

**ANA FLÁVIA SUZANA**

**Materiais híbridos argila-poli(metil metacrilato) obtidos através do método  
*grafting***

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

**Orientadora:** Profa. Dra. Sandra Helena Pulcinelli  
**Coorientador:** Prof. Dr. Peter Hammer

Araraquara  
2015

## ANA FLÁVIA SUZANA

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestra em Química.

Araraquara, 26 de fevereiro de 2015.

### BANCA EXAMINADORA



Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. SANDRA HELENA PULCINELLI (Orientadora)  
Instituto de Química / UNESP / Araraquara.



Prof. Dr. RODRIGO FERNANDO COSTA MARQUES  
Instituto de Química / UNESP / Araraquara.



Prof. Dr. JAIRO TRONTO  
Universidade Federal de Viçosa / UFV / Rio Paranaíba.

## DADOS CURRICULARES

Ana Flávia Suzana

Brasileira - 15/02/1988

anaflaviasuzana@yahoo.com.br

Endereço residencial: Av. Alberto Toloi, 185, Bairro Quitandinha, Ap. 31, Bl. 03.

Araraquara-SP, CEP: 14800 105.

### ***Formação acadêmica***

Licenciada em Química pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - Unesp - Campus de Araraquara (2008-2012).

### ***Comunicações orais em conferências***

SUZANA, A. F., PULCINELLI, S. H., HAMMER, P., SANTILLI, C. V.

“Structure and thermal behavior of organic-inorganic PMMA-MMT-Na<sup>+</sup> hybrids” apresentado no XIII Encontro da SBPMat, realizado em João Pessoa - PB, nos dias 28 de setembro a 02 de outubro de 2014.

### ***Artigos publicados em periódicos***

CARVALHO, H. W. P.; SUZANA, A. F.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. **Synthesis, Structure, and Thermal Stability of Poly(methyl methacrylate)-co-Poly(3-tri(methoxysilyl)propyl methacrylate)/Montmorillonite Nanocomposites.** Polymer Engineering and Science, 2013, 53, 1253-1261.

DE CARVALHO, H. W. P.; SUZANA, A. F.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. **Structure and thermal behavior of PMMA-polysilsesquioxane organic-inorganic hybrids.** Polymer Degradation and Stability, 2014, 104, 112-119.

SUZANA, A. F., DE CARVALHO, H. W. P.; FERREIRA, E. A.; BENEDETTI, A. V.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. **TEOS influence on corrosion protection of chromium coated steel by PMMA-co-TMSM coatings**, submetido ao periódico Journal of the Electrochemical Society.

### ***Apresentação de Trabalho***

SUZANA, A. F.; SILVA, C. S.; OLIVEIRA, L. A. A.; OLIVEIRA, O. M. M. F. **“Considerações Baseadas nos PCNs Sobre a Resolução de uma situação-problema Envolvendo Conceitos de Separação de Misturas.”**, apresentado no VI EVEQ - Evento de Educação em Química, realizado em Araraquara-SP, no período de 28 a 31 de agosto de 2008.

SUZANA, A. F.; SILVA, C. S.; OLIVEIRA, L. A. A.; OLIVEIRA, O. M. M. F. **“Discussão sobre a classificação em fenômenos químicos e físicos de alunos de 8ª série”**, apresentado no Encontro dos Núcleos de Ensino da Unesp – 21 anos realizado em Águas de Lindóia nos dias 13 e 14 de novembro de 2008.

SUZANA, A. F., CARVALHO, H. W. P., PULCINELLI, S. H., SANTILLI, C. V. **“Híbrido nanocompósito PMMA-PMPTS/MMT: aumento na estabilidade térmica”**, apresentado no XXI Congresso de Iniciação Científica da Unesp, nos dias 03 e 04 de novembro de 2009.

SUZANA, A. F., CARVALHO, H. W. P., PULCINELLI, S. H., SANTILLI, C. V. **“Estabelecimento da rota de síntese e caracterização térmica de materiais híbridos orgânico-inorgânicos PMMA-SiO<sub>2</sub>”**, apresentado no XXII Congresso de Iniciação Científica da Unesp, nos dias 29 e 30 de setembro de 2010.

SUZANA, A. F., CARVALHO, H. W. P., PULCINELLI, S. H., SANTILLI, C. V. **“Síntese e Caracterização térmica e estrutural de materiais híbridos orgânico-inorgânicos PMMA-SiO<sub>2</sub>”**, apresentado na 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, nos dias 23 a 26 de maio de 2011.

SUZANA, A. F., CARVALHO, H. W. P., PULCINELLI, S. H., SANTILLI, C. V.

**“PMMA based copolymer/montmorillonite Clay nanocomposites: mechanisms of thermal stability”**, apresentado no X Encontro da SBPMat, nos dias 25 a 29 de setembro de 2011.

SUZANA, A. F., CARVALHO, H. W. P., PULCINELLI, S. H., SANTILLI, C. V.

**“PMMA-SiO<sub>2</sub> organic-inorganic hybrid coatings against tin coated steel corrosion in aggressive medium”**, apresentado no X Encontro da SBPMat, nos dias 25 a 29 de setembro de 2011.

SUZANA, A. F., PULCINELLI, S. H., HAMMER, P., SANTILLI, C. V.

**“Grafting de (trimetoxisilil)propil metacrilato na superfície de argila montmorilonita sódica: uma nova metodologia”** apresentado no 21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, ocorrido de 09 a 13 de novembro de 2014.

### ***Participação em Eventos***

1. XIV Encontro Nacional de Ensino de Química (ENEQ), realizado em Curitiba, Paraná, nos dias 21 a 24 de julho de 2008.

2. VI Evento de Educação em Química (EVEQ), realizado no Instituto de Química na Unesp de Araraquara – SP no período de 28 a 31 de agosto de 2008.

3. Encontro dos Núcleos de Ensino da Unesp – 21 anos, realizado em Águas de Lindóia – SP, nos dias 13 e 14 de novembro de 2008.

4. VII Evento de Educação em Química (EVEQ), realizado no Instituto de Química na Unesp de Araraquara – SP, no período de 28 a 31 de agosto de 2009.

5. XXI CIC – Congresso de Iniciação Científica da Unesp, realizado em São José do Rio Preto – SP, no período de 03 a 07 de novembro de 2009.

6. XXXIX Semana da Química, realizada no Instituto de Química na Unesp de Araraquara –

SP, no período de 18 a 23 de outubro de 2009.

7. XXII CIC – Congresso de Iniciação Científica da Unesp, realizado no Instituto de Química na Unesp de Araraquara – SP, nos dias 29 e 30 de setembro de 2010.

8. 40ª Semana da Química, realizada no Instituto de Química na Unesp de Araraquara – SP, no período de 26 de setembro a 01 de outubro de 2010.

9. 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, realizada em Florianópolis, no período de 23 a 26 de maio de 2011.

10. X Encontro da SBPMat, realizado em Gramado – RS, no período de 25 a 29 de setembro de 2011.

11. 41ª Semana da Química, realizada no Instituto de Química na Unesp de Araraquara – SP, no período de 17 a 21 outubro de 2011.

12. XXII CIC – Congresso de Iniciação Científica da Unesp, realizado no Instituto de Química na Unesp de Araraquara – SP, nos dias 18 e 19 de outubro de 2011.

13. Workshop “Sol-Gel Chemistry and Processes for Ceramic, Composite and Inorganic-Organic Hybrid Materials”, realizado na Universidade de São Paulo, campus de São Carlos, no período de 4-6 de outubro de 2013.

14. Workshop Franco-Brasileiro em Técnicas Experimentais Associadas à Radiação X, realizado na Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Unesp, Araraquara, nos dias 24 e 25 de outubro de 2013.

15. Simpósio “Comemoração ao Ano Internacional da Cristalografia nas Diferentes Áreas da Ciência, módulo I, difração e espalhamento de raios X”, entre os dias 28 e 29 de agosto de 2014.

16. Simpósio “Comemoração ao Ano Internacional da Cristalografia nas Diferentes Áreas da

Ciência, módulo II, X-Ray Absorption”, entre os dias 20 e 24 de outubro de 2014.

