissão, que permite identificar como a argila se encontra dispersa na matriz polimérica. Caso não ocorra nenhuma modificação no espaçamento basal após a adição da argila à matriz polimérica, pode-se concluir que ocorreu uma simples dispersão da argila não sendo formado um nanocompósito.

Conforme descrito no item 3.3.7, inicialmente efetuou-se um estudo para se determinar a quantidade de argila e tempo de compatibilização da argila no estireno. Na

Figura 3.20 é apresentado um comparativo dos resultados de *DRX* entre os híbridos PS/Nanofil 15 obtidos com 3 e 5% de argila em peso, ambos com 2 horas de compatibilização.

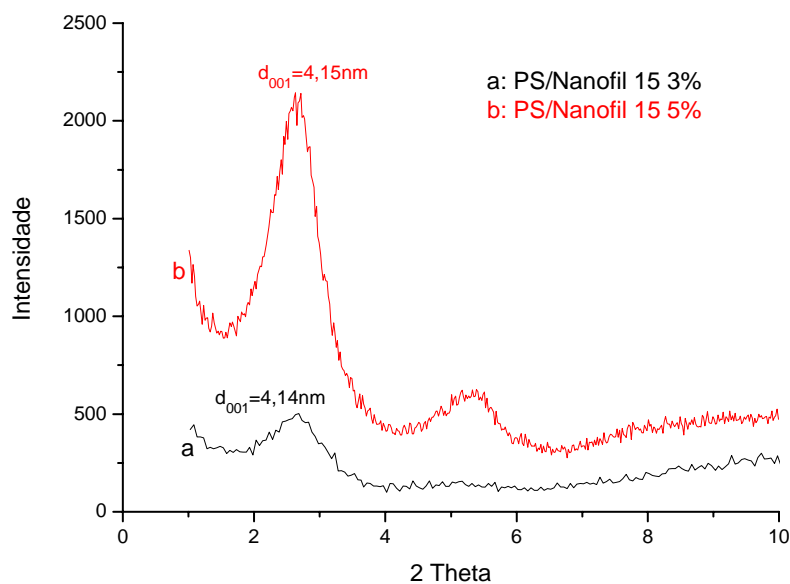


Figura 3.20 – Comparativo DRX PS/Nanofil 15 3 e 5%.

Na Figura 3.21 é apresentado um comparativo entre os híbridos PS/Viscogel ED também com 3 e 5%. Da mesma forma, na Figura 3.22 é apresenta o mesmo comparativo, agora para o híbrido PS/ Spectrogel AD, e por fim na Figura 3.23 é ilustrada a mesma comparação para o híbrido PS/ Viscogel B7.

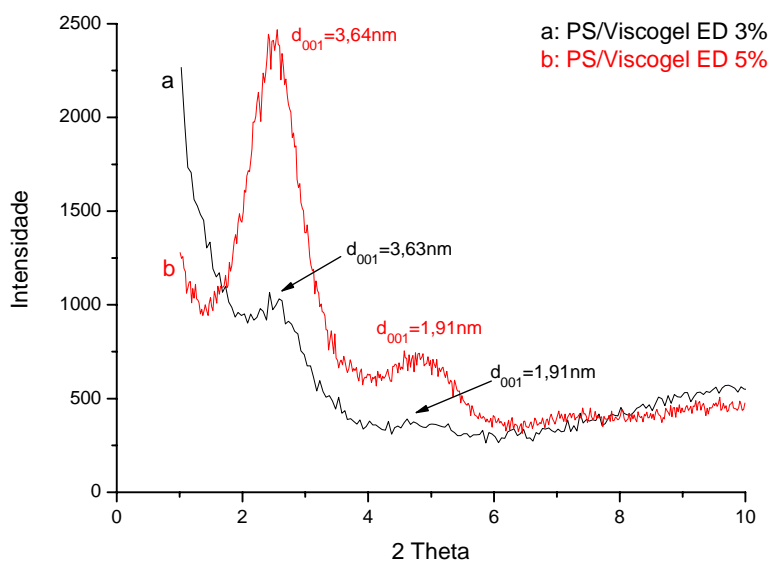


Figura 3.21 – Comparativo DRX PS/Viscogel ED 3 e 5%.

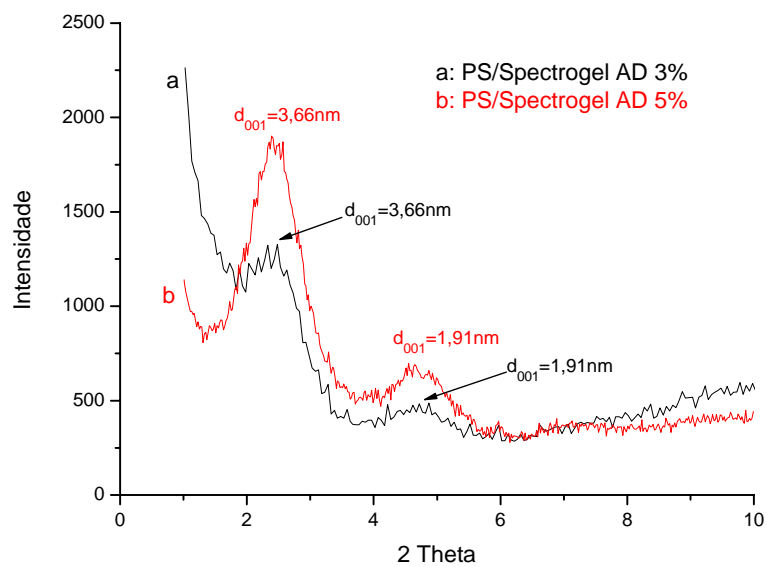


Figura 3.22 – Comparativo DRX PS/Spectrogel AD 3 e 5%.

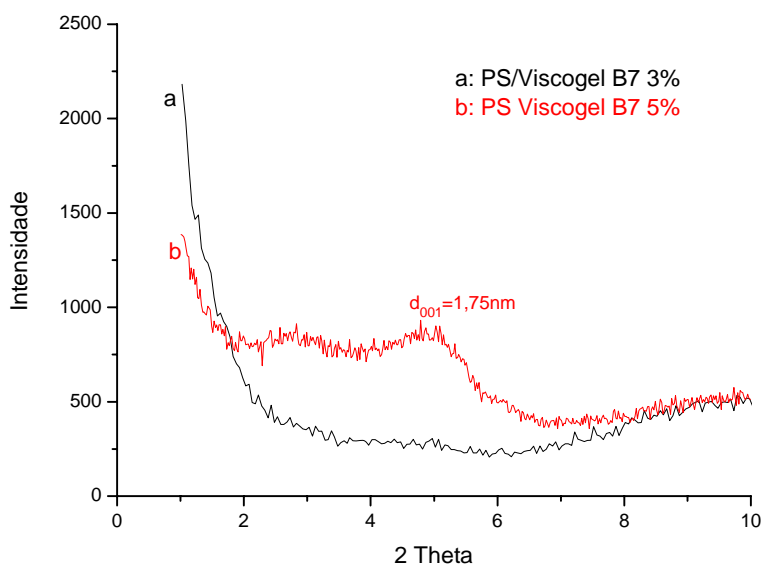


Figura 3.23 – Comparativo DRX PS/Viscogel B7 3 e 5%.

Analisando-se as Figuras 3.20 a 3.23, algumas conclusões podem ser retiradas. Não foram observadas diferenças significativas nas curvas de *DRX* dos híbridos com 3 e 5% de argila. Apenas para o híbrido PS/Viscogel B7 com 5% percebe-se uma elevação em torno de 5°, que não estava presente para o híbrido com 3% de argila. Esta elevação pode ser um indicativo que a exfoliação não foi plenamente alcançada para 5% de argila. Porém, as diferenças não justificam a utilização de 5% de argila em detrimento de 3%. Sendo assim, decidiu-se optar por obterem-se os demais híbridos e conduzirem-se os estudos com 3% de argila em peso.

Quanto ao tempo de compatibilização, optou-se por estudar-se o híbrido PS/Nanofil 15, com 3% de argila em três diferentes tempos de compatibilização: 2, 10 e 24 horas. A escolha deste híbrido, conforme já relatado, visa estudar um híbrido intercalado para duas horas de compatibilização, e com isso tentar-se a exfoliação com tempos maiores de contato entre a argila e o monômero.

A Figura 3.24 apresenta o comparativo entre os híbridos de PS/Nanofil 15 obtidos com 3% de argila com 2, 10 e 24 horas de compatibilização. Claramente pode-se perceber que não houve ganho significativo com o aumento do tempo de

compatibilização. Sendo assim, optou-se pelo tempo de 2 horas de compatibilização para a obtenção dos demais híbridos.

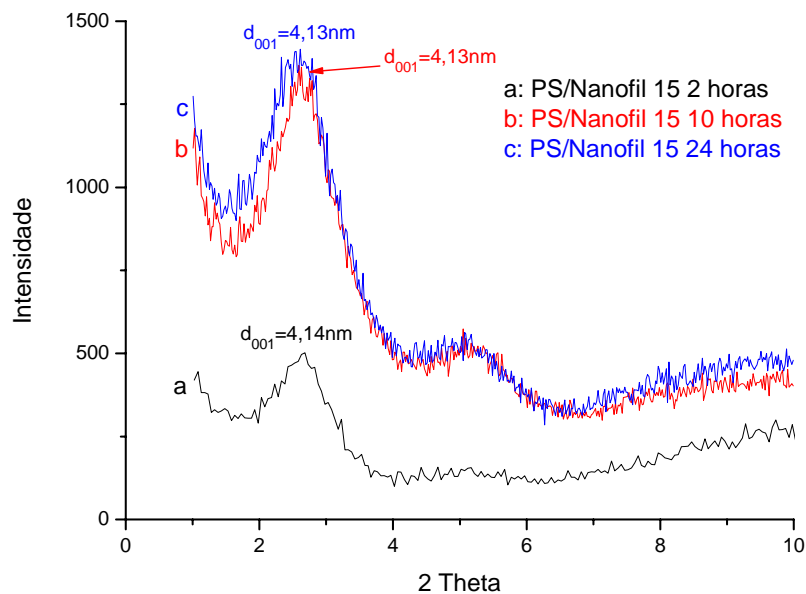


Figura 3.24 – Comparativo DRX PS/Nanofil 15 com 2, 10 e 24 horas de compatibilização.

Após a determinação destes dois parâmetros, partiu-se para a obtenção dos híbridos argila/poliestireno e a comparação dos espectros de *DRX* com as argilas de origem. Na Figura 3.25 é apresentado um comparativo entre os espectros de *DRX* da argila Closite 10A e seu híbrido. Da mesma forma, na Figura 3.26, Figura 3.27, Figura 3.28, Figura 3.29, Figura 3.30, Figura 3.31 e Figura 3.32 são apresentados estes comparativos para, respectivamente, as argilas Dellite 67G, Nanofil 15, Tixogel MP250, Spectrogel Especial, Spectrogel AD, Viscogel B7 e Viscogel ED com seus respectivos híbridos.

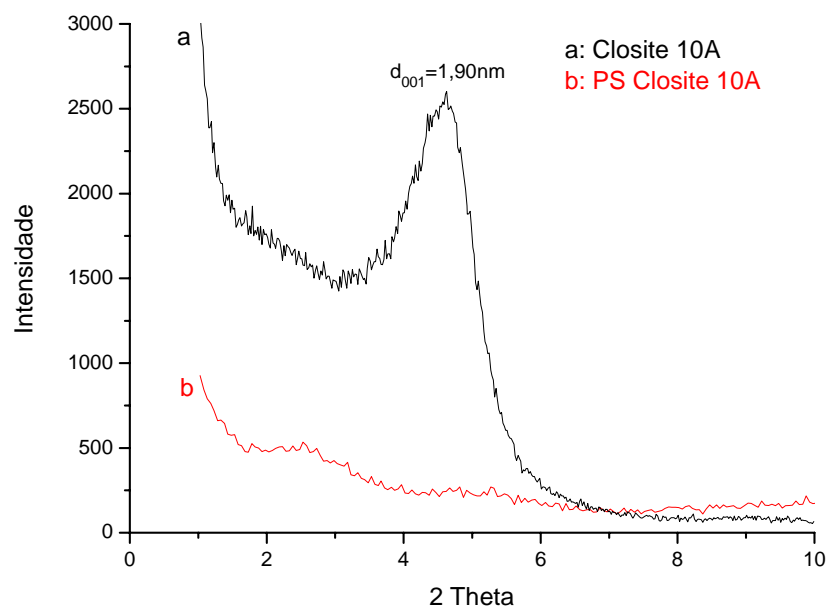


Figura 3.25 – Análise de DRX argila Cloisite 10A e seu híbrido.

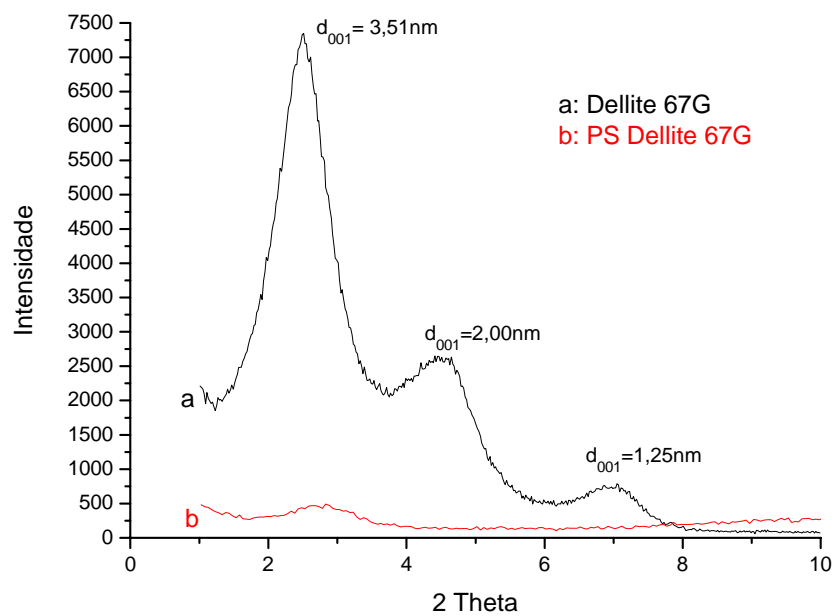


Figura 3.26 - Análise de DRX argila Dellite 67G e seu híbrido.

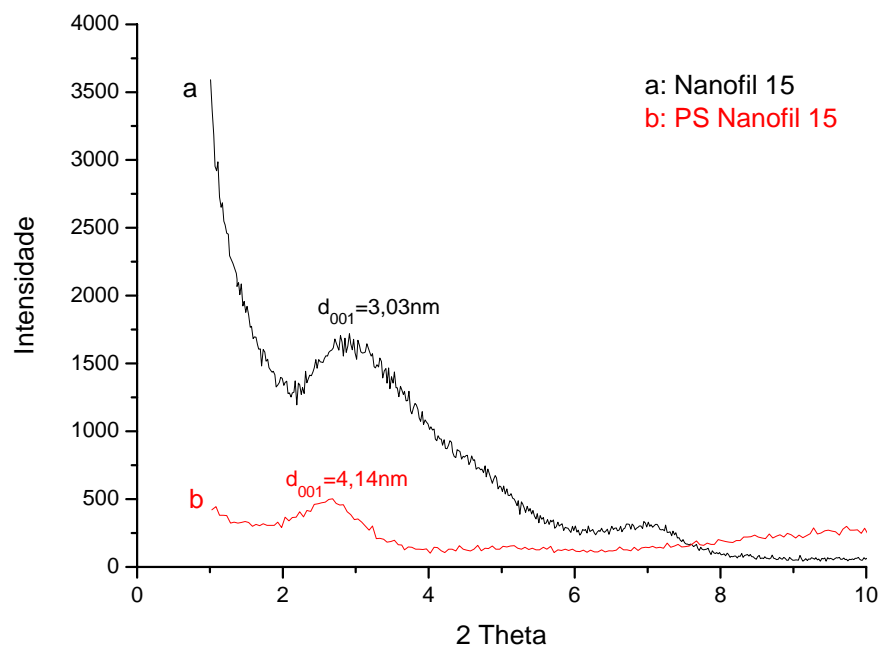


Figura 3.27 - Análise de DRX argila Nanofil 15 e seu híbrido.

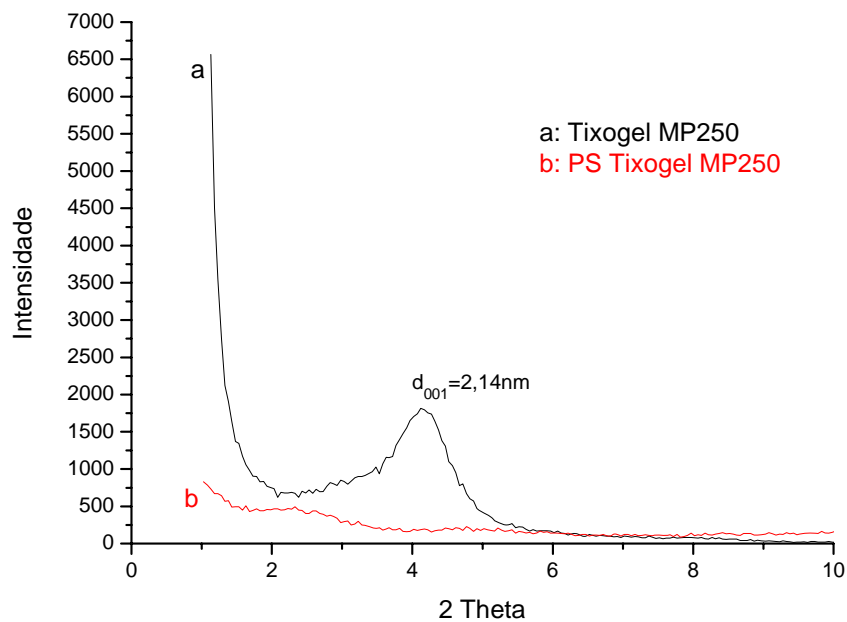


Figura 3.28 - Análise de DRX argila Tixogel MP250 e seu híbrido.

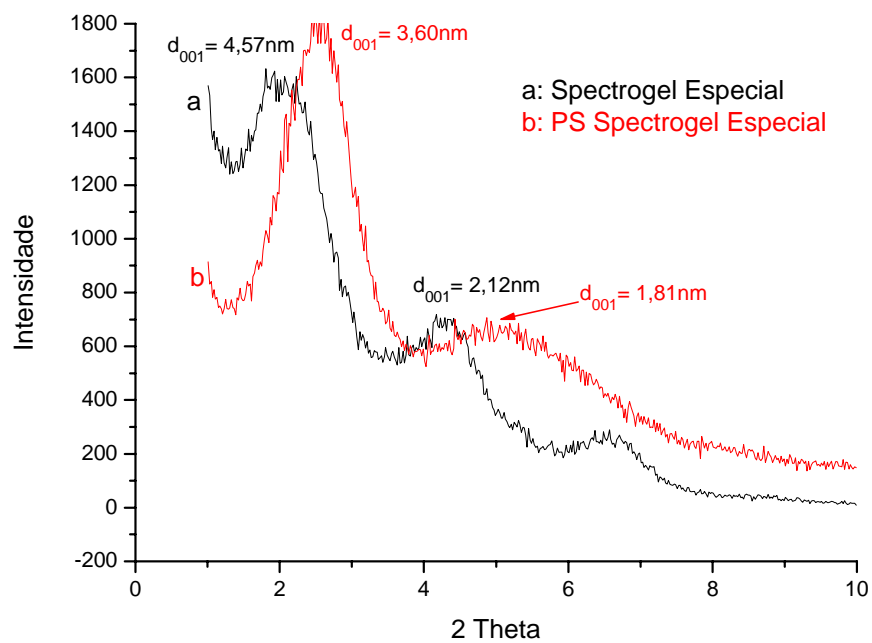


Figura 3.29 - Análise de DRX argila Spectrogel Especial e seu híbrido.

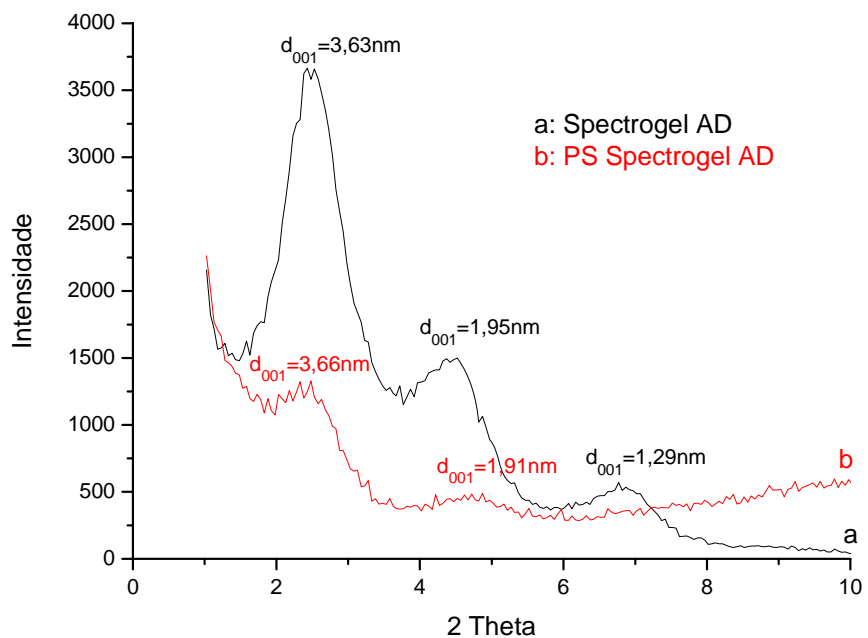


Figura 3.30 - Análise de DRX argila Spectrogel AD e seu híbrido.

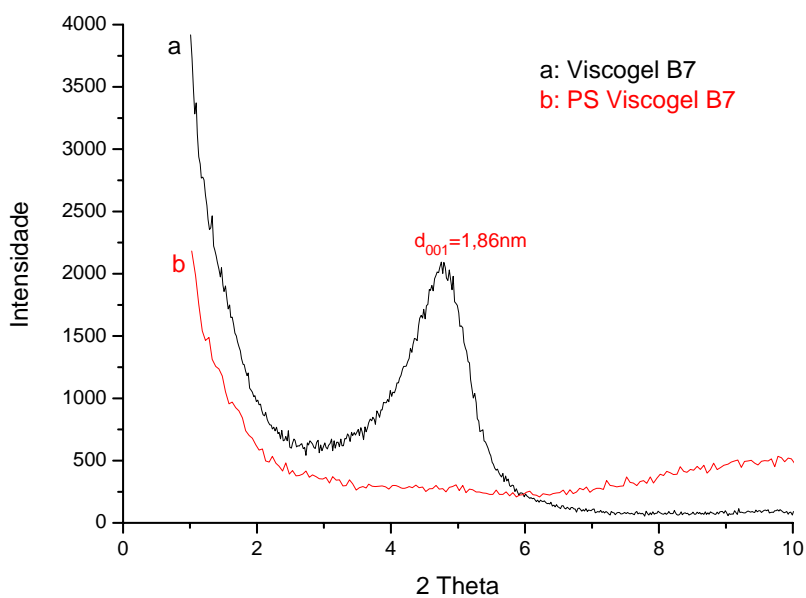


Figura 3.31 - Análise de DRX argila Viscogel B7 e seu híbrido.