17. XIII Encontro da SBPMat, realizado em João Pessoa - PB, no período de 28 de setembro a 02 de outubro de 2014.

### ***Organização de Eventos***

1. Participação na Comissão Organizadora do VII Evento de Educação em Química, realizado no Instituto de Química na Unesp de Araraquara – SP, no período de 27 a 30 de agosto de 2009.

2. Participação na Comissão Organizadora do IX Evento de Educação em Química, realizado no Instituto de Química na Unesp de Araraquara – SP, no período de 31 de agosto a 02 de setembro de 2011.

3. Participação na Comissão Organizadora do X Evento de Educação em Química, realizado no Instituto de Química na Unesp de Araraquara – SP, no período de 29 a 31 de agosto de 2012.

### ***Participação em atividades extracurriculares***

#### **Participação em realização de propostas de pesquisa**

- Participação como colaboradora na realização de medidas de SAXS realizadas no LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron), em Campinas/SP, na proposta de pesquisa “Caracterização por SAXS de Nanoestruturas de baixa dimensão de ZnO obtidas pelo método Piroso” nos dias 17 e 18/03/2009.

- Participação como colaboradora na realização de medidas de SAXS realizadas no LNLS, em Campinas/SP, na proposta de pesquisa “Preparação de alumina e zircônia com

macro/mesoporos hierarquicamente estruturados para aplicação em catálise” nos dias 04 e 05/08/2009.

- Participação como colaboradora na realização de medidas de SAXS realizadas no LNLS, em Campinas/SP, na proposta de pesquisa “Estudos *in situ* da intercalação de PMMA em argilas Montmorillonitas empregando SAXS” no dia 08/10/2010.

- Participação como colaboradora na realização de medidas de SAXS realizadas no LNLS, em Campinas/SP, na proposta de pesquisa “Evolution of the nanostructure and hydration degree in new hybrid materials during the swelling and the controlled drug delivery process: In situ monitoring study by SAXS” entre os dias 20 e 23/08/2013.

- Participação como colaboradora na realização de medidas de SAXS realizadas no LNLS, em Campinas/SP, na proposta de pesquisa “Acompanhamento da reação de formação de crescimento de nanopartículas de ZnO dopadas com Cu” entre os dias 19 e 21/03/2014.

- Participação como colaboradora na realização de medidas de SAXS realizadas no LNLS, em Campinas/SP, na proposta de pesquisa “Study of the nanostructure of new hybrids with antibacterial properties by SAXS measurements” nos dias 05, 06, 16 e 17/06/2014.

### **Participação em Escolas**

- Participação na Escola Internacional de Inverno “**Luz Síncrotron e Suas Aplicações em Ciência dos Materiais**”, ocorrida no Instituto de Física “Gleb Wataghin” - IFGW/UNICAMP, no período de 15 a 26 de julho de 2013, com carga horária total de 60 horas.

- Participação na Escola “**Novel Experimental Methodologies for Synchrotron Radiation Applications in Nano-science and Environmental Monitoring**”, realizada no período de 17 a 28 de novembro de 2014, em Trieste na Itália.



## **Estágios no exterior**

Participação no projeto “**Stereocontrolled trifluoromethylethions of ketones**” durante o período de 17/06/2012 a 28/07/2012 na Universidade de Łódź, Polônia, no departamento de Química Orgânica Aplicada, sob a supervisão do Professor Grzegorz Mloston.

## **AGRADECIMENTOS**

Eu agradeço a minha família pelo valioso suporte de sempre: meus pais Marta e Milton e meu irmão Fer, que estiveram ao meu lado o tempo todo, desde que nasci e sempre ressaltaram a importância do estudo.

Agradeço a Professora Sandra Pulcinelli e ao Professor Celso Santilli pela oportunidade de desenvolver esse projeto no Grupo de Físico-Química de Materiais e também pela orientação e ensinamentos.

Agradeço ao Professor Peter Hammer pela ajuda no desenvolvimento do trabalho, assim como pelos conselhos e discussões.

Aos meus irmãos, não de sangue, mas de coração: Tháila, Cláudia, Dani, Douglinhas, Shay, Isa, Grace, Ricardo, Gi, Ro, Fer, Andi, Na, Danielli. Vivi inúmeros momentos especiais com vocês os quais jamais esquecerei e sentirei saudades eternas disso; muito obrigada por tudo meus queridos!

Aos meus amigos do laboratório: Gustavo, Rodrigo, Nalva, Fer, Mayte, Celso, Samarah, Doug, Fábio, Rodolfo, Wellington, Bibi, Rani, Aline, Marlon, Bruno, Ruben; vocês fizeram meu dia a dia muito melhor com os cafezinhos diários, as sadias discussões, os churrascos imperdíveis...

Gostaria de agradecer a uma grande amiga, Josiane, que esteve ao meu lado sempre que precisei e tem feito uma diferença enorme na minha vida, sempre com uma palavra confortadora; muito obrigada Jo!

Também agradeço a quem eu dividi uma moradia durante todos esses anos, que foram como uma família aqui em Araraquara: Zica, Susi e Ângela.

Ao meu amigo Hudson, que plantou a ideia inicial desse projeto e sempre esteve disposto a me ajudar com muitas questões e ensinamentos.

Ao meu primo e grande amigo Lucas, que sempre esteve comigo nos momentos em que precisei de uma palavra confortadora e também nos momentos de descontração: muito obrigada primo!

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), onde fiz diversas medidas que contribuíram de maneira significativa para a concretização desse trabalho. Agradeço também ao Dr. Florian Meneau, responsável pela linha de SAXS do LNLS, que sempre respondeu as minhas dúvidas com muita atenção e abriu as portas do laboratório de seu grupo de pesquisa para a realização futura do doutorado.

Agradeço também ao Ricardo, Danubia, Serginho e Silvia pela importante ajuda na realização das medidas e interpretação dos dados de DRX, TG, FTIR e RMN.

A FAPESP, pelo financiamento durante o desenvolvimento do trabalho.

E agradeço a Deus, por tudo isso.

“O essencial é invisível aos  
olhos. Só se vê claramente  
com o coração.”  
(Antoine de Saint-Exupéry)

## RESUMO

Alguns materiais formados por uma fase orgânica dispersa em uma fase inorgânica apresentam propriedades novas, que não se limitam à soma das propriedades de seus componentes separados, mas são decorrentes de sinergismo entre essas fases em nível molecular. Esses materiais são conhecidos como híbridos orgânico-inorgânicos e tem recebido amplo destaque científico nas últimas décadas devido ao seu caráter multifuncional. Como uma vertente do estudo desses materiais, a modificação de superfícies de argilas minerais se tornou uma forma importante de melhorar ou criar novas propriedades em materiais híbridos. O método *grafting*, por exemplo, consiste na reação de superfície entre os grupos silanóis presentes na argila e os grupos reativos do composto orgânico (cloreto, alcóxido ou hidreto) que tem a função de se ligar a essa superfície inorgânica e torná-la compatível com a fase orgânica, usualmente um polímero. Esses compostos orgânicos são chamados de agentes acopladores, pois têm a função de acoplar a fase orgânica e a inorgânica.

Assim, o foco desse trabalho baseou-se na obtenção de materiais híbridos orgânico-inorgânicos nanocompósitos utilizando o método *grafting*, sendo que a fase inorgânica é composta pela argila montmorilonita sódica e a organofilizada Cloisite<sup>®</sup> 10A e a orgânica pelo poli(metil metacrilato) (PMMA). A primeira etapa na obtenção dos nanocompósitos consistiu na separação de uma fração da argila com tamanhos uniformes de partículas através da centrifugação de diversas soluções aquosas; desse modo, a distribuição do diâmetro das partículas foi estudado através da técnica de espalhamento de luz. Essa etapa do trabalho teve o intuito de que o material tivesse maior homogeneidade a nível nanoscópico. Essa argila previamente tratada foi funcionalizada através de ligações covalentes com moléculas do agente acoplador (trimetoxisilil)propil metacrilato (TMSM) em seus grupos hidroxila superficiais. Depois desse procedimento, adicionou-se PMMA nesse meio para a obtenção dos nanocompósitos polímero-argila.

Os dados de FTIR, RMN, DSC e XPS mostram que a funcionalização ocorreu de maneira eficaz. Os dados de SAXS dos nanocompósitos indicam que parte do polímero está intercalada entre as lamelas da argila e a análise da TG mostra um acréscimo considerável na estabilidade térmica do material, onde a argila funciona como uma barreira contra o escape dos gases formados na reação de decomposição do polímero. Além disso, essa análise mostra que reações entre a argila e os gases de decomposição do polímero contribuem no aumento dessa estabilidade.

O trabalho permitiu desenvolver uma metodologia para a reação *grafting* e para a polimerização de grupos metil metacrilato (MMA) entre as moléculas de TMSM previamente ligadas na superfície da argila e o consequente melhoramento de certas propriedades interessantes do PMMA.

**Palavras-chave:** Nanocompósitos. PMMA. Montmorilonita. Propriedades térmicas.

## ABSTRACT

Some materials formed by an organic phase dispersed in an inorganic phase present new properties that are not limited to the sum of the properties of their separated components, but are the result of the synergism between the phases at molecular level. These materials are known as organic-inorganic hybrids and has received broad scientific attention in recent decades because of its multifunctional nature. As a part of the study of these materials, the surface modification of clay minerals has become lately an important way to improve or create new properties in hybrid materials. The grafting method, for example, consists in the surface reaction between the silanol groups and the reactive groups of the organic compounds (chloride, alkoxide or hydride) which has the function of bind to the inorganic surface and make it compatible with the organic phase, usually a polymer. These organic compounds are referred as coupling agents, since they have the function of coupling to the organic phase with the inorganic one.

Thus, the focus of this work was based on nanocomposites organic-inorganic hybrid material obtaining using the grafting method where the inorganic phase is composed by the sodic montmorillonite clay and the organophilized clay Cloisite<sup>®</sup> 10A and the organic by poly(methyl methacrylate) (PMMA). The first step of the nanocomposites obtaining was the separation of a fraction of clay particles of uniform size by centrifugation in various aqueous solutions clay; thereby, the distribution of particle diameter was seen through light scattering technique. This stage of the work was intended that the material had more homogeneity at nanoscopic level. This pre-treated clay was functionalized by covalent bonds with molecules of the coupling agent (trimethoxysilyl) propyl methacrylate (TMSM) in their hydroxyl groups. After this procedure, PMMA was added to this medium to obtain the polymer-clay nanocomposites.

The FTIR, NMR, DSC and XPS data showed that the functionalization occurred effectively. The SAXS data indicated that the polymer is intercalated in the clay and thermogravimetric analysis showed a significant increase in thermal stability of the material, where the clay acts as a barrier against the escape of the gases formed in the decomposition reaction of the polymer. Furthermore, this analysis shows that the reaction between the clay and the gases derived from the polymer decomposition contributes to increase this stability.

The study allowed to develop a method for polymerization of methyl methacrylate groups between the TMSM molecules previously bounded at clay surface and the consequent improvement of certain interesting properties.

**Keywords:** Nanocomposites. PMMA. Montmorillonite. Thermal properties.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Pintura da civilização Maia em Bonampak, México, de aproximadamente 1200 anos atrás. O pigmento utilizado na pintura é o exemplo mais antigo que se tem notícia de material híbrido orgânico-inorgânico. ....	22
Figura 2. Estrutura nanométrica do pigmento Maya blue: as moléculas do corante azul natural encontram-se encapsuladas dentro dos canais da argila mineral paligorskita. ....	22
Figura 3. Imagens SEM da estrutura das conchas calcárias. O biopolímero orgânico tem a função de adesivo para manter unidas as plaquetas de aragonita, como indicado pela seta preta. ....	23
Figura 4. Exemplos de interações entre as fases orgânica e inorgânica correspondentes às classes I e II dos materiais híbridos. ....	24
Figura 5. Estrutura esquemática dos três tipos de nanocompósitos polímero-argila: intercalado, esfoliado e <i>grafting</i> . ....	25
Figura 6. Estrutura da montmorilonita, a) representação dos átomos de sua estrutura; no caso da argila utilizada nesse trabalho, o cátion que preenche o espaço interlamelar é o sódio; b) representação espacial de uma lamela, destacando a estrutura 2:1. ....	27
Figura 7. Cátion que ocupa o espaço interlamelar da argila modificada Cloisite® 10A. ....	27
Figura 8. Molécula do TMSM, agente acoplador utilizado no trabalho. ....	28
Figura 9. Reação entre os grupos silanóis/M-OH da argila MMT com a base e com o TMSM através do método <i>grafting</i> . ....	33
Figura 10. Nanocompósito polímero-argila preparado através do <i>grafting</i> . ....	33
Figura 11. Esquema geral do procedimento experimental utilizado na obtenção dos nanocompósitos PMMA-MMT-Na <sup>+</sup> . ....	34
Figura 12. Reação entre os grupos silanóis/M-OH da argila Cloisite® 10A com a base piridina e com o TMSM através do método <i>grafting</i> . ....	35
Figura 13. Diâmetro das partículas x População para a amostra 1000rpm4x. ....	41
Figura 14. Diâmetro das partículas x População para a amostra 4000rpm4x. ....	42
Figura 15. Diâmetro das partículas x População para a amostra 10000rpm4x. ....	42
Figura 16. Difractogramas das amostras de argila montmorilonita centrifugada e sem tratamento. ....	43
Figura 17. Espectros deconvoluídos de XPS da argila MMT-Na <sup>+</sup> e da amostra MMT-Na <sup>+</sup> -TMSM, mostrando o crescimento da porcentagem de fase orgânica. ....	45

Figura 18. (a) Curvas TG e (b) suas derivadas da amostra MMT-Na <sup>+</sup> -TMSM e da argila MMT-Na <sup>+</sup> .....	46
Figura 19. FTIR da argila liofilizada e da amostra obtida depois da funcionalização (MMT-Na <sup>+</sup> -TMSM).....	47
Figura 20. DSC das amostras sem adição de base para a reação de desprotonação (Argila + TMSM) e com a adição de base (MMT-Na <sup>+</sup> -TMSM). .....	48
Figura 21. RMN CP/MAS <sup>29</sup> Si da MMT-Na <sup>+</sup> e da argila funcionalizada MMT-Na <sup>+</sup> -TMSM. ....	49
Figura 22. Representação das espécies T e Q que aparecem nos espectros de RMN. ....	50
Figura 23. Difratomogramas da argila MMT-Na <sup>+</sup> e dos nanocompósitos com diferentes concentrações de argila.....	51
Figura 24. Espectros de XPS para as amostras a) PMMA-MMT-Na <sup>+</sup> 1% b) PMMA-MMT-Na <sup>+</sup> 3%; c) PMMA-MMT-Na <sup>+</sup> 5% e d) PMMA-MMT-Na <sup>+</sup> 10%. A primeira coluna se refere ao C 1s, a segunda ao O 1s e a terceira ao Si 2p. ....	53
Figura 25. Perfil de intensidades de espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS) para os nanocompósitos com aumento da fase de argila e para o PMMA. ....	55
Figura 26. Espectros FTIR da MMT-Na <sup>+</sup> , da argila funcionalizada e dos nanocompósitos com diferentes concentrações de argila.....	56
Figura 27. Curvas termogravimétricas e suas derivadas para os materiais híbridos e polímero puro. A análise foi feita em atmosfera de N <sub>2</sub> . A legenda que aparece nas curvas termogravimétricas é representativa das derivadas também. ....	59
Figura 28. Curvas termogravimétricas e suas derivadas para os materiais híbridos e polímero puro em atmosfera de ar. A legenda que aparece nas curvas termogravimétricas é representativa das derivadas também. ....	59
Figura 29. Espectro FTIR da argila MMT-Na <sup>+</sup> , da argila ORG e dessa argila funcionalizada.....	62
Figura 30. RMN de <sup>29</sup> Si da argila ORG e da amostra funcionalizada.....	63
Figura 31. SAXS da argila ORG antes e depois da funcionalização.....	64
Figura 32. Tamanho aproximado da molécula de TMSM na forma estendida. ....	64
Figura 33. Curvas SAXS da argila antes e depois da funcionalização, dos nanocompósitos e do PMMA.....	65
Figura 34. Espectros FTIR da argila antes e depois da funcionalização e dos nanocompósitos.....	66
Figura 35. Curvas termogravimétricas e suas derivadas dos materiais híbridos e do polímero puro. A análise foi feita em atmosfera de ar.....	68