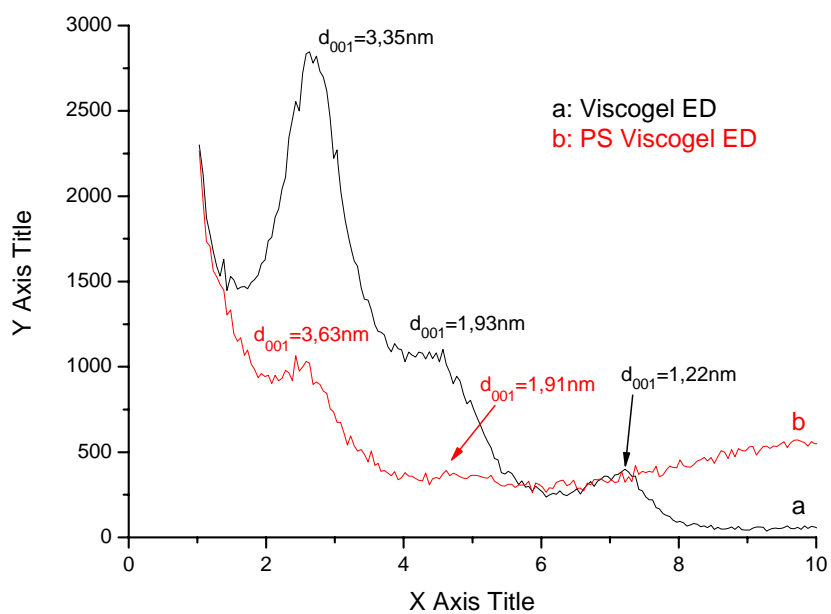


Figura 3.32 - Análise de DRX argila Viscogel ED e seu híbrido.

Várias informações podem ser retiradas de uma análise das Figuras 3.25 à 3.32. Nos híbridos PS Cloisite 10A, PS Dellite 67G, PS Tixogel MP250 e PS Viscogel B7, não

foi possível identificar claramente nenhum pico na intensidade do difratograma. Isto pode significar um espalhamento da distância interlamelar, indicando uma grande variação do espaçamento basal no nanocompósito. Outra possibilidade é a ocorrência de formação de um nanocompósito delaminado (exfoliado), pois a ausência de picos pode indicar uma grande distância entre as lamelas.

O difratograma do híbrido PS/Nanofil 15 apresentado na Figura 3.27, mostra um deslocamento do pico para $2,13^\circ$, o que corresponde a um espaçamento basal de 4,14 nm, quando comparado com o difratograma da argila Nanofil 15. Como o pico da argila correspondia a um espaçamento basal de 3,03 nm, isto significa que ocorreu um aumento da distância interlamelar ($\Delta d = 1,11$ nm) devido à polimerização das cadeias de poliestireno entre as lamelas. Este resultado indica que um nanocompósito intercalado foi obtido.

Pode-se observar na Figura 3.32 o difratograma da argila Viscogel ED e o compósito PS/Viscogel ED. Comparando-se os dois picos de maior intensidade indicados na figura, é possível observar um aumento do espaçamento basal de 3,35 nm ($2,63^\circ$) para 3,63 nm ($2,43^\circ$), indicando certo grau de intercalamento. É interessante observar também o pico de menor intensidade localizado no ângulo de $4,6^\circ$, pois ao comparar o pico da argila e do nanocompósito, pode-se observar que não ocorreu variação significativa, sendo ambos os picos correspondentes a um espaçamento basal em torno de 1,9 nm. Ou seja, aparentemente, as lamelas que apresentaram um menor espaçamento basal não foram intercaladas, apenas dispersadas no meio. Isto comprova certo grau de heterogeneidade do material, onde aparentemente, não ocorreu uma troca de cátion efetiva durante o tratamento da argila para torná-la organofílica. Isto é caracterizado pelos diferentes picos apresentadas no *DRX* da própria argila e na diferença de comportamento observado após a incorporação *in-situ* no poliestireno.

Por fim, a Figura 3.30 apresenta as curvas de *DRX* para a argila Spectrogel AD e seu híbrido. Percebe-se aqui que estas curvas apresentam um comportamento distinto ao observado para os demais casos. Ao observar-se o espaçamento basal correspondente aos picos de maior intensidade, pode-se observar que não ocorreu variação significativa, sendo o da argila igual a 3,63 nm ($2,43^\circ$) e do compósito igual a 3,66 ($2,41^\circ$). Além disso, ao comparar os picos de menor intensidade localizados entre $4,5^\circ$ e $4,6^\circ$ de ambos os

materiais, novamente não se observa variação significativa, sendo ambos os picos correspondentes a um espaçamento basal em torno de 1,9 nm. Ou seja, para esta argila não ocorreu a formação de um nanocompósito, apenas a dispersão da argila na matriz polimérica.

Um resultado aparentemente incoerente é percebido nos resultados de *DRX* da argila Spectrogel Especial e seu híbrido, apresentados na Figura 3.29. Espera-se que o valor do espaçamento basal aumente no híbrido ou pelo menos fique na mesma ordem de grandeza caso um nanocompósito não seja obtido. Neste caso, o híbrido apresentou valor de espaçamento basal inferior ao da argila. Não foi encontrada explicação na literatura técnica para esse comportamento. O que se pode concluir é que o nanocompósito não foi obtido com essa argila, assim como para a argila Spectrogel AD. A estrutura do híbrido não apresenta estrutura de nanocompósito.

Ao se comparar os resultados do inchamento Foster com o espaçamento basal fornecido pelos difratogramas de raios-X pode-se observar uma correlação bastante interessante. As argilas com maiores grau de inchamento (Closite 10A, Tixogel MP250 e Viscogel B7) apresentaram um espaçamento basal para o seu nanocompósito que pode corresponder a um nanocompósito exfoliado, em que as lamelas se encontram dispersas na matriz polimérica. A argila Nanofil 15, que apresentou um grau de inchamento um pouco inferior a Viscogel B7, apresentou um alto grau de intercalamento com o poliestireno e grande aumento do espaçamento basal (1,11 nm). A argila Viscogel ED apresentou um grau de inchamento intermediário e ao observar o *DRX* do compósito pode-se notar um certo grau de intercalamento, mas também que parte das lamelas da argila não foram intercaladas, apenas dispersadas. Já a argila Spectrogel AD, que apresentou um baixo grau de inchamento pelo estireno, foi apenas dispersada na matriz polimérica não sendo formado um nanocompósito. Por fim, a argila Dellite 67G, com valor de inchamento intermediário, similar a Nanofil 15, não seguiu esta tendência acima apresentada, uma vez que mesmo possuindo um valor intermediário de inchamento, apresentou um espectro de raios-X para o híbrido semelhante aos espectros das argilas com alto inchamento.

Estes resultados ilustram que a maior afinidade da argila pelo monômero é um indicativo de que as moléculas de estireno conseguem penetrar no espaço interlamelar,

causando o inchamento e permitindo que os oligorrádicaes formados no meio reacional penetrem neste espaço, promovendo o intercalamento e até mesmo a exfoliação. Sendo o aumento do espaçamento entre as lamelas muito grande, as forças que mantêm unidades as lamelas não são suficientes para manter a estrutura intercalada. Já as argilas que apresentaram um menor grau de inchamento, indicando baixa afinidade pelo estireno, mostraram que o baixo grau de afinidade não permite que os oligorrádicaes penetrem nas lamelas para a formação de um nanocompósito.

3.3.9 Análise Termogravimétrica

Os nanocompósitos obtidos com as diferentes argilas foram analisados através de análises termogravimétricas (*ATG*), com o intuito de observar se há um deslocamento da temperatura de degradação para valores superiores ao do polímero puro, o que pode indicar uma melhora nas propriedades térmicas. Para proporcionar uma melhor comparação, o poliestireno puro utilizado na comparação por *ATG* foi obtido nas mesmas condições reacionais dos nanocompósitos, apenas sem a presença de argila. As curvas de degradação dos compósitos PS Closite 10A, PS Dellite 67G, PS Nanofil 15, PS Tixogel MP250, bem como as curvas da derivada da perda de massa, estão representadas nas Figura 3.33, Figura 3.34, Figura 3.35 e Figura 3.36.

Por sua vez, as Figura 3.37, Figura 3.38, Figura 3.39 e Figura 3.40 apresentam as análises termogravimétricas para os híbridos PS Spectrogel Especial, PS Spectrogel AD, PS Viscogel B7 e PS Viscogel ED, respectivamente.

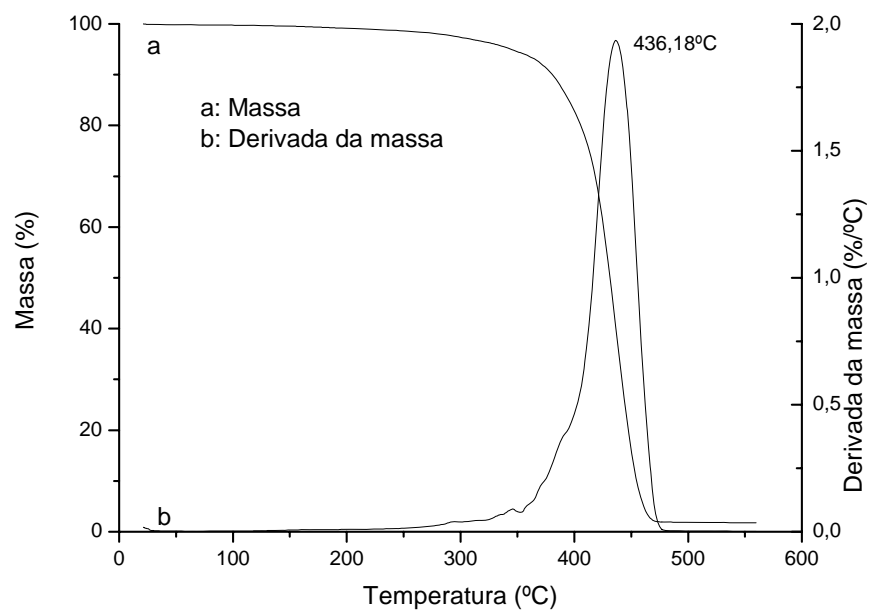


Figura 3.33 - Análise termogravimétrica para híbrido PS Closite10A.

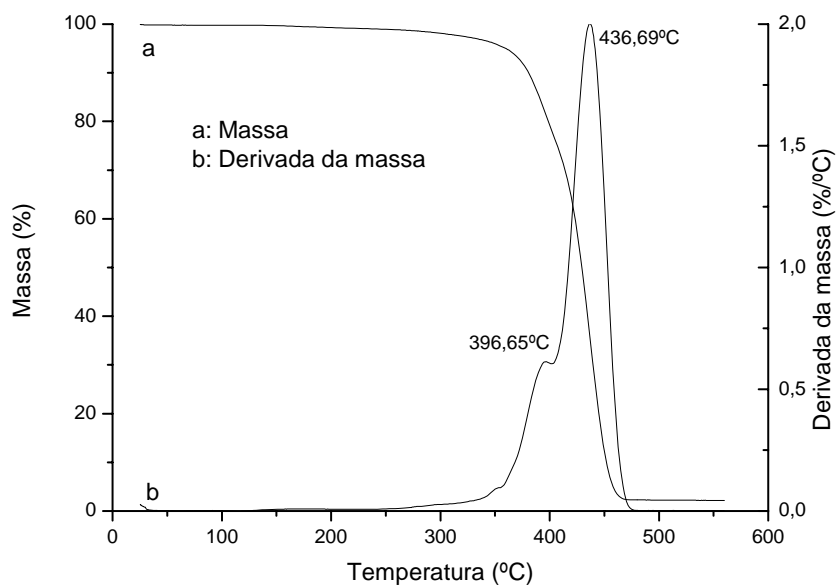


Figura 3.34 - Análise termogravimétrica para híbrido PS Dellite 67G.

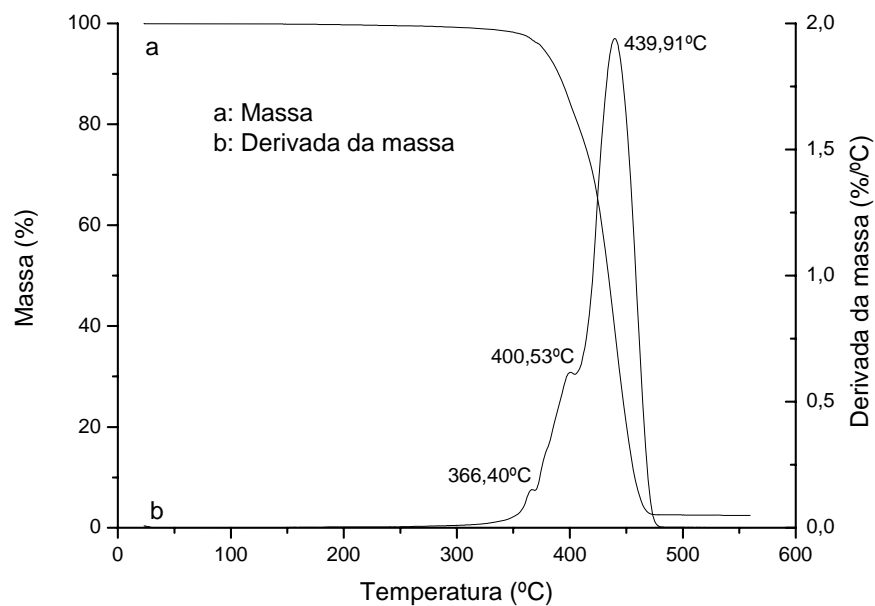


Figura 3.35 - Análise termogravimétrica para híbrido PS Nanofil 15.

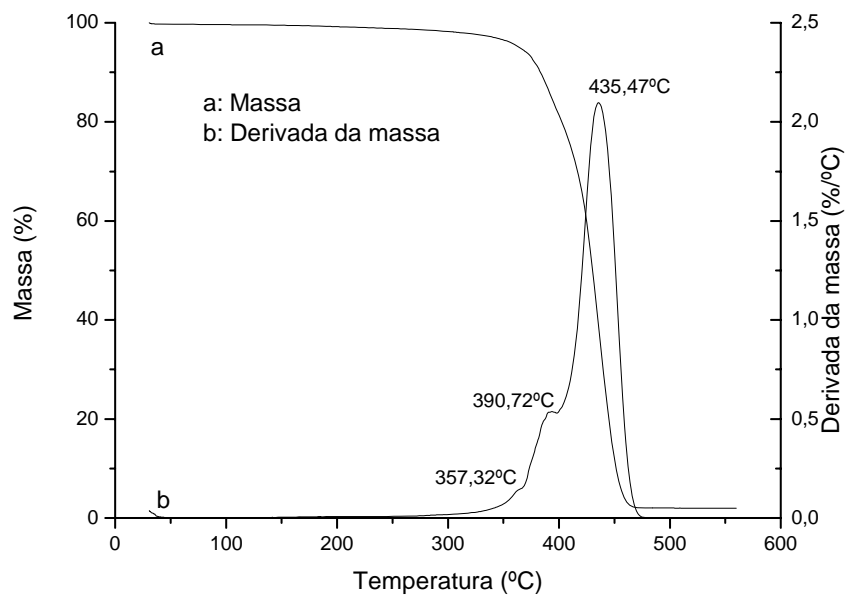


Figura 3.36- Análise termogravimétrica para híbrido PS Tixogel MP250.

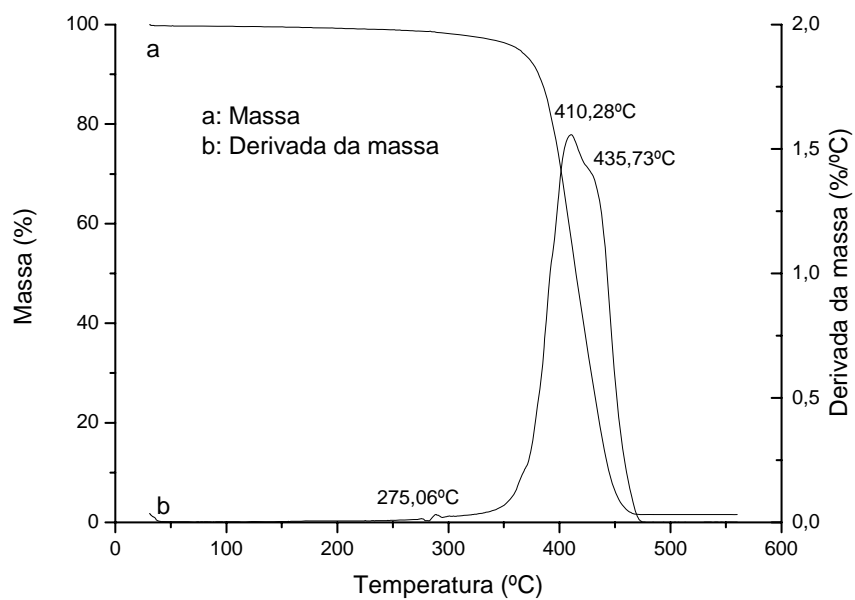


Figura 3.37 - Análise termogravimétrica para híbrido PS Spectrogel Especial.

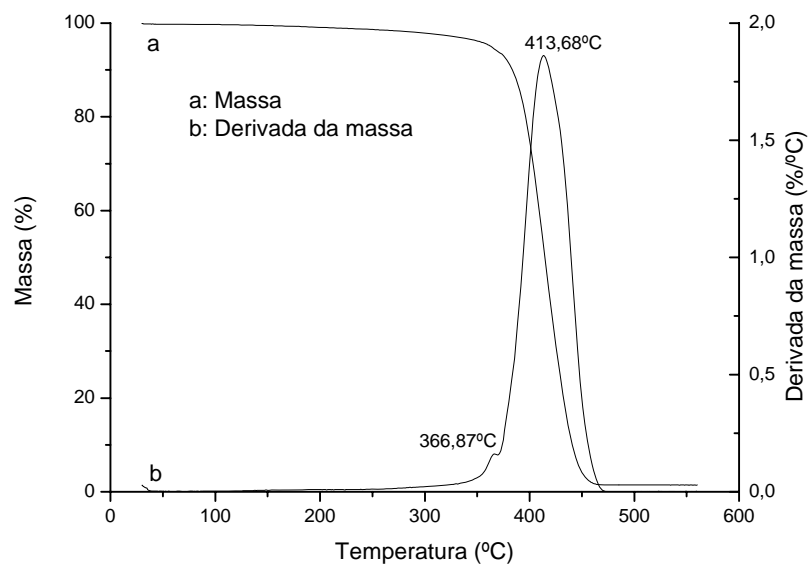


Figura 3.38 - Análise termogravimétrica para híbrido PS Spectrogel AD.

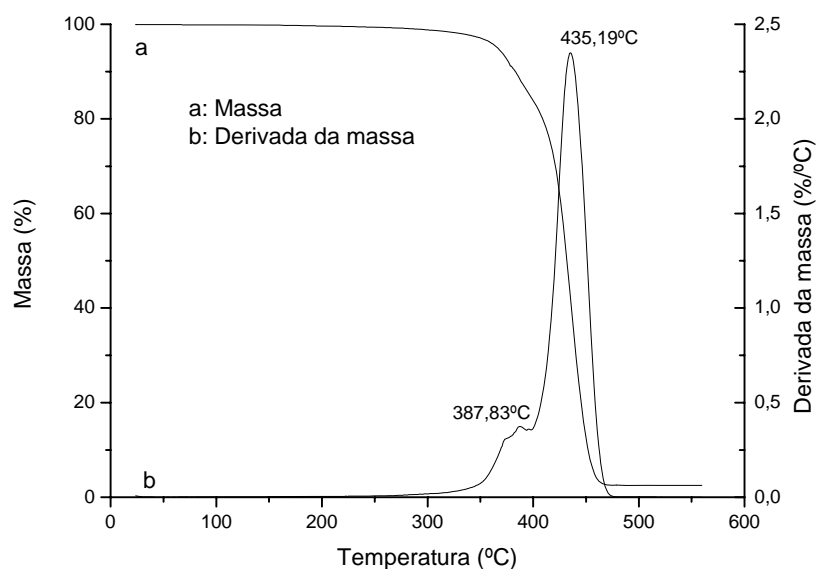


Figura 3.39 - Análise termogravimétrica para híbrido PS Viscogel B7.

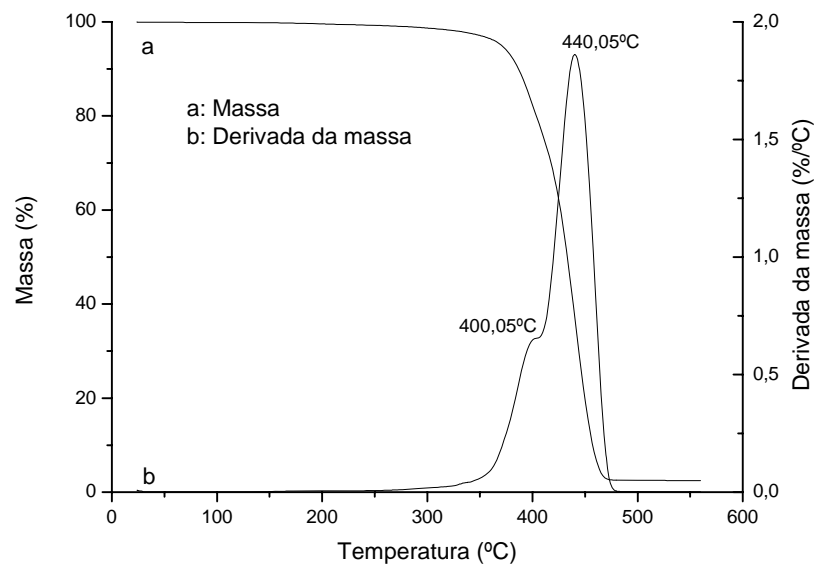


Figura 3.40 - Análise termogravimétrica para híbrido PS Viscogel ED.