Figura 36. Curvas termogravimétricas e suas derivadas dos materiais híbridos e do polímero puro. A análise foi feita em atmosfera de N<sub>2</sub>..... 69

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Quantidades dos reagentes utilizados para a obtenção dos nanocompósitos e nome das amostras resultantes.....	34
Tabela 2. Variação das velocidades testadas e da concentração de argila. ....	40
Tabela 3. Porcentagens atômicas dos elementos presentes nas amostras de argila MMT-Na <sup>+</sup> e argila funcionalizada MMT-Na <sup>+</sup> -TMSM. ....	44
Tabela 4. Valores dos parâmetros obtidos nos difratogramas de raios X para a argila MMT-Na <sup>+</sup> e os nanocompósitos.....	51
Tabela 5. Porcentagem atômica dos elementos presentes na argila MMT-Na <sup>+</sup> e nos nanocompósitos. ....	54
Tabela 6. Comportamento térmico dos híbridos comparado com o polímero PMMA. ....	60
Tabela 7. Área dos picos de cada etapa de decomposição do polímero e dos nanocompósitos para a análise feita em atmosfera de N <sub>2</sub> .....	60
Tabela 8. Comportamento térmico dos híbridos feitos a partir da argila organofuncionalizada comparado com o polímero PMMA. ....	69

## Sumário

<b>RESUMO.....</b>	<b>13</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>14</b>
<b>CAPÍTULO I .....</b>	<b>20</b>
I.1 Introdução.....	21
I.1.1 Materiais híbridos orgânico-inorgânicos.....	21
I.1.2 Nanocompósitos polímero-argila .....	24
I.1.3 Argila Montmorilonita .....	26
I.1.4 O processo <i>grafting</i> .....	27
I.1.5 Poli(metil metacrilato).....	28
I.2 Motivação e Objetivos .....	30
<b>CAPÍTULO II.....</b>	<b>31</b>
II.1 Parte experimental .....	32
II.1.1 Separação de uma fração de tamanho determinado de argila .....	32
II.1.2 Utilização do método <i>grafting</i> para a obtenção do material híbrido .....	32
II.1.3 Inserção de PMMA entre as lamelas da argila MMT-Na <sup>+</sup> funcionalizada.....	33
II.1.4 Utilização do método <i>grafting</i> para a obtenção do material híbrido utilizando a argila modificada Cloisite <sup>®</sup> 10A.....	35
II.1.5 Polimerização de MMA entre as lamelas da argila Cloisite 10A funcionalizada (ORG-TMSM).....	36
II.2 Técnicas de caracterização.....	36
<b>CAPÍTULO III (RESULTADOS E DISCUSSÃO).....</b>	<b>38</b>
III. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	39
III.1 Separação de uma fração de argila com tamanho uniforme de partículas.....	39
III.2 Utilização do método <i>grafting</i> para a obtenção do material híbrido .....	44
III.3 Inserção de PMMA entre as lamelas da argila MMT-Na <sup>+</sup> funcionalizada.....	50
III.4 Utilização do método <i>grafting</i> para a obtenção do material híbrido utilizando a argila modificada Cloisite <sup>®</sup> 10A.....	61
III.5 Polimerização de MMA entre as lamelas da argila Cloisite <sup>®</sup> 10A funcionalizada (ORG-TMSM).....	65
<b>CAPÍTULO IV (CONCLUSÕES) .....</b>	<b>70</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>73</b>

## **CAPÍTULO I**

### **I.1 Introdução**

### **I.2 Motivação e Objetivos**

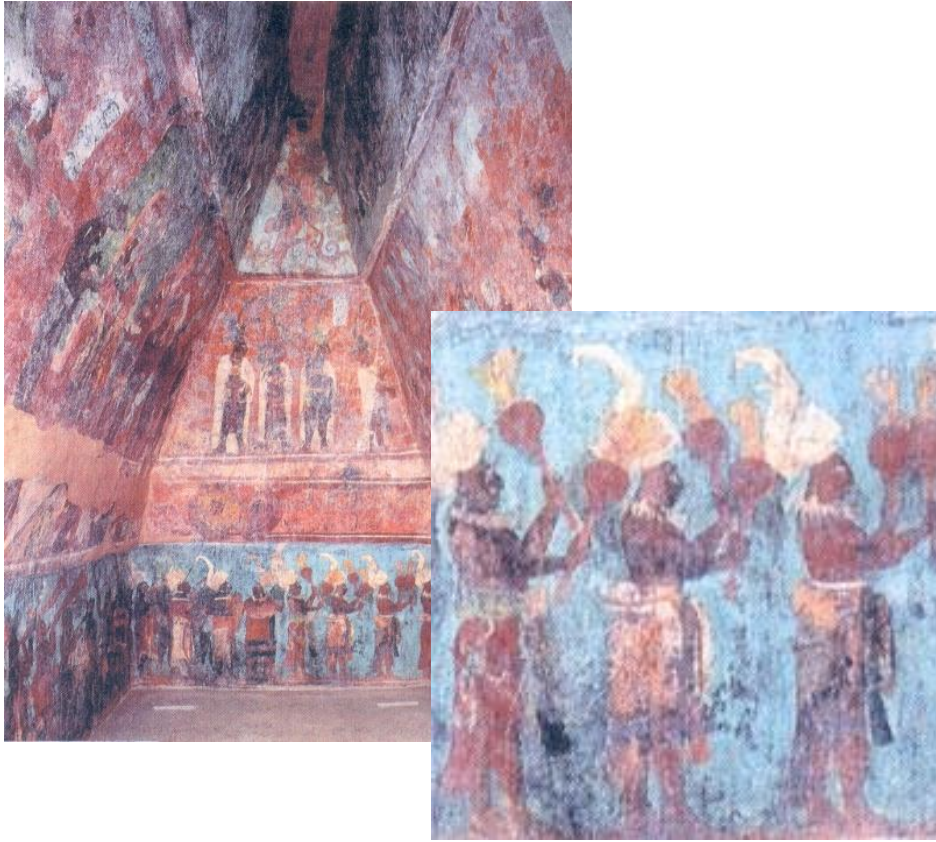
## **I.1 Introdução**

### **I.1.1 Materiais híbridos orgânico-inorgânicos**

A procura por materiais multifuncionais tem se intensificado na área de ciência dos materiais, principalmente nas últimas décadas. Um tipo de material que merece destaque nesse cenário são os híbridos orgânico-inorgânicos, os quais exibem propriedades que são resultantes de sinergismos entre ambas as fases - a orgânica e a inorgânica.

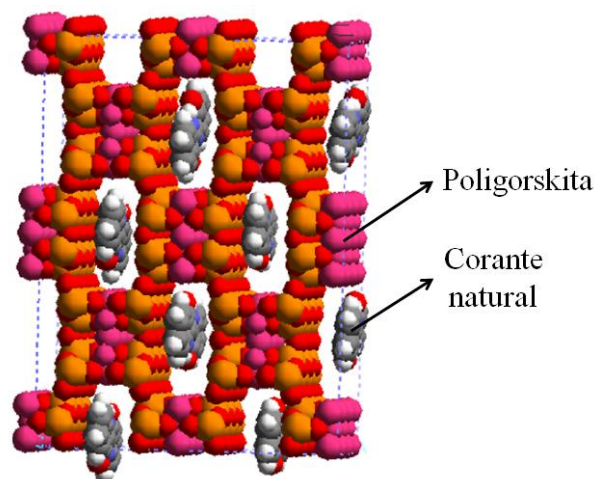
Hoje esses materiais possuem várias aplicações tecnológicas, no entanto, a primeira descoberta de seu uso data do século VIII. Uma descoberta arqueológica na região leste do México, conhecida como Bonampak, revelou que a civilização Maia foi responsável por uma coleção de pinturas (Figura 1) caracterizadas pela presença de um pigmento, mais tarde chamado de Maya blue, o qual resistiu aos intemperismos do meio ambiente e mostra estabilidade quando exposta a ácidos, bases e solventes orgânicos. Desse modo, esse pigmento possui uma característica singular de resistência e durabilidade [1,2]. Isso se deve à estrutura desse pigmento: Maya blue é um híbrido orgânico-inorgânico com moléculas de um corante azul natural encapsulado dentro de canais de uma argila mineral conhecida como paligorskita. A estrutura nanométrica do arranjo desse material é mostrada na Figura 2 [3]. É um material que combina a coloração do pigmento orgânico e a resistência do hospedeiro inorgânico; um material híbrido, com propriedades e desempenho que vão além do esperado para a simples mistura entre os dois componentes [1,2].