De todos os híbridos obtidos, apenas os híbridos PS Spectrogel Especial e PS Spectrogel AD apresentaram baixas temperaturas de degradação, em torno de 410°C. Há que se destacar que o híbrido PS Spectrogel Especial apresentou uma suave elevação em 435°C, com alguma massa sendo perdida nesta região. Os demais híbridos apresentaram

comportamento muito semelhante, com pico máximo de degradação variando entre 435,19°C no PS Viscogel B7 até 440,05°C para o PS Viscogel ED. Ainda todos os híbridos, a exceção do PS Closite 10A, apresentaram alguma perda um pouco abaixo de 400°C.

Estes resultados vem corroborar os resultados de difração de raios-X, pois apresentam uma maior estabilidade térmica os híbridos que constituem-se nanocompósitos. Conforme os resultados de *DRX*, todos os híbridos, à exceção de PS Spectrogel Especial e PS Spectrogel AD, são nanocompósitos exfoliados, intercalados e parcialmente intercalados. Estes nanocompósitos apresentaram maiores temperaturas de degradação, indicando possuírem uma estrutura mais resistente. Nesta estrutura, o monômero de estireno conseguiu se colocar entre as camadas interlaminares da argila e então reagir, iniciando as cadeias poliméricas. O crescimento destas cadeias, ou rompeu a estrutura foliar da argila, ou aumentou o espaçamento basal, resultando efetivamente em um nanocompósito ou exfoliado, ou intercalado, ou parcialmente intercalado. Já os compósitos PS Spectrogel Especial e PS Spectrogel AD, cuja argila apenas encontra-se dispersa, apresentaram menores temperaturas de degradação, confirmando a não obtenção de nanocompósitos de argila/poliestireno.

Outro dado importante que se pode conhecer a partir de análises termogravimétricas é o aumento da temperatura de degradação dos nanocompósitos frente ao poliestireno puro. As Figura 3.41 e Figura 3.42 apresentam um comparativo entre os nanocompósitos/híbridos com o PS puro. Para facilitar a visualização, foram construídas duas curvas. Na Figura 3.41, estão os nanocompósitos PS Closite 10A, PS Dellite 67G, PS Nanofil 15 e PS Tixogel MP250, além do PS puro. Já na Figura 3.42, estão os híbridos PS Spectrogel Especial, PS Spectrogel AD, PS Viscogel B7 e PS Viscogel ED, além também do PS puro.

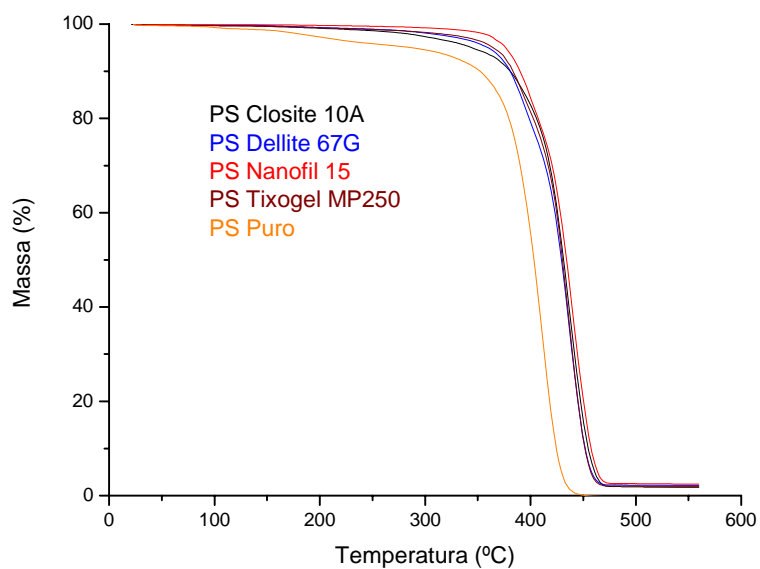


Figura 3.41 – Comparativo *ATG* entre o PS puro e diferentes nanocompósitos.

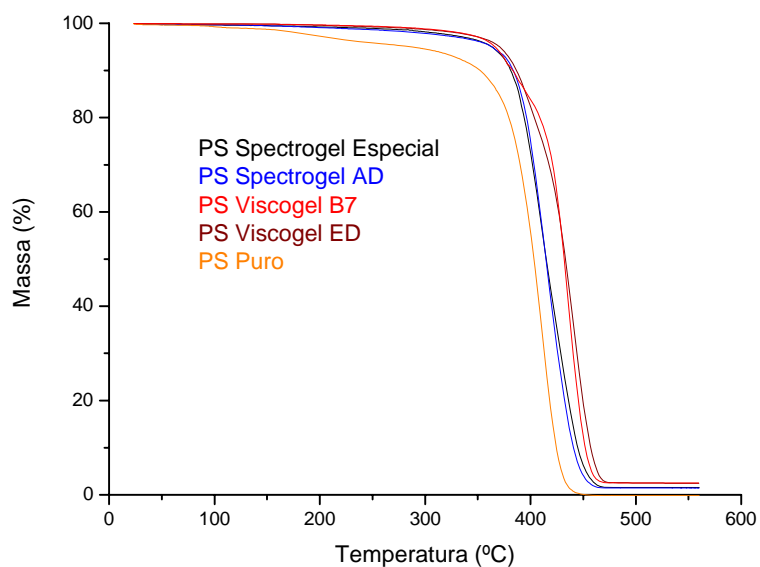


Figura 3.42– Comparativo *ATG* entre o PS puro e diferentes nanocompósitos.

Das Figura 3.41 e Figura 3.42, pode-se observar que todos os híbridos obtidos apresentam temperaturas, tanto média quanto inicial de degradação, acima do poliestireno puro. Mesmo os híbridos PS Spectrogel Especial e AD, de temperaturas de degradação inferiores aos demais, apresentam valores acima do PS puro. Estes resultados estão de

acordo com diversos autores, como Akelah e Moet (1996), Doh e Cho (1998) e Uthirakumar (2004), entre outros, que afirmam que nanocompósitos de polímero/argila apresentam melhoras nas propriedades térmicas, quando comparados com seus polímeros puros.

Esta questão de propriedades térmicas ainda apresenta alguns desafios. Diferentes autores (Zheng *et al.*, 2006; Morgan e Harris, 2004; Horrocks *et al.*, 2005) afirmam que a adição de argilas e consequente obtenção de nanocompósitos, realça as propriedades térmicas dos novos materiais frente aos polímeros puros. Esta afirmação tem sido confirmada, em escala microscópica, por análises de *ATG* e de calorimetria de cone. Neste trabalho, pode-se confirmar esta melhora pelos resultados de *ATG* anteriormente apresentados. Porém, quando os estudos compreendem escalas macroscópicas, resultados não tão animadores têm sido obtidos e apresentados na literatura (Franchini, 2007). Testes com metodologia UL 94, ou ASTM 6532, tem gerado resultados que não confirmam, pelo menos para todos os nanocompósitos, estas melhoras nas propriedades térmicas conseguidas em escalas microscópicas. Esta questão de estabilidade térmica ainda carece de um maior consenso entre os inúmeros pesquisadores que hoje se dedicam ao estudo de nanocompósitos.

3.3.10 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Embora as análises de Difração de Raios-X (*DRX*), juntamente com as análises Termogravimétricas (*ATG*) constituam-se em um bom indicativo de que de fato os híbridos obtidos são nanocompósitos de argila/poliestireno, faz-se necessário uma confirmação mais acurada. Esta confirmação pode ser obtida por meio de análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (*MET*). Esta análise permite a visualização da estrutura dos materiais em nível nanométrico, permitindo assim a identificação do espalhamento dos folhetos de argila na estrutura polimérica.

Neste trabalho, foi possível realizar análises de *MET* dos híbridos PS/Nanofil 15 com 3 e 5% de argila, com tempo de compatibilização de 2, 10 e 24 horas para 3%. Para os híbridos PS/Spectrogel AD, PS Viscogel B7 e PS/Viscogel ED foram realizados

análises de *MET* com 3% e 5% de argila com 2 horas de compatibilização da argila com o monômero. Na Figura 3.43 são apresentadas as imagens de *MET* para o híbrido PS/Nanofil 15 com 3 e 5% de argila, com 2 horas de compatibilização.

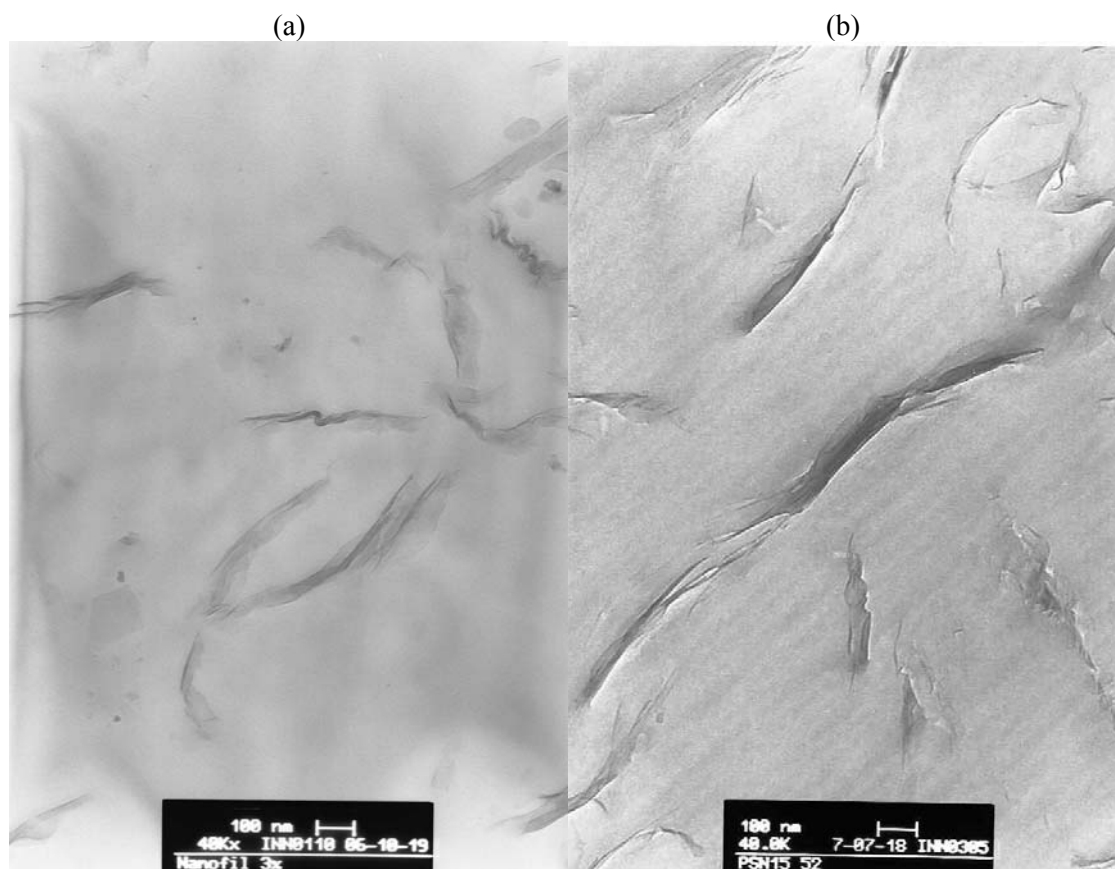


Figura 3.43 – Imagens de *MET* híbrido PS/Nanofil 15 com 2 horas de compatibilização: (a) 3% de argila; (b) 5% de argila.

Na Figura 3.44 são apresentadas as imagens de *MET* com 3% de argila, com tempo de compatibilização de 10 e 24 horas. Analisando-se estas duas figuras, pode-se confirmar que de fato um nanocompósito intercalado foi obtido, confirmando os resultados de *DRX* apresentados anteriormente. Este resultado corrobora os indícios levantados pela técnica de Difração de Raios-X e *ATG*. Ainda pode-se perceber que não existem diferenças significativas entre os nanocompósitos com 3 e 5% de argila e com diferentes tempos de compatibilização. Estes resultados confirmam a seleção feita a partir dos resultados de *DRX* de se concentrar o estudo na obtenção de nanocompósitos com 3% de argila e com tempo de compatibilização de 2 horas.

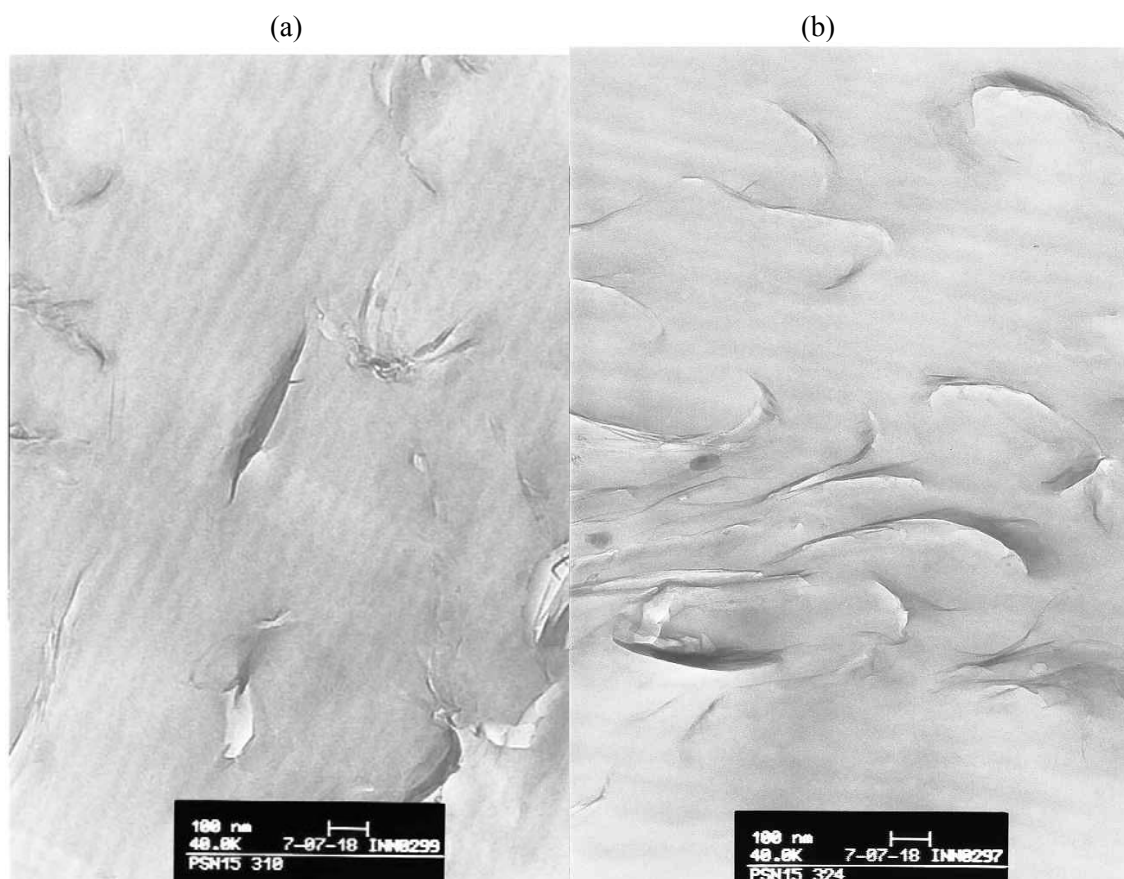


Figura 3.44 – Imagens de *MET* híbrido PS/Nanofil 15 com 3% de argila: (a) 10 horas; (b) 24 horas de compatibilização.

Na Figura 3.45 são apresentados os resultados de *MET* para o híbrido PS/Viscogel B7 com 3 e 5% de argila. Uma análise desta figura permite confirmar que um nanocompósito também foi obtido. O resultado de *DRX* indica a obtenção de um nanocompósito exfoliado. As imagens de *MET* indicam uma boa exfoliação da argila na matriz polimérica. Apenas em alguns poucos pontos é possível observar-se pequenos aglomerados de argila, na forma de tactóides.

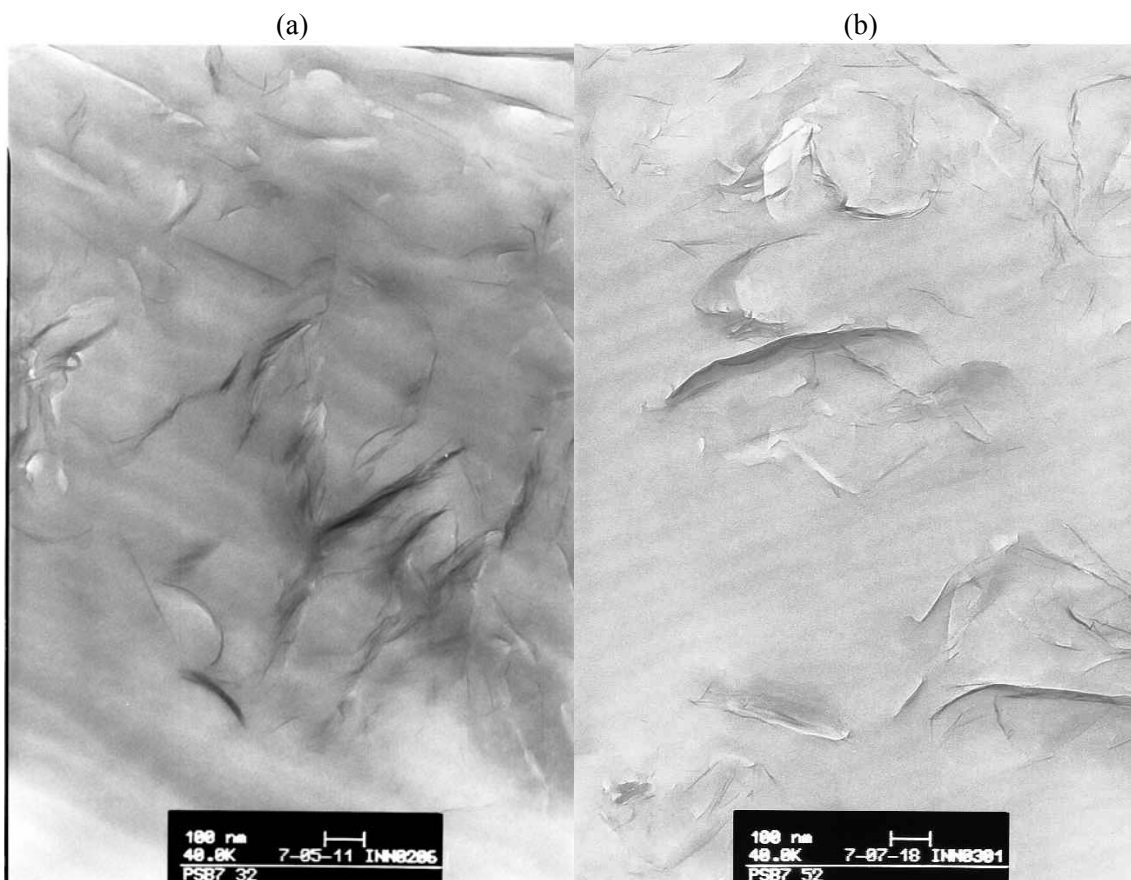


Figura 3.45 – Imagens de *MET* híbrido PS/Viscogel B7 com 2 horas de compatibilização: (a) 3% de argila; (b) 5% de argila.

Na Figura 3.46 encontra-se representadas imagens de *MET* para o híbrido PS/Viscogel ED. Uma análise desta figura permite verificar que um o grau de intercalamento foi inferior ao nanocompósito PS/Nanofil 15. Para este híbrido, as áreas escuras, correspondentes a tactóides, são mais significativas, com tamanhos mais expressivos. Mesmo assim, pode-se afirmar que um nanocompósito foi obtido, embora parcialmente intercalado, confirmando os resultados de Difração de Raios-X.

Finalizando, na Figura 3.47 são apresentados os resultados de *MET* para o híbrido PS/Spectrogel AD com 3 e 5% de argila. Para 5% de argila, é possível perceber mais facilmente que a argila se encontra aglomerada e têm-se grandes partes na estrutura sem a presença de argila. Já para 3%, percebe-se grandes tactóides, mas não aglomerados de maneira regular, como para 5%. Os resultados de *DRX* não indicam a obtenção de um nanocompósito, mas as imagens de *MET* não permitem afirmar-se com total segurança que o nanocompósito não foi obtido.

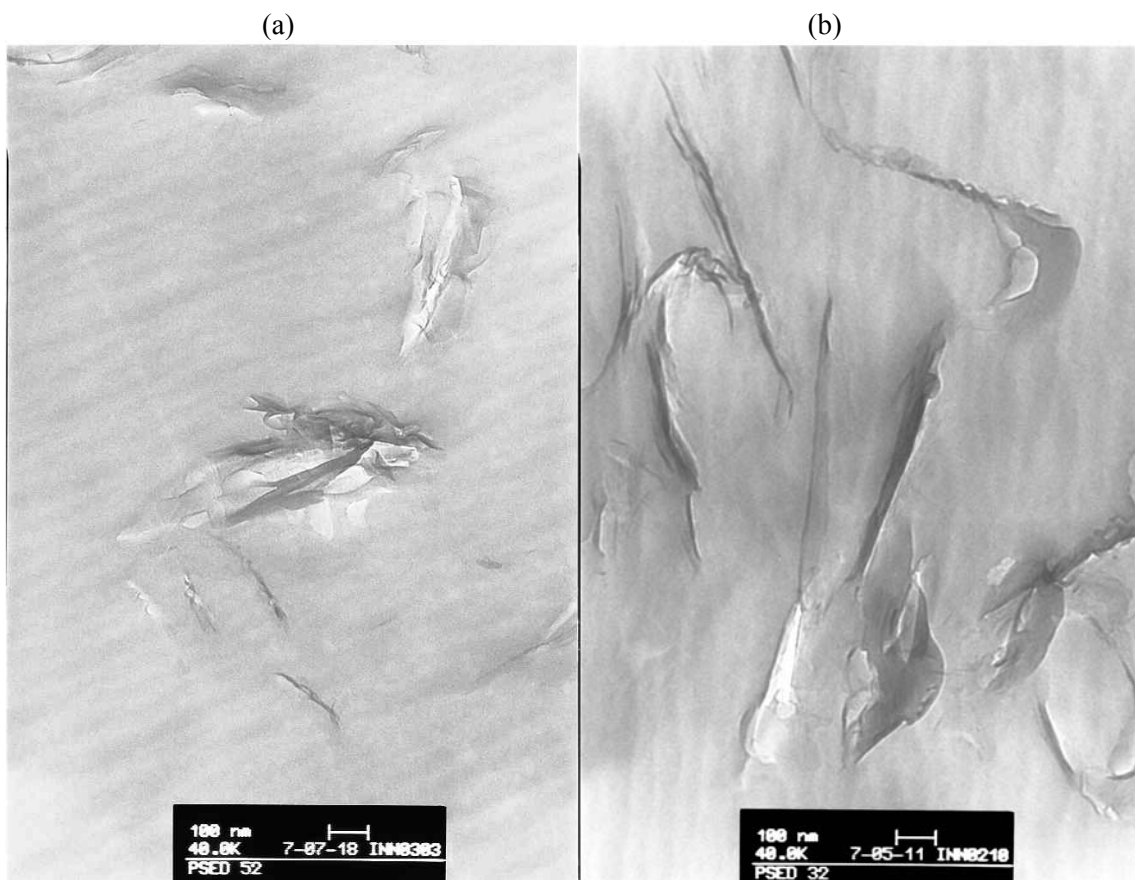


Figura 3.46 – Imagens de *MET* híbrido PS/Viscogel ED com 2 horas de compatibilização: (a) 3% de argila; (b) 5% de argila.