**Figura 1.** Pintura da civilização Maia em Bonampak, México, de aproximadamente 1200 anos atrás. O pigmento utilizado na pintura é o exemplo mais antigo que se tem notícia de material híbrido orgânico-inorgânico.



**FONTE:** Retirado de [1,2].

**Figura 2.** Estrutura nanométrica do pigmento Maya blue: as moléculas do corante azul natural encontram-se encapsuladas dentro dos canais da argila mineral paligorskita.

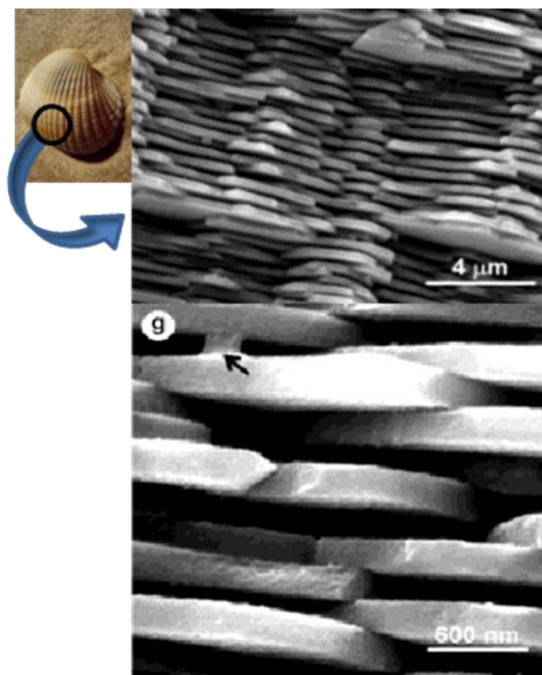


**FONTE:** Adaptado de [3].

Outro exemplo interessante desse tipo de material são as conchas produzidas por vários moluscos marinhos, que são constituídas basicamente por 95% de carbonato de cálcio

(aragonita) e 5% de biopolímeros. Essas carapaças calcárias apresentam várias propriedades diferentes dos seus constituintes isolados como elevada resistência mecânica e brilho. A simples mistura dessas substâncias não reproduz as propriedades observadas no material natural. Isso demonstra que essas propriedades não são resultantes unicamente da composição, mas sim, do arranjo estrutural dos componentes do material. Enquanto em um compósito convencional as fases de carbonato de cálcio e biopolímero encontram-se na escala micrométrica, na estrutura da concha essas fases estão em um arranjo nanométrico ordenado. As interações que se estabelecem nesse domínio espacial são muito mais efetivas e são as principais responsáveis por originar propriedades diferenciadas [4]. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) dessa estrutura são mostradas na Figura 3.

**Figura 3.** Imagens SEM da estrutura das conchas calcárias. O biopolímero orgânico tem a função de adesivo para manter unidas as plaquetas de aragonita, como indicado pela seta preta.



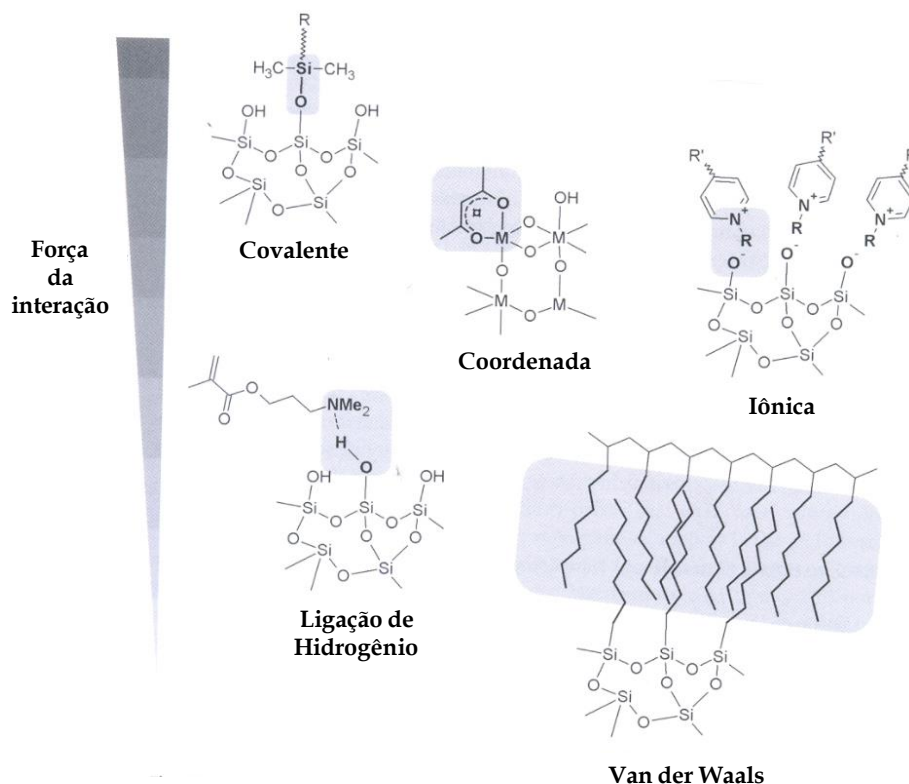
FONTE: Adaptado de [4].

Atualmente, as diversas técnicas espectroscópicas nos permitem estudar na escala nanométrica de que maneira o sinergismo entre as fases ocorre e também moldar os parâmetros da rota de síntese de acordo com as propriedades que desejamos obter para o material final.

Quanto aos tipos, esses materiais híbridos são classificados em relação à natureza da interface entre as duas fases e às interações entre os componentes orgânicos e inorgânicos. Assim, a classe I corresponde aos sistemas onde interações fracas estão presentes, entre as

mais comuns, forças de Van der Waals e forças eletrostáticas. Já nos híbridos de classe II, ao menos uma porção dos componentes orgânicos e inorgânicos estão conectados através de ligações químicas fortes, como a ligação covalente. Alguns exemplos desse tipo de interação entre as fases são mostrados na Figura 4 [1].

**Figura 4.** Exemplos de interações entre as fases orgânica e inorgânica correspondentes às classes I e II dos materiais híbridos.



FONTE: Adaptado de [1].

### I.1.2 Nanocompósitos polímero-argila

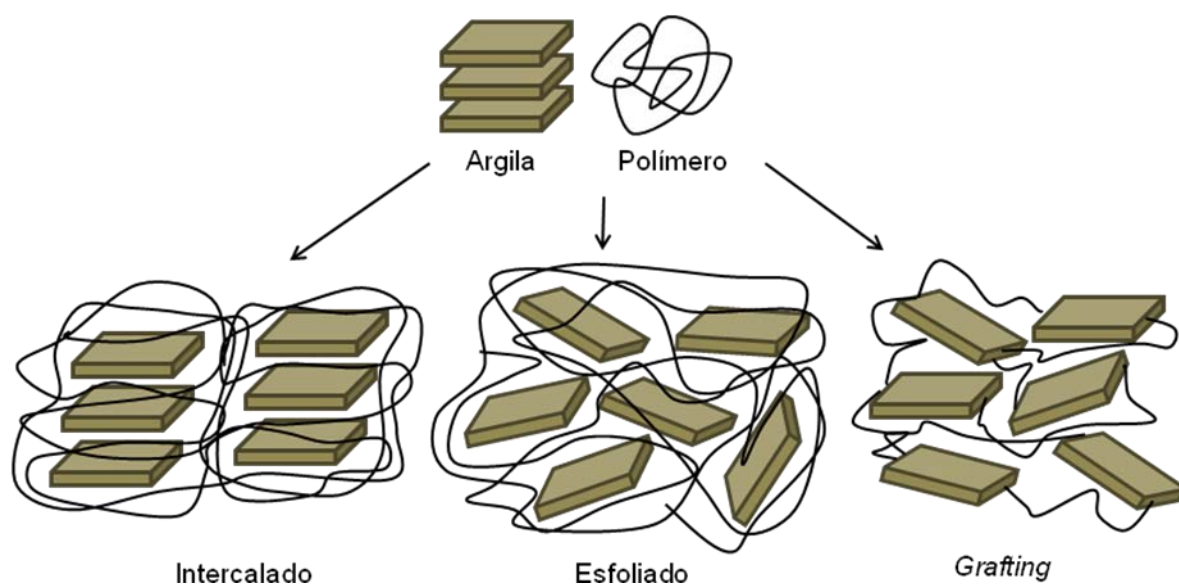
Um tipo de material híbrido orgânico-inorgânico são os nanocompósitos polímero-argila. Por definição, compósitos são materiais multicomponentes compreendendo domínios de fases diferentes (não gasosas) na qual ao menos um tipo desses domínios é uma fase contínua [5]. O material que constitui a fase contínua pode ser cerâmico, polimérico, etc. e a fase dispersa pode ser sílica, fibras de carbono, argilo-minerais, etc. Nos nanocompósitos, as partículas dispersas tem ao menos uma dimensão na escala nanométrica (nanopartículas) [1]. Um número significativo de pesquisas tem se focado nessa área, sendo que melhoras