Concluindo, as imagens de microscopia eletrônica de transmissão confirmaram, em grande parte, os indícios levantados pelos resultados de Difração de Raios-X e Análise Termogravimétrica. Porém, a interpretação das imagens requer grande experiência, pois é comum encontrarmos na literatura técnica várias divergências. Alguns autores classificam imagens muito semelhantes de maneira distinta. Desta forma, deve-se sempre utilizar as três técnicas descritas aqui (*DRX*, *ATG* e *MET*), além da experiência pessoal, para a correta caracterização de nanocompósitos.

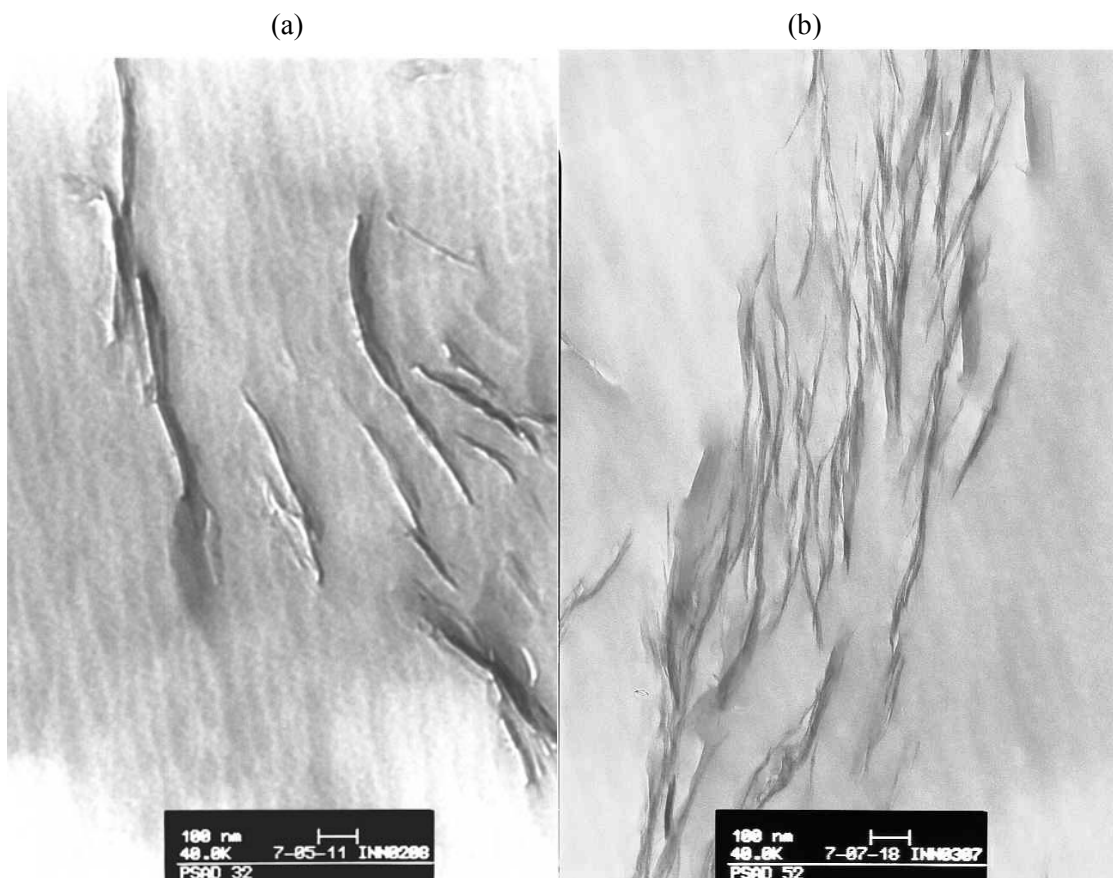


Figura 3.47 – Imagens de *MET* híbrido PS/Spectrogel AD com 2 horas de compatibilização: (a) 3% de argila; (b) 5% de argila.

Quanto aos nanocompósitos obtidos neste trabalho, pode-se afirmar que foram obtidos nanocompósitos exfoliados (PS/Viscogel B7), intercalados (PS/Nanofil 15), parcialmente intercalados (PS/Viscogel ED) e o híbrido PS/Spectrogel AD não aparenta ser um nanocompósito, principalmente por seu resultado de *DRX*. Quanto aos demais híbridos (PS/Closite 10A, PS/Dellite 67G, PS/Tixogel MP250 e PS/Spectrogel Especial), os resultados de *DRX* e *ATG* indicam a obtenção de nanocompósitos exfoliados, assim como indicaram para o nanocompósito PS/Nanofil 15, o que foi confirmado pela análise de *MET*. Sendo assim, por analogia, os resultados indicam que estes híbridos serão também nanocompósitos de argila/poliestireno.

Tendo em vista os custos existentes nas análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão, custos estes que vão desde os altos valores para aquisição do equipamento, até os custos envolvidos na preparação das amostra para análise, torna-se muito importante a correlação estabelecida entre os valores de Difração de Raios-X, Análise

Termogravimétrica e inchamento Foster com o tipo de nanocompósito obtido nas etapas preliminares de estudos de nanocompósitos polímero/argila. É bem verdade que a completa caracterização do híbrido exige imagens de *MET*. Porém a utilização de dados de *DRX*, *ATG* e inchamento Foster fornecem um indicativo inicial do tipo de nanocompósito obtido quando se prepara híbridos de argila poliestireno via polimerização *in situ*.

3.3.11 Híbridos Argila/Poliestireno Obtidos Via Polimerização em Suspensão

Nesta etapa de obtenção de híbridos via polimerização em suspensão, o objetivo central é a obtenção de híbridos de argila/poliestireno particulados, possibilitando a obtenção de polímeros de fácil transformação, além da possibilidade de obter-se nanocompósitos expansíveis. Portanto, esta etapa não se preocupou na obtenção de amostras para caracterização, mas sim no estudo da polimerização em suspensão na presença de argilas organofílicas.

Para se alcançar este objetivo, partiu-se de uma formulação padrão de polimerização do estireno em suspensão, com a adição de 3% de argila em peso. Logo nas primeiras tentativas de condução da reação, verificou-se grande dificuldade em se estabelecer a suspensão utilizando-se apenas a Poli(pirrolidona vinílica), agente estabilizante comumente utilizado nas reações de polimerização em suspensão. Por este motivo, passou-se a utilizar o Poli(álcool vinílico). Além disso, em algumas ocasiões foram testados o surfatante Lauril Sulfato de Sódio (LSS), o Pirofosfato de Sódio Decahidratado e o Sulfato de Magnésio Heptahidratado como auxiliares de estabilização. A formulação padrão utilizada encontra-se descrita na Tabela 3.4.

Esta formulação apresentada na Tabela 3.4 foi testada para todas as 8 argilas utilizadas neste estudo. O comportamento da suspensão não foi uniforme para todas as argilas. A reação com argila Viscogel B7 foi a única onde foi possível se completar a reação tendo como agente estabilizante apenas o *PVA*, embora a morfologia final das partículas claramente indicasse, por sua não homogeneidade, que ocorreram problemas de estabilidade ao longo da reação. Por este motivo, e com informações retiradas de Yuan

et al. (1991), passou-se a utilizar, como auxiliares de estabilização, o surfatante Lauril Sulfato de Sódio. Também passaram a ser utilizados os sais Pirofosfato de Sódio e Sulfato de Magnésio.

Tabela 3.4 – Formulação padrão utilizada para reações em suspensão.

Reagente	Quantidade utilizada (g)
Estireno	200,0
Água destilada	500,0
Peróxido de Dibenzoíla	0,619
Peróxido Butílico Terciário	0,338
Poli(Álcool Vinílico)	0,500
Argila	6,0
Lauril Sulfato de Sódio	0,185
Pirofosfato de Sódio	0,762
Sulfato de Magnésio	1,081

Foram testadas inúmeras quantidades de LSS, buscando sempre uma melhora da estabilidade da suspensão. Foram utilizados desde poucas gramas (0,08g) até 0,185g, passando por valores intermediários. A adição de LSS sempre foi realizada com a reação já em andamento, quando a mesma apresentava indícios que a estabilidade estava sendo perdida, como a aglomeração da massa reacional junto ao impelidor.

Apesar de um elevado número de tentativas, onde foram variados o agente estabilizante (PVP ou PVA) e suas concentrações, a adição de LSS com diferentes concentrações e em diferentes tempos de adição, diferentes frequências de agitação, etc., foi possível apenas se completar a reação de polimerização em suspensão para as argilas Nanofil 15, Viscogel B7 e Tixogel MP250. Para as demais argilas, a estabilidade sempre foi perdida, resultando em uma massa disforme aderida ao corpo do agitador mecânico. É sabido da literatura técnica que um dos desafios da polimerização em suspensão é o controle da estabilidade da suspensão e o controle da morfologia final das partículas (Machado, 2000). Nas reações onde a estabilidade foi perdida, observou-se que a adição

de argila tornou crítica esta questão da estabilidade. Este problema de instabilidade deve ser atribuído a diferença de tensão interfacial.

Dois procedimentos foram testados para se tentar vencer esta barreira da falta de estabilidade, além da variação de concentração e tipos dos agentes estabilizantes. Em um primeiro momento, optou-se pela adição da fase contínua (água), em seguida a fase orgânica (monômero) com os iniciadores dissolvidos e por fim a adição da argila. Este procedimento se mostrou ineficaz, uma vez que acentuava a tendência da argila em separar-se da fase orgânica, ficando ou aderida nas paredes do reator ou na fase contínua (água). O segundo procedimento, visando contornar esta tendência da argila em separar-se da fase orgânica, foi o procedimento descrito no item Materiais e Métodos, quando se adicionava a argila à fase orgânica, e após duas horas de compatibilização, mais a dissolução dos iniciadores, a fase orgânica (estireno, iniciadores e argila) era adicionada ao reator, já com a fase contínua aquecida e sob agitação. Este procedimento mostrou-se mais eficaz, embora apenas se tenha conseguido conduzir-se reações em suspensão para as argilas Nanofil 15, Viscogel B7 e Tixogel MP250.

Mesmo para estas argilas, muitas dificuldades foram encontradas para o estabelecimento e manutenção da estabilidade. O uso do surfatante *LSS* mostrou-se eficiente na melhoria da estabilidade, mas em contrapartida, acarretou em dois novos problemas: o aumento da concentração de surfatante aumentou a tendência da argila em migrar da fase orgânica para a fase contínua, e diminuiu drasticamente o tamanho das partículas.

Foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura para se avaliar a morfologia das partículas de híbridos obtidos por reações de suspensão, para os três híbridos obtidos. A Figura 3.48 apresenta a micrografia das partículas de PS/Viscogel B7 obtidas segundo a formulação padrão, mas sem a utilização de *LSS*, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

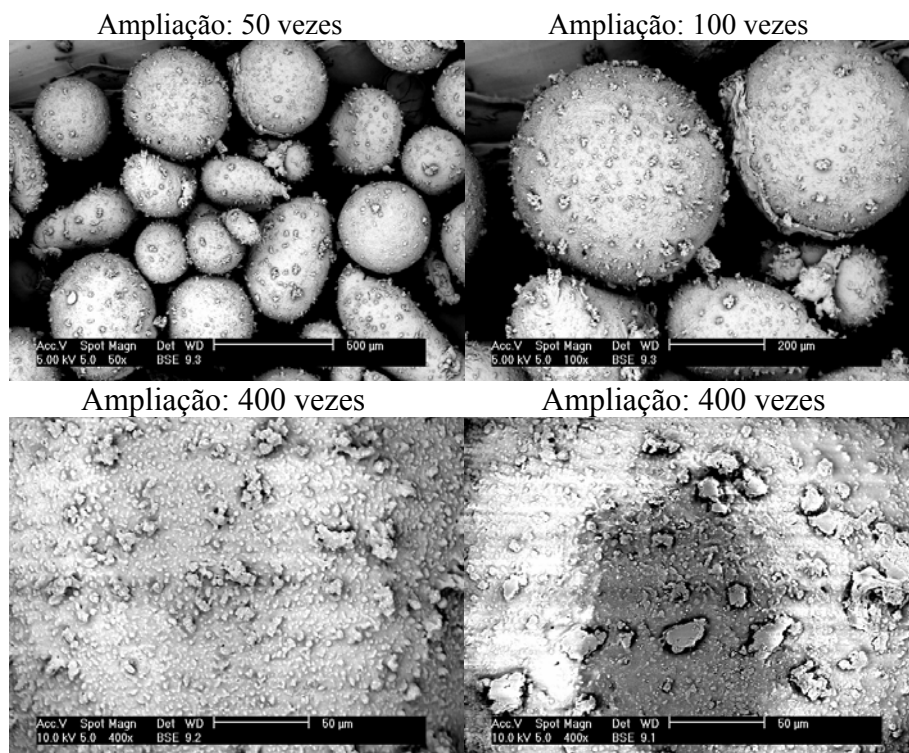


Figura 3.48 – MEV de PS/Viscogel B7 sem sais e sem surfatante.

Uma rápida análise da Figura 3.48 demonstra a irregularidade na superfície das partículas. Esta irregularidade está atrelada a problemas de estabilidade da suspensão durante a reação. Este comportamento motivou a busca de um auxiliar de suspensão (surfatante), e também a utilização dos sais, sais esses que já são comumente utilizados em reações de suspensão tradicionais para obtenção do poliestireno.

Na Figura 3.49 são apresentadas as análises para os mesmo híbrido PS/Viscogel B7, agora com a utilização do *LSS* e dos sais. Claramente pode-se observar uma significativa melhora na superfície das partículas, melhora essa que está diretamente ligada a maior estabilidade ao longo da reação de polimerização em suspensão.

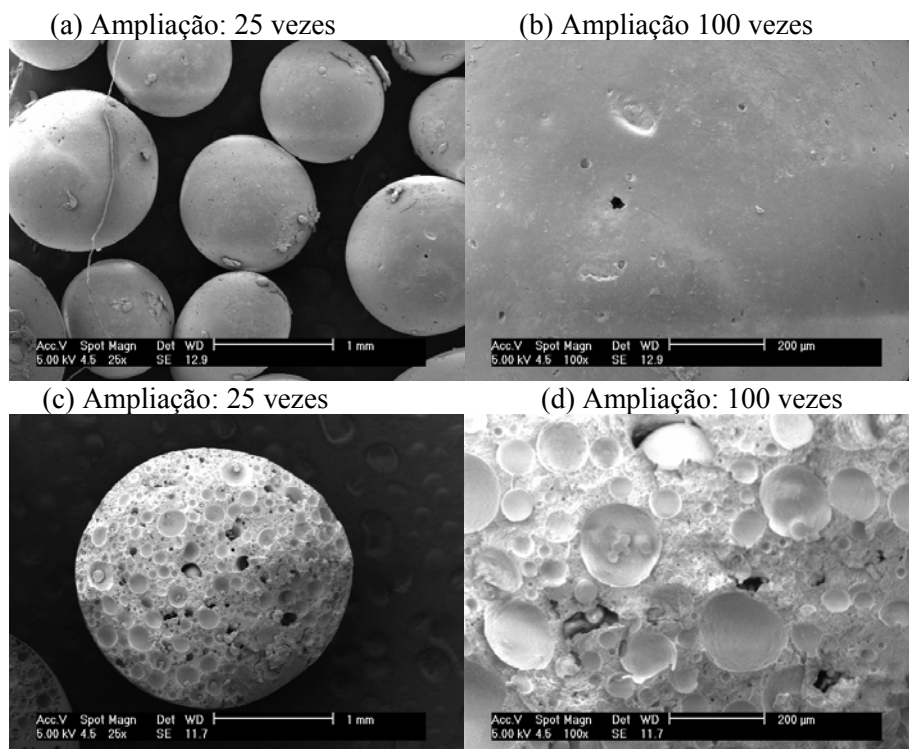


Figura 3.49– MEV de PS/Viscogel B7 com LSS e sais: (a) e (b) imagens externas das partículas. (c) e (d) são imagens internas das partículas

Na Figura 3.50 e na Figura 3.51 são mostradas as micrografias para o híbrido PS/Nanofil 15 e PS/Tixogel MP250 respectivamente, os outros dois híbridos que foram obtidos por meio de reações de polimerização em suspensão.

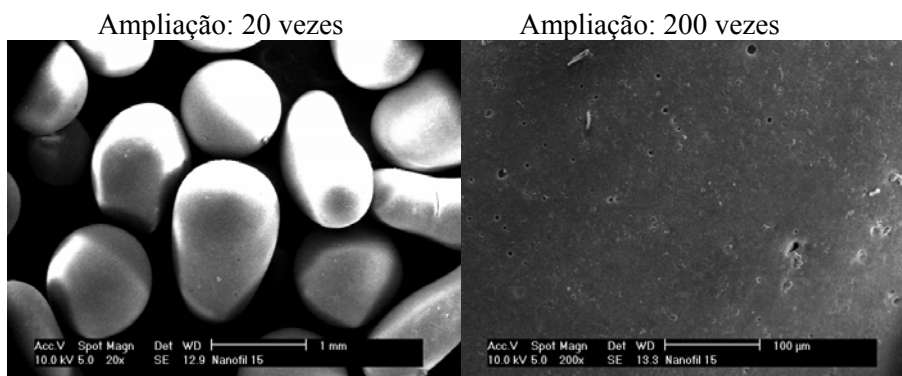


Figura 3.50 – MEV de PS/Nanofil 15.

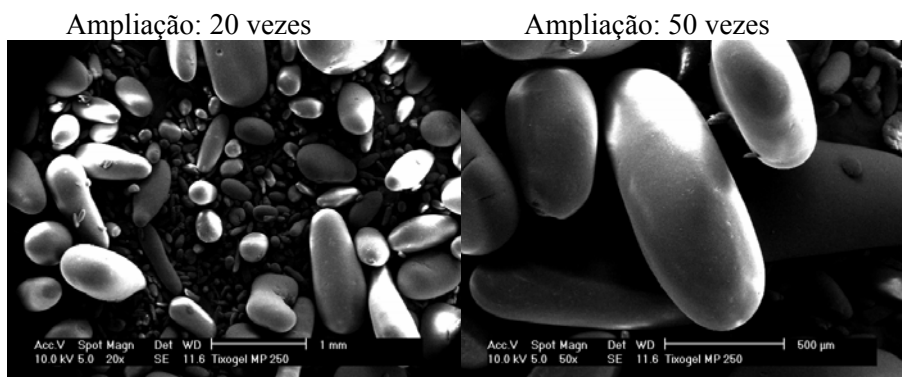


Figura 3.51 - MEV de PS/Tixogel MP250.

Pode-se observar que os dois híbridos apresentados nas Figura 3.50 e Figura 3.51 possuem uma superfície lisa, similar a superfície do híbrido PS/Viscogel B7 obtido com sais orgânicos. Porém para este dois híbridos, percebe-se a obtenção de partículas mais irregulares, no que diz respeito a forma, estando estas mais ovaladas e em forma de bastonetes, enquanto as partículas de PS/Viscogel B7 apresentaram uma forma circular, forma esta esperada de partículas obtidas por reação em suspensão. Este aspecto ovalado e disforme é outro indicio de problemas na estabilidade da suspensão.

Por fim, nas Figura 3.52 e Figura 3.53 são apresentados dois casos extremos: na primeira, a micrografia de uma reação com problemas de suspensão, onde a reação por diversas vezes foi quase perdida, sendo salva pela adição de *LSS* ao longo da reação, para o híbrido PS/Tixogel MP250. Na Figura 3.53, uma micrografia de partículas de poliestireno puro é apresentada, polímero este obtido com a mesma formulação, apenas sem argila e sem o surfatante, para visualização da morfologia das partículas e comparação com as micrografias dos híbridos.

Na Figura 3.52 pode-se perceber grande irregularidade nas partículas. Nem mesmo é possível identificar-se as fronteiras das partículas, uma vez que todas apresentam grandes buracos e imperfeições, que não permitem atribui-las uma forma específica. É possível observar-se grande irregularidade também na superfície, realçando que evidentemente algum fenômeno não controlado aconteceu durante a síntese deste material.

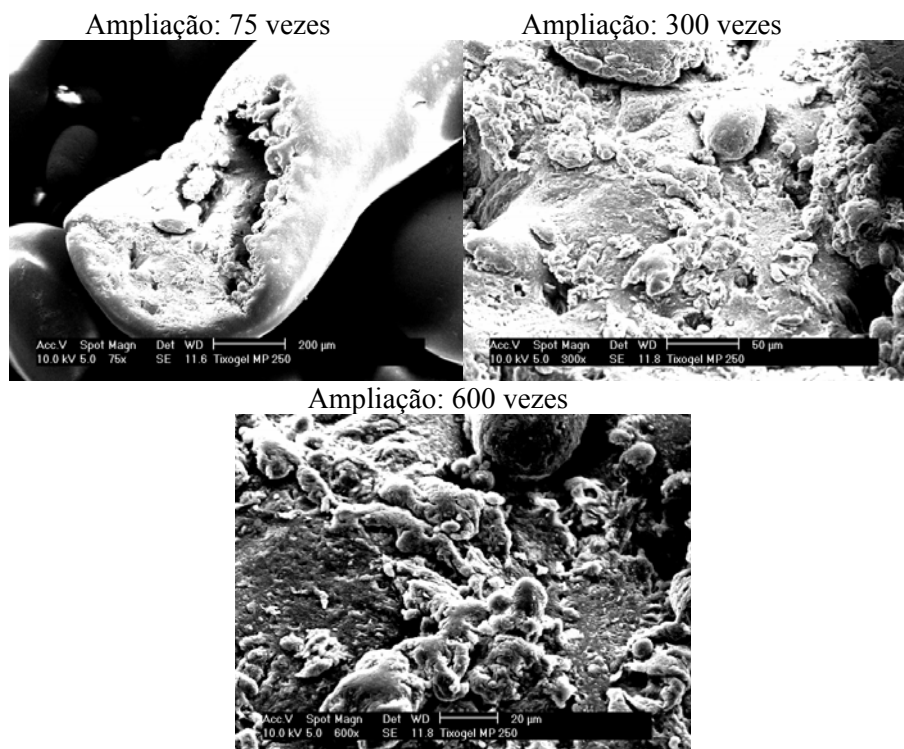


Figura 3.52 – MEV de partículas defeituosas de PS/Tixogel MP250.

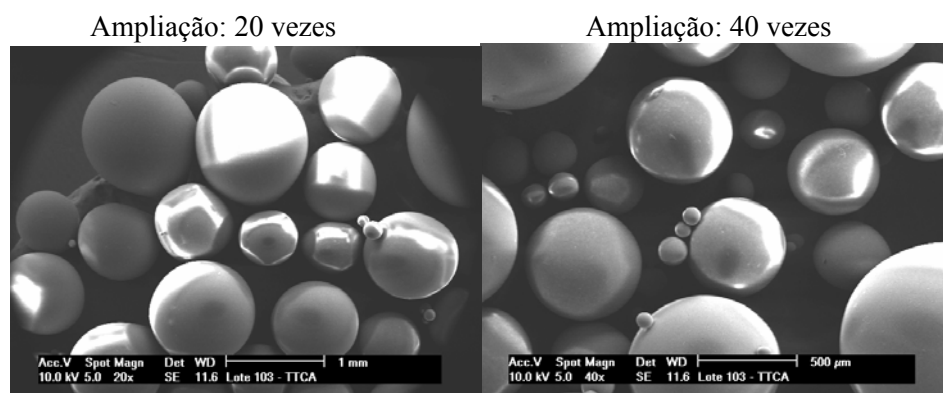


Figura 3.53 – MEV de partículas de PS obtidas por polimerização em suspensão.

Por fim, na Figura 3.53 é apresentada a micrografia de partículas de PS sem adição de argila, onde pode-se observar partículas perfeitamente circulares e com superfície lisa, sem a presença de reentrâncias ou irregularidades.

As dificuldades iniciais encontradas no estabelecimento e manutenção da suspensão, motivaram a abertura de novas frentes de estudos, como a obtenção de híbridos via polimerização em massa (apresentado no item 3.3.6) e a obtenção de híbridos em meio supercrítico (a ser apresentado no capítulo 4). Um maior

aprofundamento ainda se faz necessário para se tentar determinar porque argilas organofílicas sem grandes diferenças estruturais perturbam de maneira diferente e tão expressiva a estabilidade de suspensões. Mesmo a repetibilidade da obtenção dos híbridos PS/Viscogel B7, PS/Nanofil 15 e PS/Tixogel MP250 precisa ser ainda aprofundada, pois mesmo para estes híbridos, várias reações foram perdidas.

Esta dificuldade na manutenção da estabilidade da reação acarretou na impossibilidade de obtenção de partículas expansíveis de argila/polímero, outro objetivo deste estudo. Algumas reações chegaram a ser conduzidas na planta piloto de polimerização, mas as dificuldades de conduzir-se reações estáveis, aliada ao fato deste reator piloto não permitir a visualização (reator em aço inox), dificultaram a condução das reações.

3.3.12 Conclusões

A partir dos resultados da obtenção de nanocompósitos de argila/poliestireno via polimerização *in situ* pode-se listar algumas conclusões. Estas abrangem desde informações levantadas das argilas escolhidas, passando pela obtenção e caracterização de nanocompósitos obtidos via polimerização em massa, chegando a algumas conclusões sobre a obtenção de híbridos via polimerização em suspensão.

A decisão de utilizar-se argilas comerciais neste estudo mostrou-se eficiente por um lado, mas em contrapartida acarretou em algumas dificuldades. Ganhou-se tempo ao não se necessitar preparar as argilas, suprimindo as dificuldades da etapa de preparação da argila, mas a obtenção de informações sobre a composição destas argilas foi dificultada. Estas informações ficaram restritas a poucos dados encontrados na literatura técnica e aos resultados da caracterização efetuada ao longo do estudo. Foram estudadas diferentes argilas comerciais, desde algumas já utilizadas por outros pesquisadores (Nanofil 15, Closite 10A, Tixogel MP250), passando por argilas comerciais menos conhecidas (Viscogel B7, Viscogel ED e Dellite 67G), e mesmo argilas de fornecedores locais, ainda não disponíveis comercialmente (Spectrogel Especial, Spectrogel AD).

As argilas foram selecionadas a partir do resultados de inchamento Foster, optando-se por argilas que apresentaram valores altos e intermediários de inchamento, indicando boa afinidade com o monômero de estireno. As análises de *FTIR* indicaram que as argilas possuem estruturas químicas semelhantes e as análises de *ATG* auxiliaram na caracterização destas argilas, fornecendo informações sobre a estabilidade térmica das mesmas.

Após um estudo inicial, foram definidas a quantidade de argila a ser incorporada ao polímero em 3% e o tempo de compatibilização da argila com o estireno em 2 horas. Na sequência, foram obtidos híbridos de argila/poliestireno via polimerização *in situ* em massa para todas as argilas selecionadas.

Os resultados de *DRX* indicaram a obtenção de nanocompositos exfoliados, nanocompositos intercalados, parcialmente intercalados e híbridos apenas com argila dispersa na matriz polimérica, porém não incorporada ao polímero. Os resultados de análises termogravimétricas (*ATG*) comprovaram a superioridade da temperatura média e inicial de degradação dos híbridos frente ao poliestireno puro. Os resultados de Microscopia Eletrônica de Transmissão (*MET*) confirmaram a obtenção de nanocompositos exfoliado (PS/Viscogel B7), intercalado (PS/Nanofil 15) e parcialmente intercalado (PS/Viscogel ED).

Os resultados fornecidos pelas imagens de *MET* confirmaram os indícios levantados pelas análises de *DRX* e pelos valores de inchamento Foster. Não se pode afirmar com absoluta certeza o tipo de nanocompósito obtido apenas com informações de *DRX* e de inchamento, porém estas informações constituem-se em fortes indicativos do tipo de nanocompósito obtido.

Encontrou-se grande dificuldade na obtenção de híbridos argila/poliestireno via polimerização *in situ* em suspensão. Estas dificuldades estão relacionadas principalmente ao estabelecimento e manutenção da estabilidade das reações. Foi possível obter-se híbridos de argila/poliestireno apenas para as argilas Viscogel B7, Nanofil 15 e Tixogel MP250. Mesmo assim, as partículas obtidas apresentam aparência irregular, disforme e em alguns casos com superfície rugosa. Estas dificuldades em se manter a estabilidade da suspensão não possibilitaram a obtenção de híbridos/nanocompósitos de argila/poliestireno expansíveis nesta etapa.

A impossibilidade em se obter híbridos/nanocompósitos expansíveis de argila/poliestireno por meio da impregnação de um agente de expansão física, motivou o início de uma nova abordagem neste estudo: a obtenção de nanocompósitos via polimerização *in situ* em meio supercrítico e sua expansão com dióxido de carbono supercrítico. Este estudo será abordado em seguida, no Capítulo 4.

4 OBTENÇÃO DE HÍBRIDOS ARGILA/POLIESTIRENO EM DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO

4.1 Considerações e Objetivos

Após as dificuldades enfrentadas na síntese de nanocompósitos via polimerização *in situ* em suspensão, procurou-se outra possibilidade para a obtenção de nanocompósitos expansíveis de argila/poliestireno. Foi selecionada a técnica de polimerização em meio supercrítico, utilizando este como meio reacional e também como agente de expansão física. Este meio reacional foi escolhido por se apresentar como uma alternativa ecologicamente correta, pois permite a obtenção de polímeros sem a utilização de solventes voláteis. Além disso, este processo permite que se obtenham polímeros e nanocompósitos expandidos simplesmente com a depressurização do sistema. A síntese dos nanocompósitos foi realizada sob alta pressão e temperatura moderada, sob condições supercríticas.

Para esta etapa do trabalho, devido à dificuldade em se obter as mesmas argilas utilizadas nas etapas de polimerização em massa e em suspensão, optou-se pela preparação da argila organofílica a partir de argilas hidrofílicas e cátions orgânicos de cadeia longa. Sendo assim, foram preparadas argilas organofílicas a partir de argila hidrofílica comercial, por meio de um tratamento com cátions orgânicos de cadeia longa, visando aumentar a compatibilidade destas argilas com o estireno. As argilas foram caracterizadas e na sequência empregadas na obtenção dos híbridos argila/polímero. Foram também conduzidas reações com uma argila organofílica comercial, para permitir comparação com as argilas organofílicas preparadas.

Os híbridos expandidos foram obtidos em aparato reacional capaz de suportar as altas pressões empregadas e foram caracterizados com Difração de Raios X (*DRX*), Análise Termogravimétrica (*ATG*), Microscopia Eletrônica de Varredura (*MEV*) e de Transmissão (*MET*).

Os resultados demonstram que foram obtidos nanocompósitos exfoliados de argila/poliestireno e que estes apresentam uma maior estabilidade térmica quando comparados com o poliestireno puro. O sistema reacional apresentou a vantagem de se

obter o polímero resultante na forma de uma espuma. A morfologia desta espuma ainda precisa ser aperfeiçoada em uma etapa posterior de otimização do processo, mas o estudo comprova a viabilidade de se obter nanocompósitos de argila poliestireno em meio supercrítico.

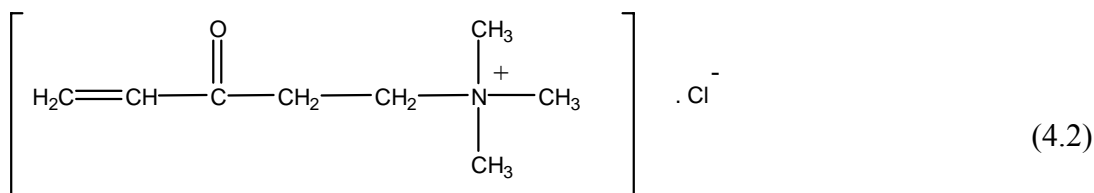
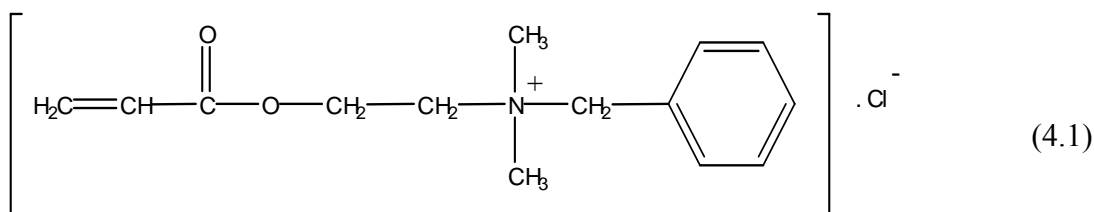
Além da obtenção de nanocompositos expandidos, esta etapa representou um primeiro contato com esta técnica de polimerização, de utilização ainda um tanto restrita, devido aos grandes investimentos que se fazem necessários para implementação de aparatos reacionais que suportem altas pressões. De maneira sucinta, pode-se listar como principais objetivos desta etapa:

- (1) Definição, aquisição e tratamento de argilas e cátions orgânicos para a utilização no tratamento de argilas sódicas, visando à obtenção de argilas organofílicas para a incorporação em polímeros orgânicos;
- (2) Caracterização das argilas organofílicas preparadas;
- (3) Estudo do processo de polimerização em meio supercrítico, com o uso de dióxido de carbono (CO_2), para a utilização deste processo de polimerização na obtenção dos nanocompósitos expandidos, uma vez que a polimerização em meio supercrítico constitui-se de um processo ecologicamente correto, pois permite a obtenção de polímeros orgânicos sem a utilização de solventes e outros compostos sabidamente nocivos à saúde humana e ao meio ambiente;
- (4) Obtenção dos nanocompósitos propriamente dita, estudo das melhores condições experimentais e dos principais fatores que influenciam na obtenção;
- (5) caracterização dos nanocompósitos obtidos por meio de diferentes técnicas que permitem a completa e correta caracterização dos mesmos (*DRX*, *ATG*, *MEV*, *MET*);

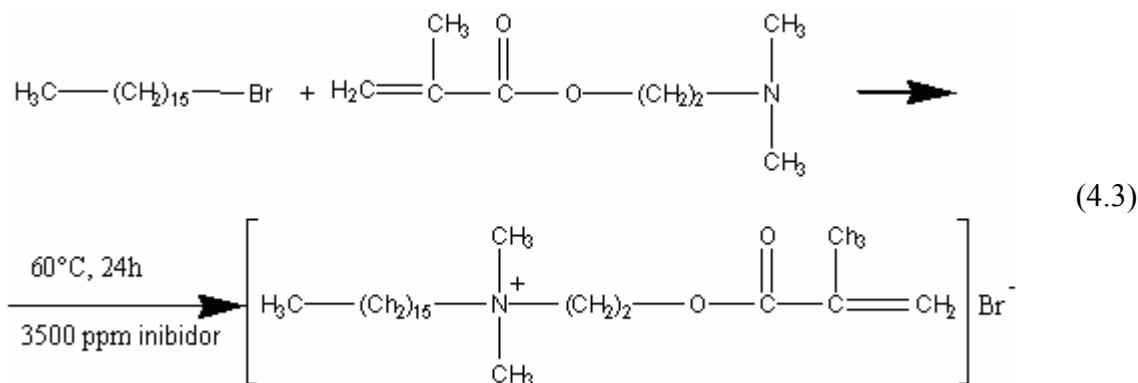
4.2 Materiais e Métodos

4.2.1 Reagentes

Ao longo deste etapa, foram utilizados inúmeros reagentes. Monômero de estireno (99%), 2,2 Azobisisobutironitrila (98%) (*AIBN*) e Peróxido de Dibenzoila (*BPO*) foram obtidos de Aldrich Chemical Company e utilizados como recebidos. Argila montmorilonita Cloisite Na⁺ (*Na-MMT*), com capacidade de troca catiônica (*CTC*) de 92,6 m_{eq}/100g e argila organofílica comercial Nanofil 919 foram fornecida por Southern Clay Products. Os surfatantes reativos Cloreto de 2-Acridoiloxietil (Benzil) Dimetil Amônio (*BZ80*) e Cloreto de Acridoiloxietil Trimetil Amônio (*MC80*) foram obtidos de Arkema Company e estão representados nas Equações 4.1 e 4.2, respectivamente.



O surfatante reativo brometo de 2-metacridoiloxietil hexadecildimetil amônio (*MHAB*) foi sintetizado por uma reação de quaternarização conforme representado pela Equação 4.3 e descrito por Ngo (2007). 1-Bromohexadecano e 2-(dimetilamino) etil metacrilato foram fornecidos também por Aldrich Chemical Company.



4.2.2 Preparação da Argila Montmorilonita Organofílica

Argilas montmorilonitas organofílicas foram preparadas por troca catiônica entre argila comercial Cloisite Na^+ (*Na-MMT*) e diferentes agentes intercalantes reativos em solução aquosa. Em um experimento típico, 12,5g de argila foram adicionados em 1000 mL de água destilada e então 100 mL de uma solução 0,1M de surfactante foi regularmente adicionada. A mistura foi agitada durante 24 h a temperatura ambiente. Ao final, a argila foi separada por centrifugação e secada a temperatura ambiente para evitar a auto polimerização do surfactante, especialmente o surfactante *MHAB*.

4.2.3 Síntese dos Nanocompósitos Expandidos de Argila/Poliestireno

Tendo como base experimentos iniciais e a literatura técnica consultada (Ngo, 2007), uma rota de obtenção dos nanocompósitos de argila/poliestireno foi definida. Foram obtidos híbridos argila/PS utilizando as argilas organofílicas preparadas com os surfactantes descritos e também com argila organofílica comercial, para permitir uma comparação.

Para a obtenção dos nanocompósitos, argila organofílica (3 ou 5%) foi dispersa no estireno sob forte agitação para o inchamento desta argila pelo estireno por 2 horas. Em seguida, o iniciador foi adicionado, e após solubilização deste, uma alíquota desta mistura (argila+estireno+iniciador) foi carregada um reator preparado para trabalhar sob

condições supercríticas, com 200 mL de volume interno, com pressão máxima de trabalho de 140 bar e temperatura máxima de 300°C, fornecido por Parr Instruments. A Figura 4.1 traz uma descrição detalhada do reator empregado.

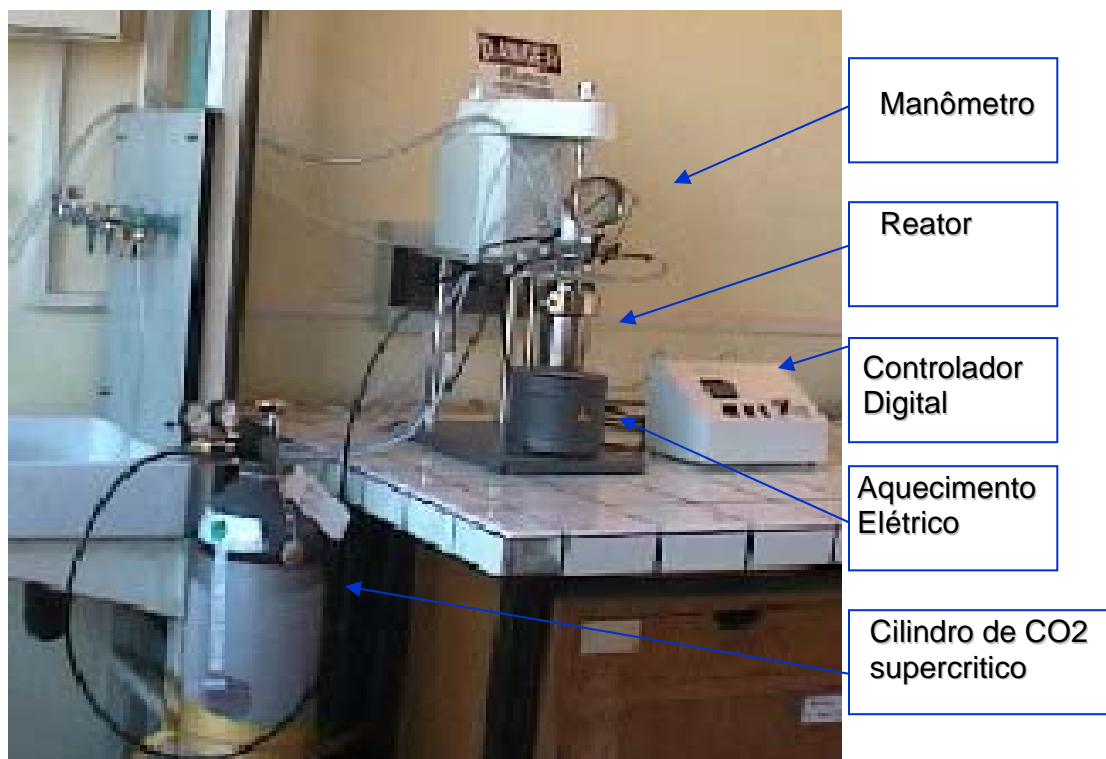


Figura 4.1 – Reator supercrítico utilizado.

4.2.4 Análises Realizadas para Caracterização das Argilas e Híbridos

As mesmas técnicas de caracterização utilizadas no Capítulo 3 foram aqui empregadas: Difração de Raios-X, Análise Termogravimétrica, Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier, Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Eletrônica de Transmissão. Convém destacar que o equipamento para análises de *DRX* utilizado nesta etapa foi um difratograma Siemens® *D500* também equipado com geometria Bragg-Brentano ($\Theta/2\Theta$) e as análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (*MEV*) foram realizadas em um equipamento Jeol *840A LGS* com tensão de aceleração de 15 kV. As demais análises foram efetuadas nos mesmos equipamentos descritos no Capítulo 3.

4.3 Resultados e Discussões

4.3.1 Preparação e Caracterização das Argilas Organofílicas

Após seleção e aquisição/preparo das argilas e dos surfatantes reativos, foram obtidas as argilas organofílicas para posterior síntese dos híbridos argila/poliestireno, conforme descrito no item Materiais e Métodos. Após obtenção destas argilas, as mesmas foram caracterizadas por Análises de Difração de Raios-X (*DRX*), por Análises Termogravimétricas (*ATG*) e por Análises de Infravermelho (*FTIR*).

Os resultados de *DRX* permitem identificar se a argila organofílica de fato foi obtida, pois é esperado que o grande tamanho dos cátions dos surfactantes reativos provoque um aumento do espaçamento lamelar da argila (espaçamento basal) (Zhang *et al.*, 2006; Ray e Okamoto, 2003; Alexandre e Dubois, 2000). Espera-se, portanto, um deslocamento do pico da curva de difração em direção ao eixo θ , identificando um maior espaço basal e a consequente inserção do cátion na argila sódica original. Este maior espaçamento permitirá que o estireno penetre entre as lamelas de argila e desta posição possa iniciar a reação de polimerização, permitindo a obtenção do nanocompósito.

Na Figura 4.2 são apresentados os resultados de *DRX* para todas as argilas utilizadas. O valor do pico de difração para a argila *Na-MMT* (argila sódica) é aproximadamente $7,33^\circ$ ($d_{001} = 1,20$ nm). É possível observar que todas as argilas organofílicas preparadas apresentam um maior espaçamento basal quando comparadas a argila *Na-MMT* original. A argila *BZ80-MMT* apresenta um pico de difração em aproximadamente $6,00^\circ$ ($d_{001} = 1,47$ nm), *MC80-MMT* um pico em aproximadamente $6,31^\circ$ ($d_{001} = 1,40$ nm) e a argila *MHAB-MMT* em aproximadamente $6,90^\circ$ ($d_{001} = 1,33$ nm). Estes valores de espaçamento basal confirmam que os surfatantes estão intercalados entre as camadas de folhetos da argila, aumentando o espaço interlaminares.