expressivas em algumas propriedades dos materiais foram ressaltadas: incremento na estabilidade térmica [7-13], aumento da resistência mecânica [14], aumento da proteção contra a corrosão [15], baixa permeabilidade à permeação de gases [16], entre outras.

As argilas são interessantes para a obtenção de nanocompósitos porque são amplamente encontradas na natureza, não tóxicas, de baixo custo e podem se dispersar na matriz polimérica na escala nano. O nanocompósito polímero-argila pode ser de três tipos diferentes, como esquematizado na Figura 5: intercalado, esfoliado e o obtido através do método *grafting* (enxertado).

**Figura 5.** Estrutura esquemática dos três tipos de nanocompósitos polímero-argila: intercalado, esfoliado e *grafting*.



**FONTE:** Elaborada pela autora.

No nanocompósito intercalado, as cadeias de polímero estão situadas entre as lamelas de argila; com a técnica de difração de raios X é possível verificar que a estrutura periódica da argila não é destruída e que a inserção do polímero entre suas lamelas normalmente aumenta a distância interlamelar, o que melhora certas propriedades do material, como, por exemplo, a estabilidade térmica. Por outro lado, o nanocompósito esfoliado se caracteriza por possuir as lamelas de argila individualmente dispersas na matriz polimérica, perdendo sua estrutura periódica. Essa característica garante ao material propriedades ainda mais interessantes em relação aos nanocompósitos intercalados. Imaginemos que esse material recubra uma superfície, protegendo-a contra uma atmosfera agressiva: é consideravelmente mais difícil moléculas da atmosfera atravessarem essa camada protetora e alcançarem o material devido à

dispersão esfoliada das lamelas de argila, resultando em maior probabilidade de que as moléculas acabem retidas nesta estrutura. Já nos nanocompósitos enxertados (*grafting*), o polímero e a argila encontram-se covalentemente ligados, o que garante ao material maior estabilidade mecânica e térmica. Para a obtenção desse tipo de nanocompósito, utiliza-se o método denominado *grafting*, descrito na parte I.1.4.

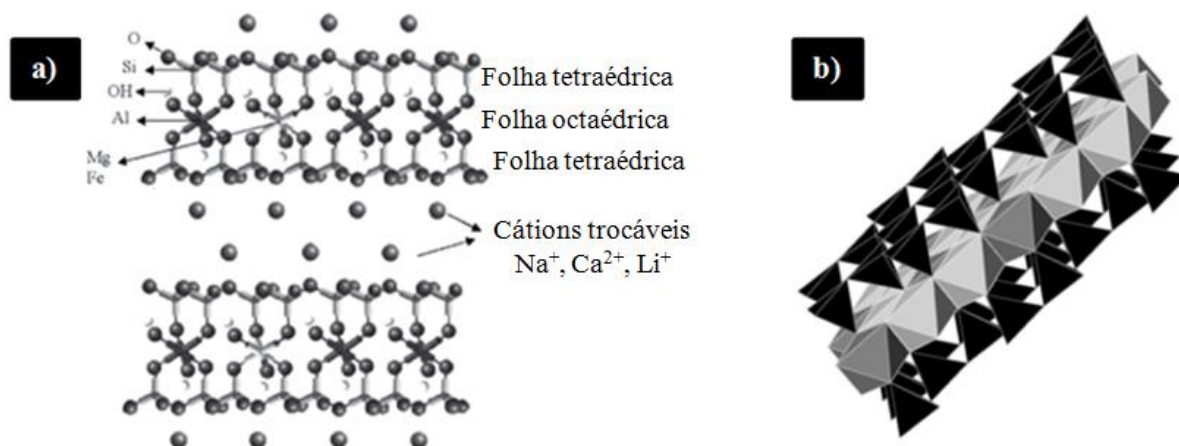
A forte interação entre a fase orgânica e inorgânica resulta em diferentes propriedades para esses nanocompósitos, com vantagens e desvantagens em relação ao custo e rota de síntese [13-17].

### **I.1.3 Argila Montmorilonita**

A argila consiste de silicatos minerais lamelares e é encontrada na natureza ou sintetizada com a finalidade de se criar estruturas com propriedades que não estão presentes nos sistemas naturais. A montmorilonita (MMT) é a argila mais comumente empregada em estudos de nanocompósitos de matriz polimérica. Trata-se de um aluminossilicato hidratado, no qual cada lamela é composta de duas folhas tetraédricas de sílica nas extremidades e uma folha octaédrica central de alumina, como mostrado na Figura 6. São classificadas como estruturas lamelares 2:1 devido à presença de duas folhas tetraédricas que envolvem uma folha octaédrica [18]. O alumínio ( $Al^{3+}$ ) da camada octaédrica pode eventualmente ser substituído por outros cátions, tipicamente  $Mg^{2+}$  e  $Fe^{2+}$ , gerando cargas negativas que são revertidas com a inclusão de cátions de troca entre as lamelas da argila [19]. No caso desse trabalho, os cátions sódio estão presentes entre as lamelas e a argila é chamada de montmorilonita sódica ( $MMT-Na^+$ ).

As camadas de MMT são planares, possuem cerca de 200 nm de comprimento e são separadas por distâncias da ordem de 12 Å.

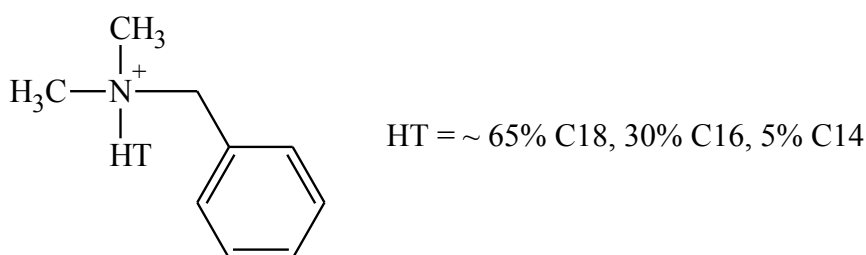
**Figura 6.** Estrutura da montmorilonita: a) representação dos átomos de sua estrutura; no caso da argila utilizada nesse trabalho, o cátion que preenche o espaço interlamelar é o sódio; b) representação espacial de uma lamela, destacando a estrutura 2:1.



FONTE: Adaptado de [20,21].

Além da argila MMT-Na<sup>+</sup>, a argila Cloisite<sup>®</sup> 10A, que é modificada com um sal quaternário de amônio, foi utilizada para obtenção de nanocompósitos através do método *grafting*. Sua estrutura é essencialmente a mesma da argila natural MMT-Na<sup>+</sup>, mas o cátion que preenche o espaço interlamelar não é mais o sódio e sim um cátion derivado de um sal quaternário de amônio cuja estrutura está representada na Figura 7, onde HT significa “hydrogenated tallow”, uma cadeia orgânica composta por carbono e hidrogênio. Assim, C18, por exemplo, significa uma cadeia de hidrocarboneto com 18 carbonos.