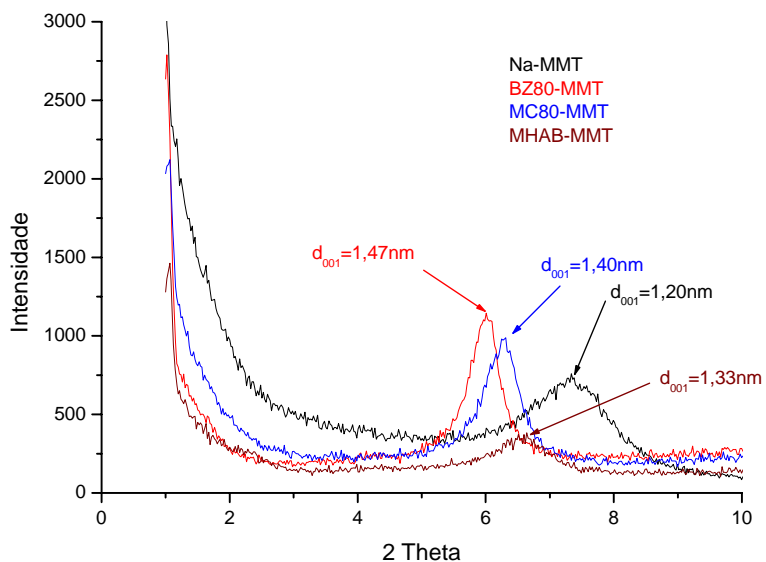


Figura 4.2 - Curvas de *DRX* das argilas *Na-MMT*, *BZ80-MMT*, *MC80-MMT* e *MHAB-MMT*.

Na Figura 4.3 é apresentada a curva de *DRX* para a argila organofílica comercial Nanofil 919 também utilizada. Pode-se observar que esta apresenta um grande espaçamento basal, com o pico em torno de $4,25^\circ$ ($d_{001} = 1,87 \text{ nm}$), quando comparada com as argilas organofílicas preparadas para este estudo.

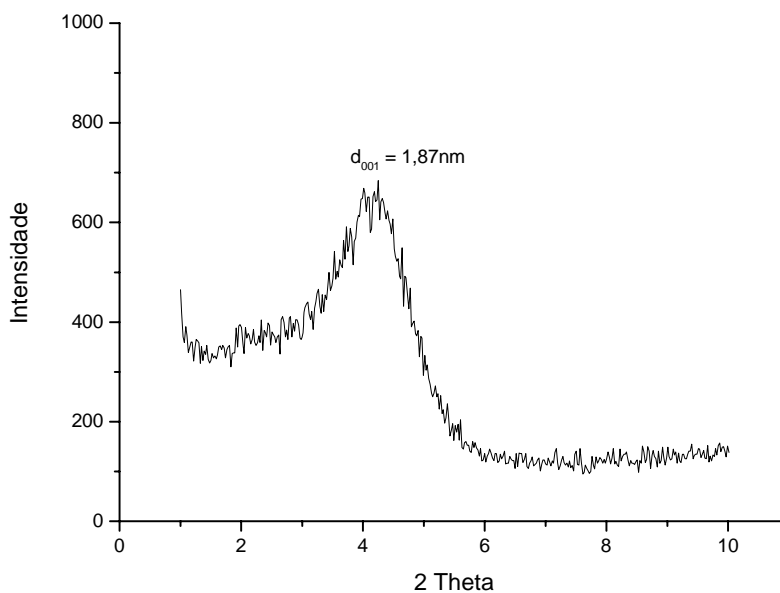


Figura 4.3 – *DRX* para argila comercial Nanofil 919.

Ainda visando à correta caracterização das argilas, foram realizadas medidas de Infravermelho (*FTIR*). Esta análise tem por objetivo auxiliar na identificação das argilas, permitindo a identificação dos principais grupos funcionais que constituem as argilas. A Figura 4.4 apresenta os espectros de *FTIR* das argilas organofílicas preparadas (*BZ80-MMT*, *MC80-MMT* e *MHAB-MMT*) e da montmorilonita Cloisite Na⁺ (*Na-MMT*).

Os picos característicos de vibração da argila *Na-MMT* estão em 526 cm⁻¹ (Si-O-Al *deformação angular*), 1040 cm⁻¹ (Si *estiramento*), 3400 cm⁻¹ (O-H *estiramento* da água) e 3628 cm⁻¹ (O-H *estiramento* do silicato). É possível encontrar todos estes picos característicos nas três argilas preparadas, evidentemente. Mas é possível também observarmos novos picos de absorção para as argilas *MHAB-MMT*, *BZ80-MMT* e *MC80-MMT* em 1720 cm⁻¹ (C=O *estiramento*). Particularmente a argila *MHAB-MMT* apresenta um intenso pico de absorção em 2920 cm⁻¹ (C-H *estiramento*). Este pico indica que a troca de cátions foi bem sucedida, pois o cátion *MHAB* apresenta uma longa cadeia alquil em sua composição. Para as argilas *BZ80-MMT* e *MC80-MMT* a indicação de uma boa troca catiônica é, além do *estiramento* C=O em 1720 cm⁻¹, a *deformação angular* C-H em 1475 cm⁻¹.

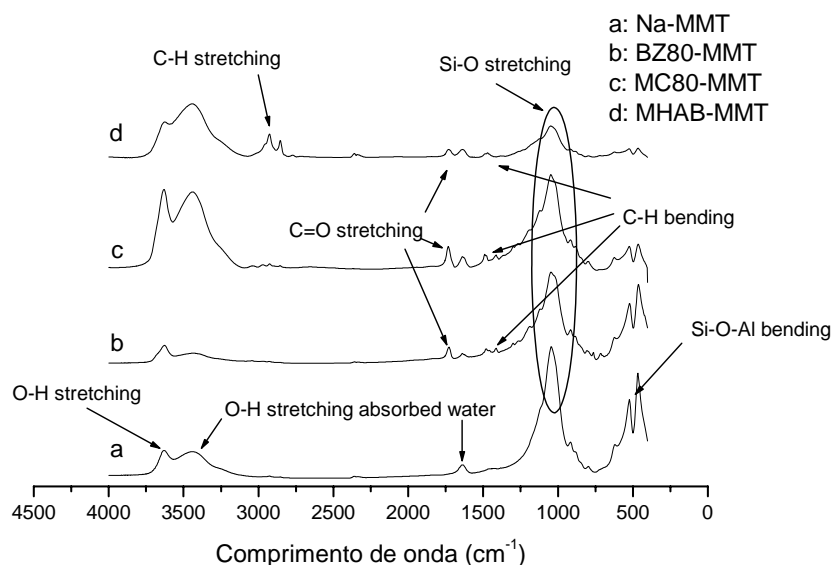


Figura 4.4 – Espectros *FTIR* das argilas *Na-MMT*, *BZ80-MMT*, *MC80-MMT* e *MHAB-MMT*.

Análises Termogravimétricas (*ATG*) foram realizadas para auxiliarem na identificação das argilas. Os resultados podem ser observados nas Figura 4.5, Figura 4.6,

Figura 4.7, Figura 4.8 e Figura 4.9, que apresentam a curva de degradação e a derivada da curva. A degradação da argila *Na-MMT* apresenta apenas duas regiões de degradação (Figura 4.5), uma abaixo de 100°C devido à água livre na superfície da argila e outra região acima de 600°C devido à água estrutural. Para as argilas organofílicas (Figuras 4.6 a 4.9), é possível encontrar outros picos de degradação, e é possível também perceber uma regularidade na aparição destes picos. O primeiro está situado entre 200 e 250°C, o segundo entre 300 e 350°C e o terceiro entre 380 e 430°C. A perda de massa entre 200 e 250°C é atribuída a fracas ligações dos íons alquil amônio, possivelmente adsorvidos na superfície externa das partículas. A perda de massa entre 300 e 350°C e entre 380 e 430°C corresponde à degradação dos surfatantes com interações iônicas com os folhetos das argilas (Breen, 1999).

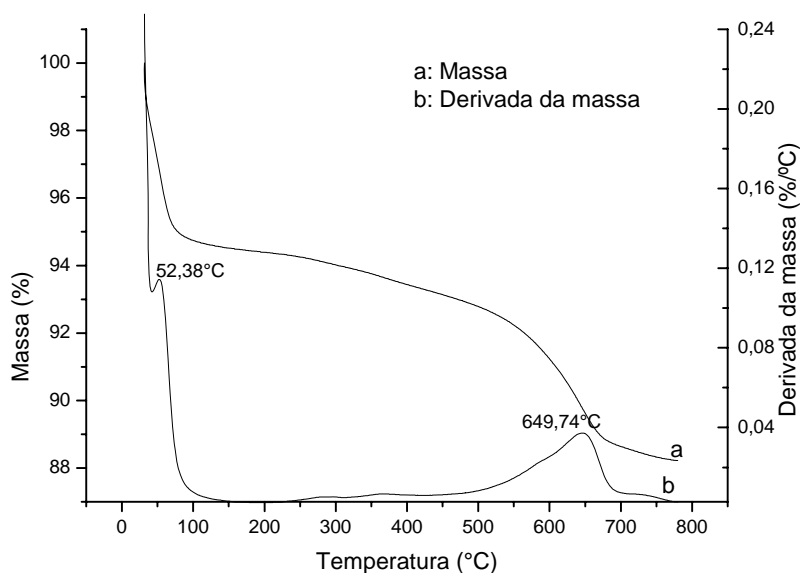


Figura 4.5 – Análise termogravimétrica para argila *Na-MMT*.

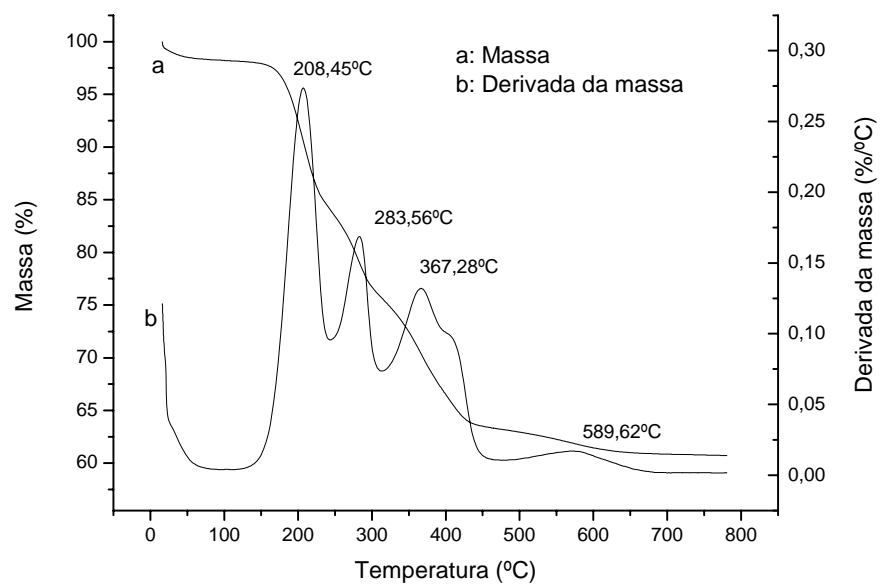


Figura 4.6 – Análise termogravimétrica para argila Na 919.

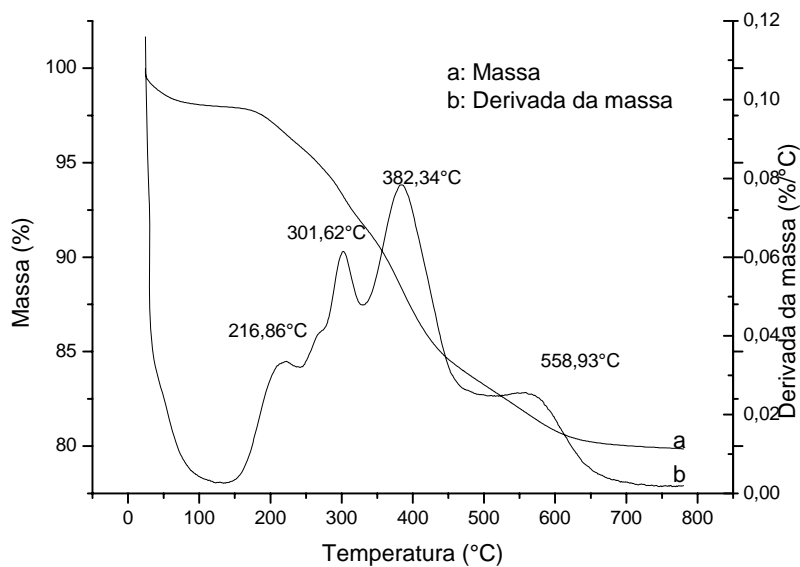


Figura 4.7 – Análise termogravimétrica para argila BZ80-MMT.

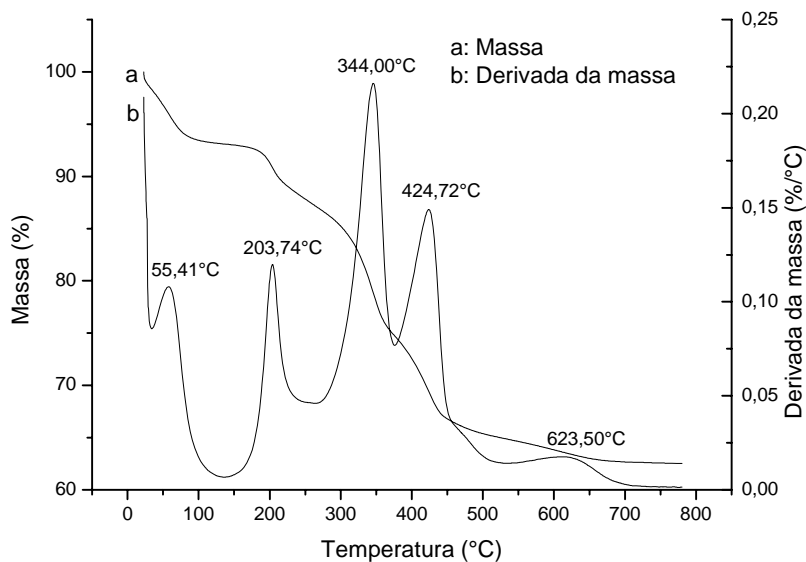


Figura 4.8 – Análise termogravimétrica para argila *MHAB-MMT*.

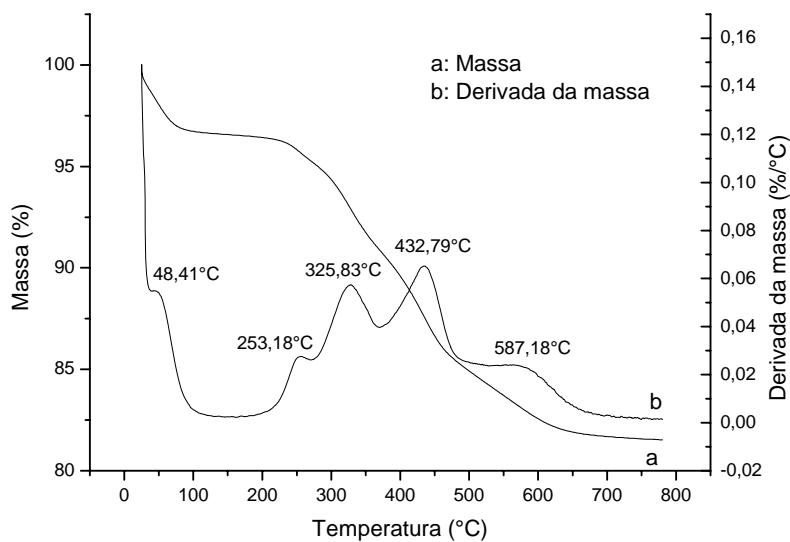


Figura 4.9 – Análise termogravimétrica para argila *MC80-MMT*.

4.3.2 Obtenção de Híbridos de Argila/Poliestireno Via Polimerização *in Situ*

Esta etapa consistiu-se na obtenção dos nanocompósitos propriamente dita via polimerização *in situ*. Com base em informações recolhidas em pesquisas bibliográficas e

na experiência acumulada na etapa de estudo de polimerização em meio supercrítico, foi estabelecido uma rota de obtenção dos nanocompósitos de argila/poliestireno.

Após compatibilização e inchamento da argila pelo estireno, com diferentes quantidades de argila em relação à massa de estireno (3 e 5 %), a mistura era carregada no reator de alta pressão, o mesmo fechado e a pressão inicial (45 bar) ajustada. Iniciava-se então um lento aumento na temperatura até atingir-se a temperatura de reação (76°C). Este aumento de temperatura resultava em um aumento de pressão, e quando esta temperatura era atingida se fazia necessária uma pequena correção na pressão, para se ajustar a pressão desejada (80 bar). Utilizou-se 5% de iniciador, quantia esta que permitia atingirem-se altas taxas de conversão de polímero em cerca de 2 horas de reação. Segundo Ngo (2007), cerca de 5 horas são suficientes para se saturar uma amostra de poliestireno com dióxido de carbono supercrítico em pressões em torno de 90 bar. Por esta razão, foram definidas 8 horas como tempo total do processo, considerando-se 2 horas para polimerização, mais 6 horas para difusão do CO₂ para o interior da amostra de nanocompósito. Após o término destas 8 horas, com o auxílio de uma válvula de despressurização micrométrica instalada no reator, realizava-se a despressurização controlada do sistema, possibilitando a obtenção de um nanocompósito expandido de argila/poliestireno. Este procedimento utilizado permitiu a obtenção de nanocompósito *in situ* expandido em uma única etapa, desde o carregamento dos reagentes (monômero, iniciador e argila), passando pela reação de polimerização, impregnação do agente de expansão (CO₂ supercrítico), que também foi o meio reacional, chegando-se ao nanocompósito expandido ao final da despressurização, resfriamento e abertura do reator.

4.3.3 Caracterização dos Nanocompósitos Obtidos

Difração de Raios-X. Esta técnica permite identificar se ocorreu aumento no espaçamento basal da argila impregnada ao polímero em comparação com a argila utilizada. Se o nanocompósito foi de fato obtido, espera-se este aumento no espaçamento basal. Também é possível verificar-se o tipo de nanocompósito obtido quanto à dispersão da argila na matriz polimérica.

A Figura 4.10 apresenta a comparação entre os dados de *DRX* da argila organofílica *MMT-BZ80* com o híbrido obtido com 5% desta argila.

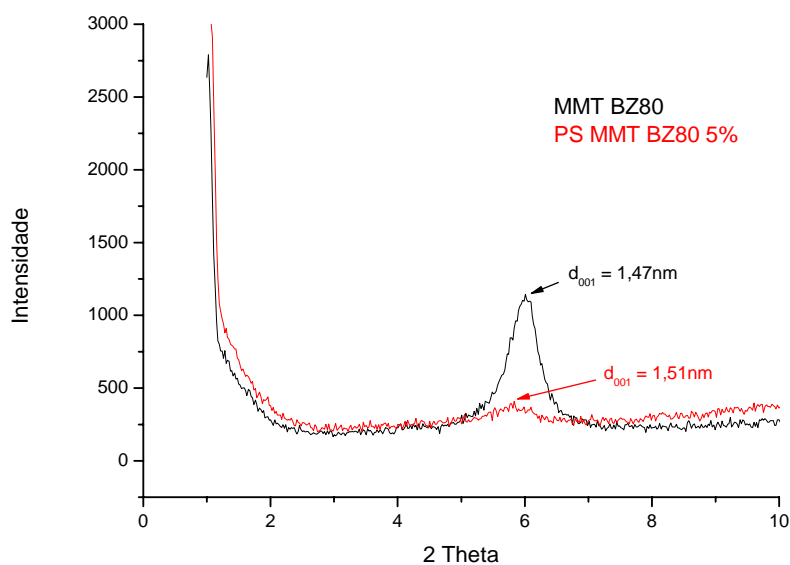


Figura 4.10 – Comparativo *DRX* argila e nanocompósito *MMT BZ80*.

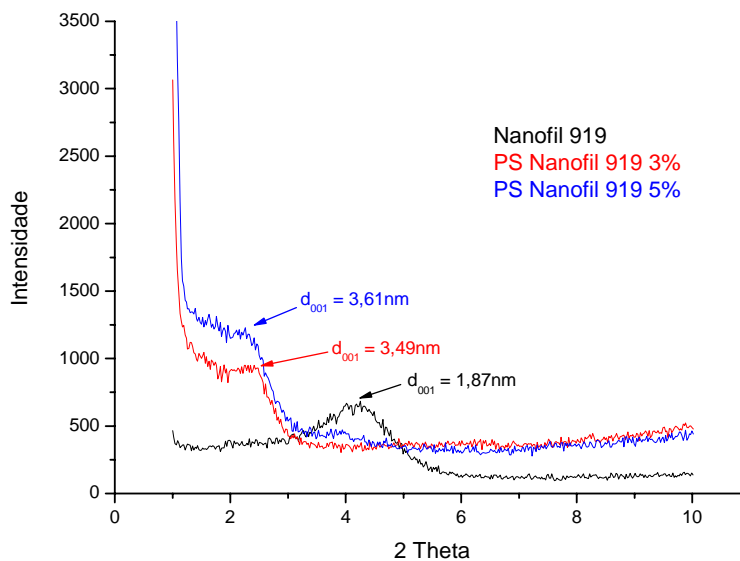


Figura 4.11 – Comparativo *DRX* argila e nanocompósito Nanofil 919.

Analisando-se a Figura 4.10 é possível perceber que o nanocompósito obtido apresenta um espaçamento basal um pouco maior que o espaçamento da argila que o

originou. Percebe-se também que o pico no eixo 2 theta para o nanocompósito não se encontra claramente definido. Apenas uma pequena elevação pode ser observada. Nos casos em que a curva de difração do híbrido não apresenta picos característicos, diversos autores (Alexandre e Dubois, 2000; Doh e Cho, 1998; Ray e Okamoto, 2003) afirmam que esta situação indica a obtenção de um nanocompósito exfoliado.

Já na Figura 4.11 é apresentado o comparativo entre a argila comercial Nanofil 919 e seus híbridos com diferentes cargas de argila (3 e 5%). Neste caso, podemos observar, nas curvas dos híbridos, que estas apresentam uma elevação na escala 2 theta um pouco acima de 2°. Porém, esta elevação se caracteriza mais como um ombro do que como um pico. Também neste caso é mais prudente caracterizar os nanocompósitos obtidos como exfoliados, pois o restante das curvas não apresenta pico destacado. Para confirmar se realmente os nanocompósitos obtidos são exfoliados, faz-se necessário completar esta caracterização com o auxílio de medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (*MET*).

Microscopia Eletrônica de Transmissão. Esta avançada técnica permite a visualização das amostras em escala nanométrica. Com isso, é possível identificar o modo como a argila está dispersa na matriz polimérica e desta forma identificar o tipo de nanocompósito obtido. Análises de *MET* constituem-se em uma poderosa ferramenta para esta identificação da dispersão da argila no polímero.

Na Figura 4.12 são apresentadas as imagens de *MET* para os nanocompósitos PS Nanofil 919 3%, PS Nanofil 919 5% e PS *MMT BZ80* 5%.

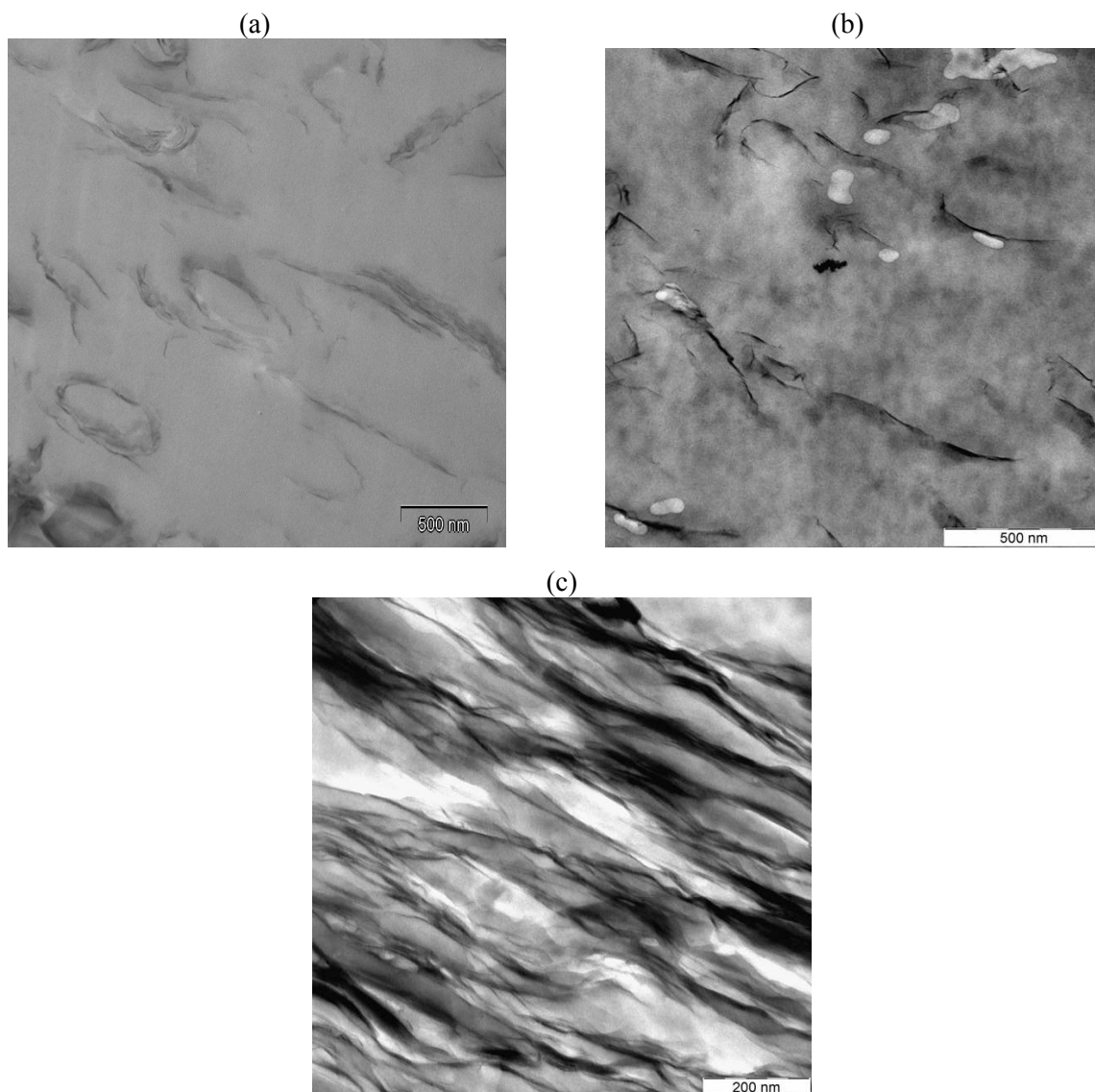


Figura 4.12 – Imagens de *MET* híbrido (a) PS/Nanofil 919 3%; (b) PS Nanofil 919 5%; (c) PS MMTBZ80 5%

As imagens apresentadas na Figura 4.12 (a), (b) e (c) possuem diferenças marcantes. Na imagem (a), pode-se perceber que a argila foi bem dispersa na matriz polimérica, caracterizando um nanocompósito exfoliado. É possível apenas observar alguns pequenos aglomerados de argila de forma intercalada na matriz. Porém estes são poucos e não expressivos. Já a imagem (b) apresenta um nanocompósito obtido com a mesma argila da imagem (a) (Nanofil 919), porém com 5% de carga de argila. Pode-se perceber que este híbrido não apresenta a mesma dispersão de argila na matriz. Observam-se alguns tactóides, que levam a impressão que a argila não está bem dispersa,

não caracterizando um nanocompósito perfeitamente exfoliado, fato indicado pelo resultado de *DRX*. Realizando-se um aumento na resolução da imagem, é possível identificar alguns pontos que mostram alguma dispersão ou intercalamento, mas estes não são dominantes. Não se esperava grande diferença entre as imagens (a) e (b), uma vez que são híbridos obtidos com a mesma argila e com as mesmas condições experimentais. Pode-se especular que tenha acontecido algum problema externo que prejudicou a análise, como por exemplo o corte da amostra para a realização do *MET*. Este corte representa tarefa muito difícil e que requer grande experiência e técnica.

Por fim, a imagem (c) apresenta o híbrido obtido com a argila organofílica MMT BZ80, com carga de 5% de argila. Neste caso percebe-se uma dispersão da argila, apesar de alguns pontos brancos ao longo da amostra e de outros pontos escuros. Nos pontos escuros pode-se ter alguma argila aglomerada. Porém, de maneira geral, o nanocompósito exfoliado foi confirmado.

Concluindo, assim como nas análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão apresentadas no Capítulo 3, a interpretação dos resultados de *MET* requer grande experiência e cuidado. Podem-se perceber na literatura técnica, imagens muito semelhantes sendo classificadas de diferentes formas por diferentes autores. Sendo assim, uma averiguação criteriosa faz-se necessária, e somente o somatório de resultados, por meio de diferentes técnicas, permite que conclusões seguras possam ser alcançadas.

Análise Termogravimétrica. Visando a caracterização e também buscando comprovar melhores propriedades térmicas, foram realizadas medidas de Análises Termogravimétricas (*ATG*), com o intuito de estudar a estabilidade térmica dos nanocompósitos obtidos, realizando-se comparações com o poliestireno puro. Para isso, poliestireno puro foi obtido nas mesmas condições reacionais, para permitir uma comparação rigorosa. A Figura 4.13 apresenta um comparativo entre alguns nanocompósitos obtidos e o poliestireno puro.

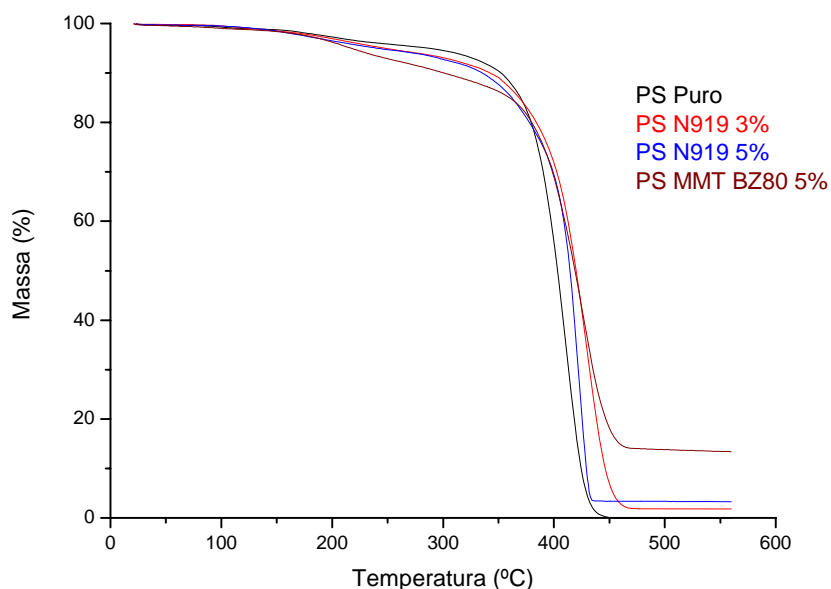


Figura 4.13 – Comparativo *ATG* PS e diferentes nanocompósitos.

Os resultados apresentados pela Figura 4.13 permitem verificar que os três nanocompósitos avaliados apresentaram incremento na temperatura média de degradação quando comparados ao poliestireno puro. Esta temperatura foi determinada como sendo 410,99°C para o poliestireno, 430,11°C para PS N919 com 3% de argila, 422,08°C para PS N919 com 5% e 426,87°C para PS MMTBZ80 também com 5%. Não foi verificada aumento na temperatura inicial de degradação, mas o aumento na temperatura média foi significativo, com destaque para o nanocompósito PS N919 com 3% de argila, que apresentou a temperatura média de degradação mais alta. Este resultado corrobora àqueles obtidos pelo *MET*. A amostra que apresentou uma estrutura com a argila melhor dispersa na matriz polimérica, apresentou maior estabilidade térmica na análise de *ATG*.

Microscopia Eletrônica de Varredura. Para completar-se a etapa de caracterização dos produtos obtidos, as amostras foram analisadas pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (*MEV*). A escolha desta técnica tem por objetivo analisar a estrutura morfológica das amostras expandidas (espumas). Para a obtenção das amostras expandidas, além das diferentes argilas utilizadas, têm-se outras variáveis envolvidas, como temperatura, pressão, tempo de saturação pelo CO_2 , e possivelmente a variável

mais importante para a morfologia: a velocidade de despressurização. Devido ao grande número de variáveis, definiu-se que a temperatura (76°C), pressão (80 bar), tempo de saturação pelo CO₂ (6 horas), tempo total de processo (reação + saturação) (8 horas) não seriam variados. Estudou-se a variação na carga de argila (3 e 5%), o tipo de argila (Nanofil 919 e *MMT BZ80*) e a velocidade de despressurização, uma baixa (0,19 bar/s) e uma alta (0,80 bar/s). Foram selecionadas algumas das imagens obtidas, que se encontram nas Figura 4.14, Figura 4.15, Figura 4.16, Figura 4.17, Figura 4.18 e Figura 4.19.

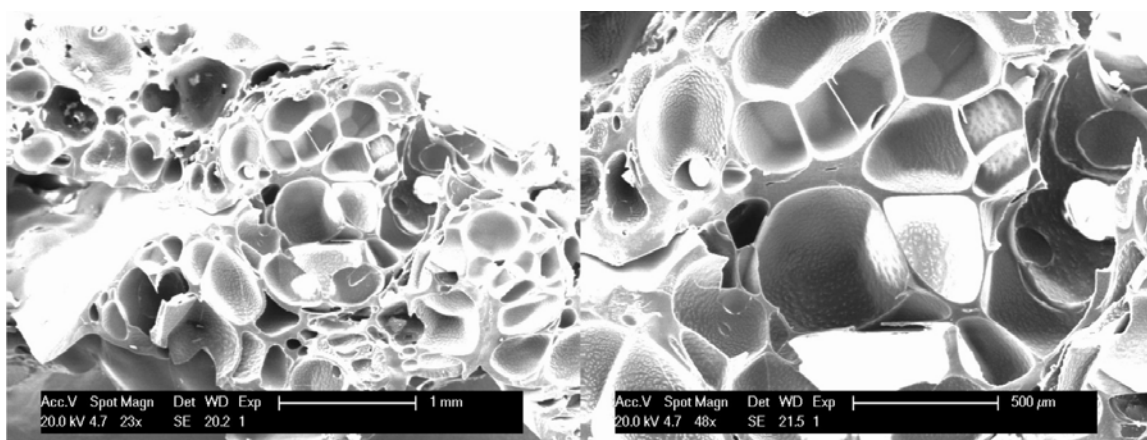


Figura 4.14 – PS/Nanofil 919 3%, velocidade de despressurização de 0,19 bar/s.

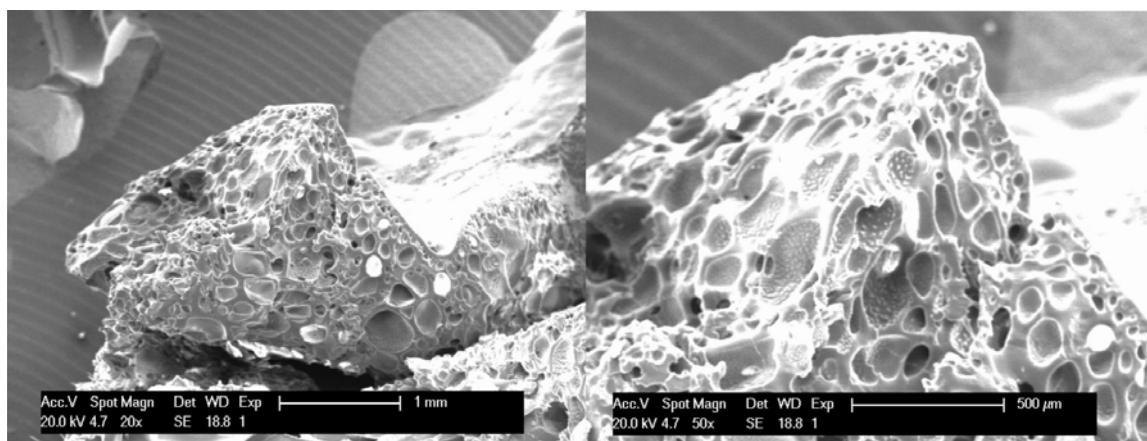


Figura 4.15 - PS/Nanofil 919 3%, velocidade de despressurização de 0,80 bar/s.

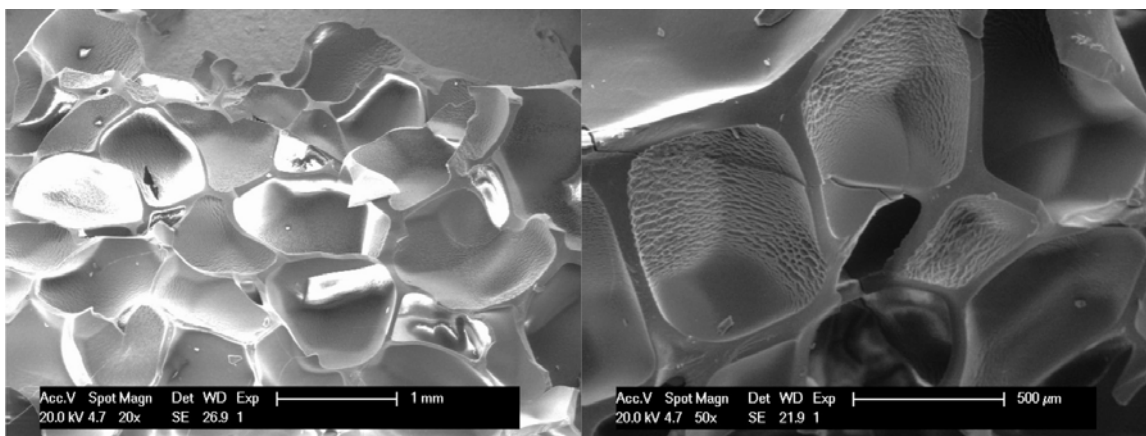


Figura 4.16 – PS/Nanofil 919 5%, velocidade de depressurização de 0,19 bar/s.

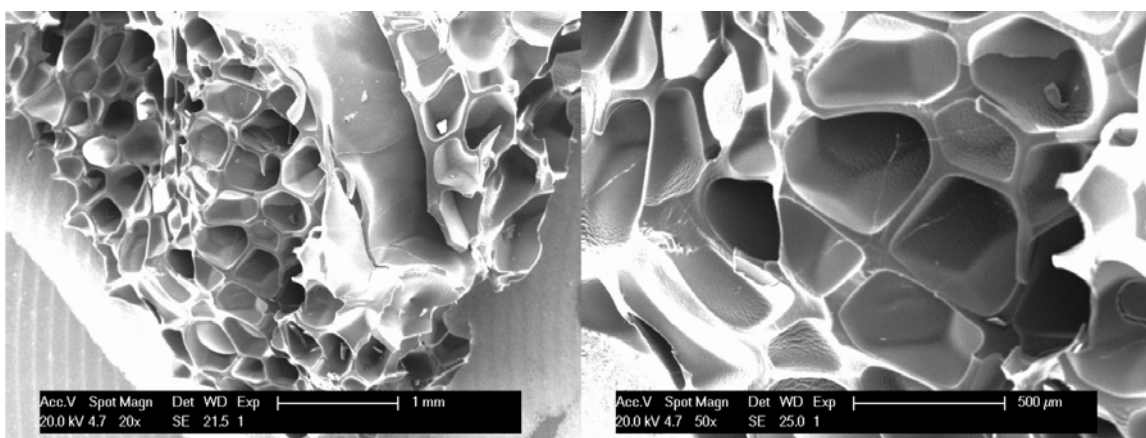


Figura 4.17 – PS/Nanofil 919 5%, velocidade de depressurização de 0,80 bar/s.

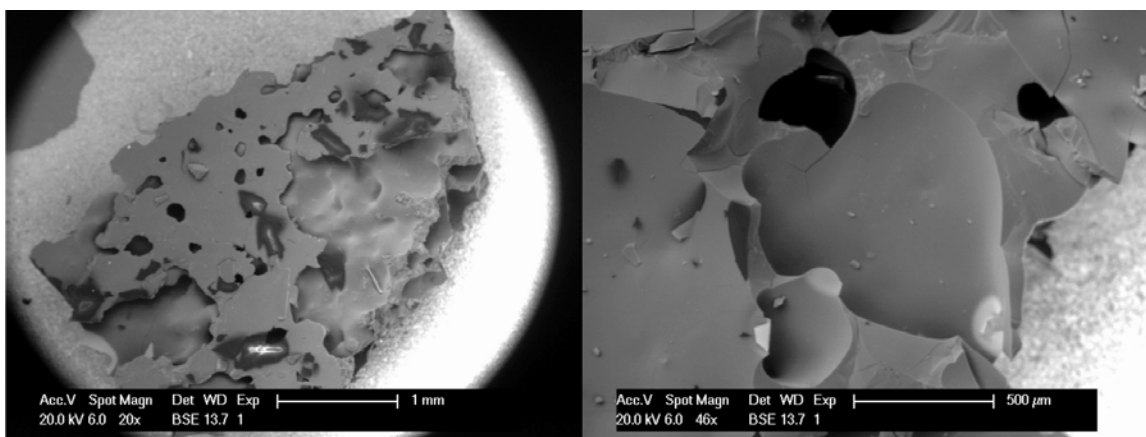


Figura 4.18 – PS/MMT BZ80 5%, velocidade de depressurização de 0,19 bar/s.

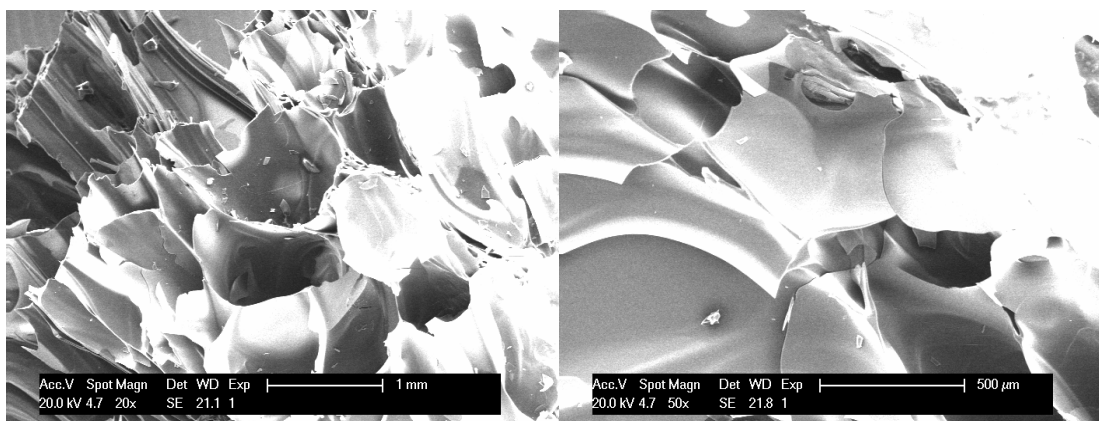


Figura 4.19 – PS/MMT BZ80 5%, velocidade de despressurização de 0,80 bar/s.

Observando-se as imagens apresentadas nas Figuras 4.14 a 4.19, podem-se verificar diferenças marcantes. Quanto à utilização de diferentes argilas, percebe-se claramente que os nanocompósitos elaborados com a argila Nanofil 919 apresentaram estruturas morfológicas mais definidas, ao passo que os nanocompósitos obtidos com a argila *MMT BZ80* apresentaram estrutura disforme, principalmente o nanocompósito expandido com baixa velocidade de despressurização. A estrutura dos nanocompósitos obtidos com a argila *MMT BZ80* deve ser mais resistente, e no momento da expansão, o CO_2 encontra uma barreira maior, fato que pode explicar a estrutura não celular destes polímeros expandidos.

Quanto à velocidade de despressurização, pode-se perceber que as amostras obtidas com alta velocidade apresentam tamanhos de poros inferiores aos obtidos com velocidades mais baixas. Isto era de se esperar, uma vez que uma velocidade de despressurização mais baixa permite um maior crescimento dos poros, e uma alta velocidade de despressurização resulta em uma maior densidade de poros, com menor tamanho destes (LePluart, 2002).

De maneira geral, esperava-se uma morfologia mais regular para os nanocompósitos expandidos. Quando comparados com os resultados encontrados na literatura, percebe-se que as morfologias apresentadas por polímeros obtidos por expansão com CO_2 supercrítico usualmente possuem uma morfologia bem uniforme (Ngo, 2007). Porém, cabe-se ressaltar que o procedimento utilizado neste estudo compreende uma única etapa, partindo-se do monômero e chegando-se ao polímero expandido. Os procedimentos normalmente descritos nas publicações técnicas preparam

o polímero de maneira tradicional, elaboram um filme polimérico e então colocam a amostra para saturação e posterior expansão com CO₂. Concluindo, apesar da morfologia obtida não ser uniforme como se desejava, este estudo mostra que é possível a obtenção de nanocompósitos *in situ* expandidos em CO₂ supercrítico em uma única etapa, desde o monômero e argila até o nanocompósito expandido. Posteriormente, uma etapa de otimização, com estudo mais aprofundado das variáveis que não foram estudadas (temperatura, pressão, outras velocidades de despressurização) pode possibilitar a obtenção de uma morfologia mais homogênea.