**Figura 7.** Cátion que ocupa o espaço interlamelar da argila modificada Cloisite<sup>®</sup> 10A.



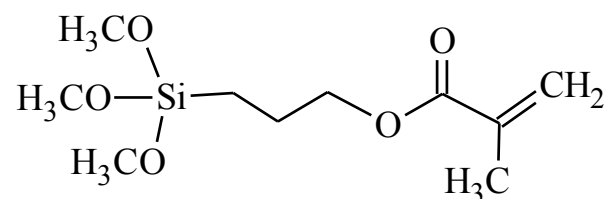
FONTE: Elaborada pela autora.

#### I.1.4 O processo *grafting*

Vários métodos de funcionalização de superfícies de materiais lamelares utilizam agentes acopladores para a compatibilização entre a argila e a matriz orgânica, geralmente representada por um polímero. O método *grafting* é uma alternativa interessante para esse tipo

de processo. Tipicamente, organoclorosilanos ou organoalcóxissilanos são usados como precursores para a modificação da superfície da argila [22]. No caso do presente trabalho, o organoalcóxissilano (trimetoxissilil)propil metacrilato (TMSM), cuja estrutura está mostrada na Figura 8, foi utilizado como agente acoplador entre as duas fases.

**Figura 8.** Molécula do TMSM, agente acoplador utilizado no trabalho.



**FONTE:** Elaborada pela autora.

Estudos empregando diferentes tipos de argila conduzem a nanocompósitos PMMA/argila com diferentes morfologias e composições químicas. Os resultados mostram que os nanocompósitos apresentam melhora nas propriedades em relação ao PMMA. Por exemplo, nanocompósitos PMMA/MMT foram preparados com a adição do modificador orgânico octadecil-dimetil betaina. Dois procedimentos diferentes de síntese foram empregados para obter a estrutura intercalada e esfoliada. Para a mesma carga inorgânica, a estrutura esfoliada exibiu propriedades mecânicas superiores em relação ao polímero puro [23].

Mansoori et al [24] relataram o preparo de materiais nanocompósitos utilizando o método *grafting* do PMMA em uma argila montmorilonita organofílica, a Cloisite<sup>®</sup> 20A. O agente acoplador utilizado foi o viniltriclorosilano. Assim, as terminações hidroxila da argila foram substituídas pelo grupo vinil, o que foi comprovado com a técnica de espectroscopia na região do infravermelho. O material final apresentou aumento da resistência térmica e mecânica em relação à matriz polimérica e apresenta potenciais aplicações como revestimentos de proteção de vários materiais, usados, por exemplo, na fabricação de aviões.

### **1.1.5 Poli(metil metacrilato)**

O poli(metil metacrilato) (PMMA), também conhecido como *plexiglass* ou vidro acrílico, é um polímero termoplástico, duro, transparente, extensivamente usado no cotidiano.

Ele é obtido pela polimerização do metil metacrilato (MMA), que resulta em cadeias poliméricas com diferentes terminações ou contendo ligações do tipo cabeça-cauda.

O mecanismo de degradação térmica do PMMA depende da atmosfera estudada, assim como do tipo de cadeia formada na reação de polimerização. Em uma situação ideal, o mecanismo de degradação é a despolimerização, que resulta no MMA como único produto. Sob atmosfera de  $N_2$ , o PMMA se degrada em três etapas conforme a temperatura aumenta; são elas: i) despolimerização iniciada pelos segmentos tipo cabeça-cauda, ii) despolimerização iniciada nas terminações insaturadas e finalmente iii) despolimerização randômica. Já sob ar, o oxigênio pode reagir com as cadeias em decomposição gerando outros produtos [25-28].

Quanto aos mecanismos de estabilização térmica dos nanocompósitos PMMA-argila, o principal mecanismo proposto é o efeito de barreira de difusão e isolamento térmico: argumenta-se que as lamelas atuam como barreira impedindo a difusão do oxigênio para o interior da massa polimérica e ao mesmo tempo evitando o escape de gases advindos da decomposição do polímero para o exterior [29, 30].

## I.2 Motivação e Objetivos

Dada a atual importância tecnológica desses materiais, os quais são vastamente utilizados na indústria, a ideia do trabalho é propor uma nova metodologia para o preparo de nanocompósitos polímero-argila através do método *grafting*. A proposta é utilizar uma base para a reação de desprotonação dos grupos  $-OH$  presentes na superfície da argila, que representa uma rota alternativa de obtenção de materiais híbridos orgânico-inorgânicos através do método *grafting*.

Dada a motivação, os objetivos específicos do trabalho são:

- Funcionalizar a superfície da argila MMT- $Na^+$  e a modificada Cloisite<sup>®</sup> 10A com o agente acoplador TMSM através do processo *grafting*, de modo a ligar essas moléculas covalentemente na superfície da argila;
- Obter nanocompósitos polímero-argila utilizando dois tipos de argila como fase inorgânica (MMT- $Na^+$  e a modificada Cloisite<sup>®</sup> 10A) e como fase orgânica o PMMA;
- Otimizar as propriedades dos nanocompósitos em relação ao polímero puro;
- Estudar a influência da variação da quantidade de argila dispersa na matriz polimérica nas propriedades térmicas dos nanocompósitos.

## **CAPÍTULO II**

### **II.1 Parte experimental**

### **II.2 Técnicas de caracterização**

## II.1 Parte experimental

### II.1.1 Separação de uma fração de tamanho determinado de argila

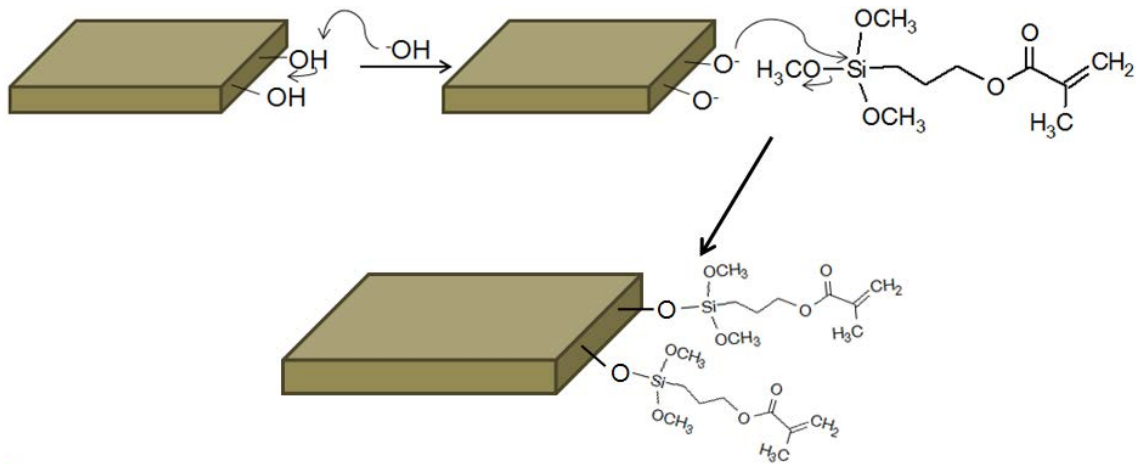
Para a obtenção da argila funcionalizada, o primeiro passo foi analisar o comportamento da MMT- $\text{Na}^+$  em solução e separar uma alíquota de tamanho específico através de centrifugação. Para tal, testaram-se várias concentrações de argila dispersa em água e várias velocidades de centrifugação dessas soluções. Esses valores encontram-se na Tabela 2. Assim, essa fração de argila remanescente no sobrenadante após a centrifugação e depois do processo de secagem através de liofilização, apresentou tamanhos específicos de partículas no qual o material resultante do *grafting* tende a ter uma estrutura mais homogênea a nível molecular. Os tamanhos das partículas foram determinados com a técnica de espalhamento quase-elástico da luz.