4.4 Conclusões

Conforme descrito no item “considerações e objetivos”, esta etapa teve como objetivos principais o estudo de uma rota de obtenção de nanocompósitos expandidos, sintetizados via polimerização *in situ*, e o estudo de uma técnica que recentemente vem sendo empregada na polimerização de monômeros orgânicos, a polimerização em meio supercrítico.

Foram selecionadas as argilas comerciais, tanto sódica como organofílica. A argila sódica foi tratada com cátions orgânicos de cadeia longa para se obter argilas organofílicas. A rota de tratamento foi definida, as argilas organofílicas obtidas e caracterizadas. As análises de Difração de Raios-X, Infravermelho e Análises Termogravimétricas permitiram a caracterização destas argilas e a verificação que de fato os cátions orgânicos foram adicionados às argilas.

O estudo do processo de polimerização em meio supercrítico permitiu a familiarização com esta técnica que se apresenta como uma alternativa interessante, uma vez que dispensa a utilização de solventes orgânicos voláteis comumente utilizados nas polimerizações tradicionais. Por ser um método ambientalmente limpo, esta técnica permite, além de diminuir o impacto ao meio ambiente, a obtenção de polímeros com alto grau de pureza, fator este muito desejado para aplicações médicas, por exemplo.

Esta parte do trabalho demonstrou que é possível a obtenção de nanocompósitos expandidos de argila/poliestireno *in situ*, partindo-se da mistura monômero mais argila, chegando-se ao nanocompósito expandido em uma única etapa. Com isso, o CO₂

supercrítico apresentou dupla função, primeiramente como meio reacional e em seguida, na etapa de despressurização, como agente de expansão.

No que compete ao nanocompósito, foram obtidos nanocompósitos exfoliados, com boa ou razoável dispersão de argila na matriz polimérica, principalmente com argila organofílica comercial. Com as argilas preparadas, esta dispersão foi apenas razoável. Há que se considerar toda a experiência que as empresas que fornecem argilas organofílicas já possuem na preparação destas argilas

Percebeu-se também que os nanocompósitos obtidos apresentaram uma maior estabilidade térmica quando comparados ao poliestireno puro obtido em iguais condições. Este resultado vem confirmar diversos dados já publicados que indicam que os nanocompósitos apresentam melhores estabilidades térmicas frente a seus polímeros de origem.

Quanto à morfologia do nanocompósito expandido, pode-se afirmar que esta técnica é viável para a obtenção de nanocompósitos *in situ* expandidos. Aqui também se tem a vantagem da utilização do CO₂ como agente de expansão, por ser este um solvente não prejudicial ao meio ambiente. Convém lembrar que atualmente os compostos tradicionalmente utilizados para realizar a expansão de polímeros são hidrocarbonetos de cadeia curta, principalmente pentanos. Além do impacto ambiental destes compostos, os mesmos são derivados do petróleo, portanto, derivados de uma fonte dispendiosa e esgotável. A morfologia obtida não se apresentou uniforme como se desejava. Entretanto, esta etapa teve como objetivo principal demonstrar que o processo é possível e viável. Uma etapa posterior de otimização do processo de expansão com CO₂ supercrítico certamente permitirá a obtenção de morfologias regulares, principalmente com o estudo das variáveis que não puderam ser estudadas nesta etapa, como temperatura, pressão e diferentes velocidades de despressurização.

5 CONCLUSÕES

Mantendo a divisão feita na apresentação, visando facilitar o entendimento, também aqui apresentar-se-ão as conclusões em duas etapas. Primeiramente, quanto a obtenção de nanocompósitos via polimerização *in situ* em massa e suspensão (Capítulo 3), pode-se destacar:

- A decisão de utilizar argilas organofílicas comerciais mostrou-se eficiente no que diz respeito a economia de tempo, uma vez que foi suprimida toda a etapa de preparação da argila, e suas dificuldades inerentes, principalmente na obtenção dos cátions de alquil amônio de cadeia longa;
- Em contrapartida, essa mesma decisão dificultou a obtenção de informações sobre a composição das argilas. Devido a segredos industriais, os fornecedores de argilas organofílicas não repassam informações detalhadas sobre as argilas. Com isso, a obtenção destas informações ficou restrita a pesquisas na literatura técnica, o que restringe-se a argilas já tradicionalmente utilizadas, ou as informações levantadas neste estudo por meio de análises específicas;
- Foram empregadas diversas argilas organofílicas de diferentes fornecedores, desde argilas já tradicionalmente utilizadas na obtenção de nanocompósitos (Nanofil 15, Closite 10A, Tixogel MP250), passando por argilas comerciais menos estudadas (Viscogel B7, Viscogel ED e Dellite 67G), e mesmo argilas de fornecedores locais, ainda não disponíveis comercialmente no início deste trabalho (Spectrogel Especial, Spectrogel AD);
- Os resultados de inchamento Foster foram utilizados para selecionar as argilas a serem utilizadas. Foram escolhidas argilas com alta e média afinidade pelo monômero de estireno. A única exceção foi a argila Spectrogel AD, com baixo valor de inchamento Foster;
- As análises de *FTIR* indicaram que todas as argilas organofílicas apresentam estrutura química semelhante, sendo possível identificar os principais grupamentos químicos normalmente presentes nestas argilas;

- As análises de *ATG* das argilas auxiliaram a identificação dos grupos, além de fornecerem informações sobre a estabilidade térmica das mesmas;
- Foram identificados os espaçamentos interfoliares (espaçamento basal) das argilas selecionadas para o estudo. Esta informação é muito importante, pois é neste espaço que a molécula de estireno deve penetrar, para posteriormente reagir e formar a cadeia de polimérica;
- Foi realizado um estudo para determinação do tempo de compatibilização da argila com o estireno e da quantidade de argila a ser empregada. A análise dos espectros de *DRX* dos híbridos indicou 3% de argila e 2 horas de compatibilização com melhores resultados entre os estudados. Estes valores foram estabelecidos como padrão para obtenção dos híbridos argila/poliestireno;
- Foram obtidos híbridos de argila/poliestireno via polimerização *in situ* em massa para todas as argilas selecionadas;
- Os resultados de *DRX* indicaram a obtenção de nanocompósitos exfoliados, nanocompósitos intercalados, parcialmente intercalados e híbridos apenas com argila dispersa na matriz polimérica, porém não incorporada ao polímero;
- Os resultados de análises termogravimétricas (*ATG*) mostraram que todos os híbridos ou nanocompósitos possuem temperatura média e inicial de degradação superiores ao poliestireno puro;
- Os resultados de Microscopia Eletrônica de Transmissão (*MET*) confirmaram a obtenção de nanocompósitos exfoliado (PS/Viscogel B7), intercalado (PS/Nanofil 15) e parcialmente intercalado (PS/Viscogel ED);
- Os resultados de *MET* confirmaram a análise do tipo de nanocompósito obtido corroborando os dados de *DRX* e inchamento Foster. Embora não se possa afirmar com absoluta certeza o tipo de nanocompósito obtido, apenas com dados de *DRX* e inchamento Foster, estes dados podem ser usados como indicativo do tipo de nanocompósito/híbrido obtido. Tendo em vista os custos envolvidos em uma análise de *MET*, dados de *DRX* e inchamento Foster, bem menos onerosos, podem ter papel importante nas etapas preliminares de estudos de nanocompósitos;

- Encontrou-se grande dificuldade na obtenção de híbridos argila/poliestireno via polimerização *in situ* em suspensão. Estas dificuldades estão relacionadas principalmente a estabilidade das reações em suspensão;
- Foi possível obter-se híbridos em reações em suspensão apenas para as argilas Nanofil 15, Viscogel B7 e Tixogel MP250;
- As partículas obtidas apresentam aparência irregular, disforme e com superfície rugosa. Estas irregularidades estão ligadas principalmente as dificuldades em se estabelecer e manter a suspensão durante as reações;
- Estas dificuldades em se manter a estabilidade da suspensão não possibilitaram a obtenção de híbridos/nanocompósitos de argila/poliestireno expansíveis;

Quanto a etapa de polimerização em meio supercrítico (capítulo 4), pode-se listar como principais conclusões:

- Optou-se pela preparação de argila organofílica nesta etapa, para conhecimento da técnica de preparação e comparação com argila organofílica comercial. Estas argilas obtidas foram caracterizadas da mesma maneira que as argilas comerciais da primeira parte do trabalho;
- O estudo do processo de polimerização em meio supercrítico permitiu a familiarização com uma técnica alternativa interessante, uma vez que dispensa a utilização de solventes orgânicos voláteis comumente utilizados nas polimerizações tradicionais;
- Foi possível a obtenção de híbridos de argila/poliestireno expandidos, obtidos em uma única etapa, desde a reação até a expansão física. Com isso, o CO₂ supercrítico apresentou dupla função, primeiramente como meio reacional e em seguida, na etapa de despressurização, como agente de expansão;
- Nesta etapa, foram obtidos nanocompósitos exfoliados, com boa ou razoável dispersão de argila na matriz polimérica, principalmente com argila organofílica comercial. Com as argilas preparadas, esta dispersão foi apenas razoável;
- Assim como no Capítulo 4, também aqui os nanocompósitos apresentaram temperatura média de degradação superior ao poliestireno puro;

- A técnica mostrou-se viável para a obtenção de nanocompósitos expandidos de argila/poliestireno, confirmando a vantagem da utilização do CO₂ como agente de expansão;
- Porém, a morfologia obtida não se apresentou uniforme como se desejava, necessitando ainda de estudos aprofundados para obtenção de uma morfologia uniforme. Esta melhora pode ser conseguida com uma otimização da etapa de reação, saturação do polímero com CO₂ e etapa de despressurização.

Ao término deste trabalho, pode-se enumerar diversas sugestões para a continuidade deste estudo, ou mesmo para novos trabalhos. Entre estas sugestões, destacam-se:

- Aprofundamento do estudo de obtenção de nanocompósitos via polimerização *in situ* em suspensão, com especial atenção para estudos de estabilidade de suspensões;
- Complementação do estudo de estabilidade térmica dos nanocompósitos obtidos, por meio de análises de calorimetria de cone e flamabilidade (UL 94);
- Estudo de propriedades mecânicas dos nanocompósitos, para comparação com o poliestireno puro;
- Utilização da argila organofílica preparada em reações de polimerização *in situ* em massa e em suspensão;
- Utilização das argilas comerciais na obtenção dos nanocompósitos em CO₂ supercrítico;
- Otimização do processo de obtenção e expansão dos nanocompósitos em dióxido de carbono supercrítico;

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKELAH, A., EL-DEEN, N. S., HILTNER, A., BAER, E., MOET, A. “Organophilic rubber-montmorillonite nanocomposites”, *Materials Letters*, Vol. 22, p. 97-102, 1995.

AKELAH, A., MOET, A., “Polymer-clay nanocomposites: free-radical grafting of polystyrene on to organophilic montmorillonite interlayers”, *Journal of Materials Science*, Vol. 31, p. 3589-3596, 1996.

ALBRIGHT, L. F.; BILD, C. G.. “Designing reaction vessels for polymerization”, *Chem. Engng.*, sept., p. 121-128, 1975.

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

ARIOLI, R., “A utilização de iniciadores multifuncionais na polimerização do estireno em suspensão”, *Dissertação de Mestrado*, CPGENQ, Florianópolis, SC, 2004.

ARIOLI, R., GONÇALVES, O. H., CASTELLARES, L. G., COSTA, J. M., ARAÚJO, P. H. H., MACHADO, R. A. F., BOLZAN, A., “Effect of Foster Swelling Degree in Polystyrene/Clay Nanocomposites Obtained by In Situ Incorporation”, *Macromol. Symp.*, 245-246, 337-342, 2006.

BERENS, A. R., HUVARD, G. S., KORSMEYER, R. W. *et al*, “Application of compressed carbon dioxide in the incorporation of additives into polymers”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 46, 231-242, 1992.

BISHOP, R. B., “Practical polymerization for polystyrene”, Cahners Books, Boston, 1971.

BORBA, C. D. G., “Obtenção e caracterização de vitrocerâmicos de nefelina: medição de tamanho de cristalino e quantificação de fases por difração de raios-X”, *Tese de Doutorado*, PGMat/UFSC, Florianópolis, SC, 2000.

BOUCARD, S., “Développement de formulations polyoléfines/silicates lamellaires: contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en oeuvre”, *Thèse Doctorat*, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 304p, 2004.

BREEN, C., “The characterization and use of polycation-exchanged bentonites”, *Appl. Clay Sci*, 5, p 187-219, 1999.

BROOKS, B. W., “Why are polymerizations reactors special”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 36, pp. 1158-1162, 1997.

CAMINO, G., TARTAGLIONE, G., FRACHE, A., MANFERTI, C., FINOCCHIARO, P., "Combined fire retardant action of phosphonated structures and clays dispersion in epoxy resin", *Anais do International Conference: Present Situation and Forecasts of Nanotechnology in: Materials, Health and Medical Systems, Energy*, Roma, Itália, 2004.

CAUSIN, V., MAREGA, C., MARIGO, A., FERRARA, G., "Assessing organo-clay dispersion in polymer layered silicate nanocomposites: A SAXS approach", *Polymer*, Vol. 46, p. 9533-9537, 2005.

CHIGWADA, G., PANCHATAPA, J., JIANG, D. D., WILKIE, C. A., "Synergy between nanocomposite formation and low levels of bromine on fire retardancy in polystyrenes", *Polymer Degradation and Stability*, 2005.

CHO, J. W., PAUL, D. R., "Nylon 6 nanocomposites by melt compounding", *Polymer*, vol. 42, p. 1083-1094, 2001.

COOPER, A. I., "Polymer synthesis and processing using supercritical carbon dioxide", *J. Mater. Chem.*, 10, 207-234, 2000.

COOPER, A. I., "Porous materials and supercritical fluids", *Adv. Mater.*, 15, 1049-1059, 2003.

DARR J. A., POLIAKOFF, M. "New directions in inorganic and metal-organic coordination chemistry in supercritical fluids", *Chem. Rev.* 99, 495-541, 1999.

DOH, J. G., CHO, I., "Synthesis and properties of polystyrene-organoammonium montmorillonite hybrid", *Polymer Bulletin*, Vol. 41, p. 511-518, 1998.

DUBÉ, M. A., PENLIDIS, A., O'DRISCOOL, K. F., "A kinetic investigation of styrene/butyl acrylate copolymerization", *Can. J. Chem. Engng.*, Vol. 68, n° 6, pp. 974-987, 1990.

FRANCHINI, E., "Structuration of nano-objects in epoxy-based polymer systems: nanoparticles and nanoclusters for improved fire retardant properties", *These de Doctorat*, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 249p, 2007.

FU, X., QUTUBUDDIN, S., "Polymer-clay nanocomposites: exfoliation of organophilic montmorillonite nanolayers in polystyrene", *Polymer*, Vol. 42, p. 807-813, 2001.

FU, X., QUTUBUDDIN, S., "Swelling behavior of organoclays in styrene and exfoliation in nanocomposites", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 283, p. 373-379, 2005.

GIANNELIS, E.P. "Polymer layered silicate nanocomposites", *Advanced Materials*, vol. 8, p. 29-35, 1996.

HORROCKS, A. R., KANDOLA, B. K., DAVIES, P. J., ZHANG, S., PADBURY, S. A., “Developments in flame retardant textiles – a review”, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 88, p. 3-12, 2005.

HUI, A. W., HAMIELEC, A. E., “Thermal polymerization of styrene at high conversion and Temperatures”, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 16, p. 749-769. 1972.

HUSSAIN, A., HAMIELEC, A. E., “Thermal polymerization of styrene”, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 22. p. 1207-1223, 1978.

HWU, J. M., KO, T. H., YANG, W. T., LIN, J. C., JIANG, G. J., XIE, W., PAN, W. P., “Synthesis and properties of polystyrene-montmorillonite nanocomposites by suspension polymerization”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 91, p. 101-109, 2004.

JESSOP, P. G., LEITNER, W. “Chemical synthesis using supercritical fluids”, Wiley-VCH, Weinheim, 480p, 1999.

KLUG, H. P., ALEXANDER, L. E., “X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials”, 2. ed. New York. 1954.

KAJIMOTO, O. ‘Solvation in supercritical fluids: Its effects on energy transfer and chemical reactions”, *Chem. Rev.*, 99, 355-389, 1999.

LEPLUART, L., “Nanocomposites epoxy/amine/montmorillonite: Rôle des interactions sur la formulation , la morphologie aux différents niveaux d’échelle et le propriétés mécaniques des réseaux”, *Thèse Matériaux*, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 252p, 2002.

LEPLUART, L, DUCHET, J., SAUTEREAU, H, *et al.* “Surface modification of montmorillonite for tailored interfaces in nanocomposites”, *J. Adhes.*, 78, 645-662, 2002.

LOPES, T. J., “Desenvolvimento de estratégias para aperfeiçoar a utilização de argilas adsorventes em processos industriais”, *Tese de Doutorado*, CPGENQ/UFSC, Florianópolis, SC, 2006.

MACHADO, R. A. F., “Modelagem e Simulação da Distribuição de tamanho de partícula em sistemas de polimerização em suspensão”, *Tese de Doutorado*. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro RJ, 2000.

MARTEN, F. L., HAMIELEC, A. E., “High conversion diffusion controlled polymerization of styrene – I”, *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 27, pp. 489-505, 1982.

MORGAN, A. B., HARRIS, J. D., “Exfoliated polystyrene-clay nanocomposites synthesized by solvent blending with sonication”, *Polymer*, Vol. 45, p. 8695-8703, 2004.

NGO, T. T. V., "Elaboration des mousses nanocomposites polystyrène/silicate lamellaire en milieu supercritique", *These de Doctorat*, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 221p, 2007.

QIU, L., CHEN, W., QU, B., "Structural characterisation and thermal properties of exfoliated polystyrene/ZnAl layered double hydroxide nanocomposites prepared via solution intercalation", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 87, p. 433-440, 2005.

RAY, S. S., OKAMOTO, M., "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing". *Prog. Polym. Sci.*, vol. 28, p. 1539-1641, 2003.

REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M., POLING, B. E., "The properties of gases and liquids", McGraw-Hill, New York, 741p, 1987.

RYU, J. G., PARK, S. W., KIM, H., LEE, J. W., "Power ultrasound effects for in situ compatibilization of polymer-clay nanocomposites", *Materials Science and Engineering*, Vol. C 24, p. 285-288, 2004.

SANTOS, P. S., "Ciência e tecnologia de argilas" 2ª ed. Vol. 1, 2 e 3, Ed. Blucher, São Paulo, 1989.

TUCKER, S. C., "Solvent density inhomogeneities in supercritical fluids", *Chem. Rev.*, 99, 391-418, 1999.

UTHIRAKUMAR, P., NAHN, K. S., HAHN, Y. B., LEE, Y. S., "Preparation of polystyrene/montmorillonite nanocomposites using a new radical initiator-montmorillonite hybrid via in situ intercalative polymerization", *European Polymer Journal*, Vol. 40, p. 2437-2444, 2004.

UTHIRAKUMAR, P., SONG, M. K., NAH, C., LEE, Y. S. "Preparation and characterization of exfoliated polystyrene/clay nanocomposites using a cationic radical initiator-MMT hybrid", *European Polymer Journal*, Vol. 41, p. 211-217, 2005.

VILLALOBOS, M. A., HAMIELEC, A. E., WOOD, P. E., "Kinetic model for short-cycle bulk styrene polymerization through bifunctional initiators", *J. of Appl. Polym. Sci.* Vol. 42, p. 629-641, 1991.

VILLALOBOS, M. A., HAMIELEC, A. E., WOOD, P. E., "Bulk and suspension polymerization of styrene in the presence of n-pentane. An evaluation of monofunctional and bifunctional initiation", *J. of Appl. Polym. Sci.* Vol. 50, p. 327-343, 1993.

VIVALDO-LIMA, E., WOOD, P. E., HAMIELEC, A. E., "An updated review on suspension polymerization", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 36, p. 939-965, 1997.

WANG, D., WILKIE, C. A., "A Stibonium-modified clay and its polystyrene nanocomposite", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 82, p. 309-315, 2003.

WANG, J., DU, J., ZHU, J., WILKIE, C. A., "An XPS study of the thermal degradation and flame retardant mechanism of polystyrene-clay nanocomposites", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 77, p. 249-252, 2002.

WANG, J., HU, Y., WANG, S., CHEN, Z., "Sonochemical one-directional growth of montmorillonite-polystyrene nanocomposite", *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 12, p. 165-168, 2005.

WANG, M., HSIEH, A. J., RUTLEDGE, G. C., "Electrospinning of poly(MMA-co-MAA) copolymers and their layered silicate nanocomposites for improved thermal properties", *Polymer*, 46, p. 3407-3418, 2005.

WEAST, R. C., LIDE, D. R., ASTLE, M. J., "CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data 1989-1990", CRC Press cop., Boca Raton, 2502p, 1989.

XIE, W., HWU, J. M., JIANG, G. J., *et al.*, "A study of the effect of surfactants on the properties of polystyrene-montmorillonite nanocomposites", *Polym. Eng. Sci.*, 43, n°1, 214-222, 2003.

YEI, D. R., KUO, S. W., FU, H. K., CHANG, F. C., "Enhanced thermal properties of PS nanocomposites formed from montmorillonite treated with a surfactant/cyclodextrin inclusion complex", *Polymer*, 46, p. 741-750, 2005.

YOON, J. T., JO, W. H., LEE, M. S. *et al.*, "Effects of comonomers and shear on the melt intercalation of styrenics/clay nanocomposites", *Polymer*, 42, 329-336, 2001.

YUAN, H. G.; KALFAS, G.; RAY, W. H.. "Suspension polymerization - A review" *JMS - Rev. Macrom. Chem. Phys.*, p. 215-259, 1991.

ZHANG, J., JIANG, D. D., WILKIE, C. A., "Fire properties of styrenic polymer-clay nanocomposites based on a oligomerically-modified clay", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 91, p. 358-366, 2006.

ZHANG, J., WILKIE, C. A., "A carbocation substituted clay and its styrene nanocomposite", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 83, p. 301-307, 2004.

ZHENG, X., JIANG, D. D., WANG, D., WILKIE, C. A., "Flammability of styrenic polymer clay nanocomposites based on a methyl methacrylate oligomerically-modified clay", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 91, p. 289-297, 2006.