### II.1.2 Utilização do método *grafting* para a obtenção do material híbrido

O preparo da argila funcionalizada através do método *grafting* foi feito em sistema de refluxo à temperatura de 70 °C sob agitação constante. O solvente utilizado foi o tetrahidrofurano (THF), que já foi utilizado em trabalhos anteriores para obtenção de materiais híbridos polímero-argila na forma de nanocompósitos intercalados e é adequado aos propósitos do presente trabalho [31]. O procedimento experimental consistiu na dispersão da argila previamente tratada (como descrito em II.1.1) no solvente THF em banho ultrassônico a temperatura ambiente por 1 h. Posteriormente, utilizando o sistema de refluxo descrito acima, adicionou-se TMSM em meio básico (NaOH) para que a reação entre os prótons dos grupos silanóis e também dos grupos M-OH da argila (onde M representa  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$ ) ocorresse com a hidroxila da base. O princípio dessa reação está esquematizado na Figura 9. Esse material foi inicialmente deixado na capela a temperatura ambiente para evaporação do solvente e posteriormente tratado termicamente em estufa a 60 °C por 12 h e em seguida a 100 °C por mais 12 h. A quantidade de base e de TMSM foi calculada considerando-se a reação estequiométrica entre os grupos silanóis/M-OH da argila com a base e posteriormente com o TMSM, baseando-se na fórmula mínima da argila MMT- $\text{Na}^+$ :  $\text{Na}_{0,33}[(\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33})(\text{O}(\text{OH}))_2(\text{SiO}_2)_4]$  [32]. O material obtido depois dessa reação foi chamado de MMT- $\text{Na}^+$ -TMSM ou argila funcionalizada.



**Figura 9.** Reação entre os grupos silanóis/M-OH da argila MMT com a base e com o TMSM através do método *grafting*.

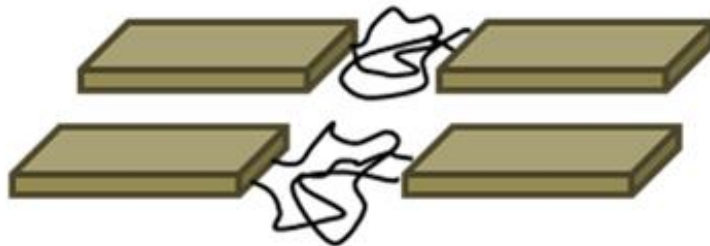


**FONTE:** Elaborada pela autora.

### II.1.3 Inserção de PMMA entre as lamelas da argila MMT-Na<sup>+</sup> funcionalizada

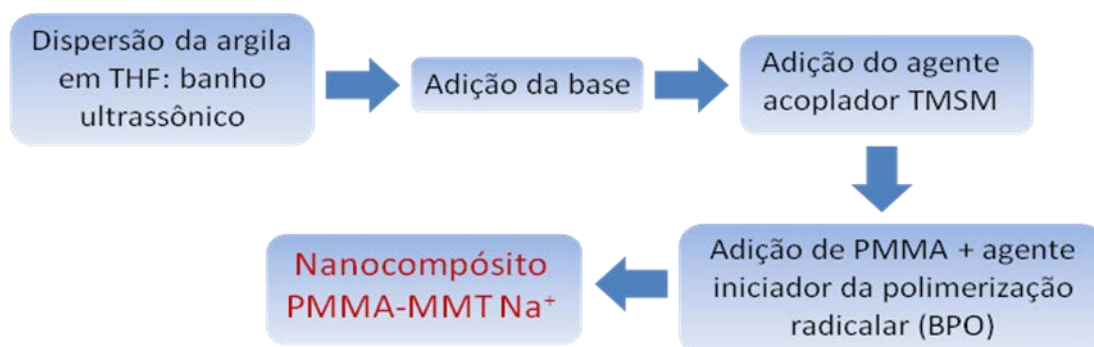
A etapa seguinte envolveu a inserção de PMMA na amostra MMT-Na<sup>+</sup>-TMSM na tentativa de conectar esse polímero aos grupos acrilato do TMSM previamente ligados à superfície da argila, unindo assim suas lamelas, como esquematizado na Figura 10. A obtenção do polímero foi feita através da polimerização do MMA em sistema de refluxo à temperatura de 70 °C sob agitação constante durante 15 h. Utilizou-se como agente iniciador da reação de polimerização o peróxido de benzoíla (BPO) na razão molar 0,001 em relação ao MMA e o solvente utilizado foi o THF. O esquema geral do procedimento experimental está mostrado na Figura 11.

**Figura 10.** Nanocompósito polímero-argila preparado através do *grafting*.



**FONTE:** Elaborada pela autora

**Figura 11.** Esquema geral do procedimento experimental utilizado na obtenção dos nanocompósitos PMMA-MMT- $\text{Na}^+$ .



**FONTE:** Elaborada pela autora.

As amostras foram preparadas com a argila MMT- $\text{Na}^+$  em quatro diferentes concentrações em massa em relação ao PMMA: 1, 3, 5 e 10%. Como já salientado anteriormente, a quantidade de base e de TMSM foi calculada considerando-se a reação estequiométrica entre os grupos silanóis/M-OH com a base e com o TMSM, baseando-se na fórmula mínima da argila MMT- $\text{Na}^+$ . A Tabela 1 apresenta as quantidades de reagentes utilizadas na síntese e nomenclatura das amostras resultantes.

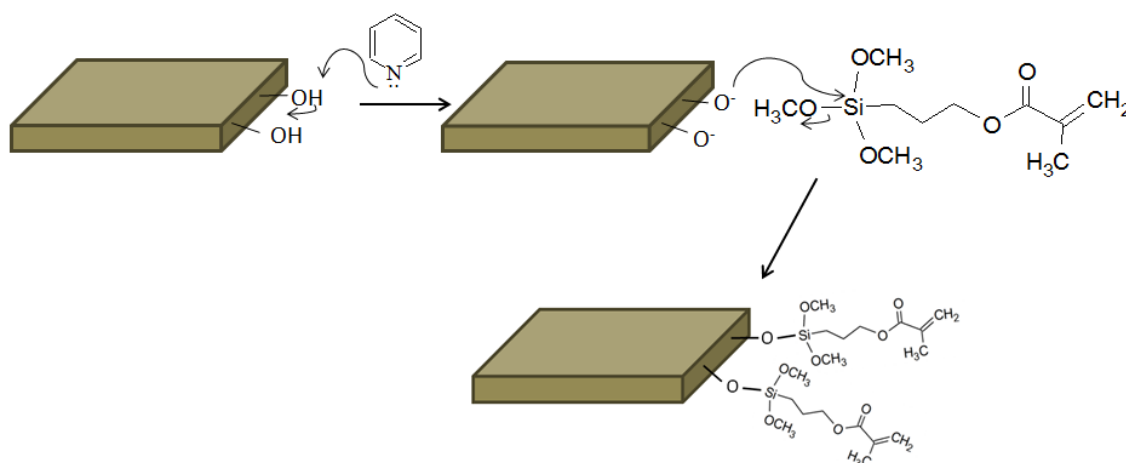
**Tabela 1** Quantidades dos reagentes utilizados para a obtenção dos nanocompósitos e nome das amostras resultantes.

Argila MMT- $\text{Na}^+$ (g)	Solução NaOH (g)	TMSM ( $\mu\text{L}$ )	PMMA (mL)	% em massa de MMT- $\text{Na}^+$	Amostra
0,025	0,005	65	2,36	1	PMMA-MMT- $\text{Na}^+$ 1%
0,075	0,016	195	2,36	3	PMMA-MMT- $\text{Na}^+$ 3%
0,125	0,026	325	2,36	5	PMMA-MMT- $\text{Na}^+$ 5%
0,250	0,052	650	2,36	10	PMMA-MMT- $\text{Na}^+$ 10%

### II.1.4 Utilização do método *grafting* para a obtenção do material híbrido utilizando a argila modificada Cloisite® 10A

O procedimento experimental consistiu na mistura de 1,0 g dessa argila em 100 mL de THF. Esse sistema foi colocado em banho ultrassônico a temperatura ambiente por 1 h para melhor dispersão da argila; depois disso essa mistura foi transferida para um balão volumétrico e adicionou-se a base orgânica piridina para a reação de desprotonação da superfície da argila, como mostrado na Figura 12, utilizando, para tal, sistema de refluxo à temperatura de 70 °C sob agitação constante durante 7 h. Após esse tempo, 1,0 mL de TMSM foi adicionado e esse sistema reacional foi mantido por 15 h. Esse material foi inicialmente deixado na capela a temperatura ambiente para evaporação do solvente e posteriormente tratado termicamente em estufa a 60 °C por 12 h. A quantidade da base piridina adicionada foi calculada considerando-se a reação estequiométrica entre os grupos silanóis/M-OH com a base e com o TMSM. O material obtido depois dessa reação foi chamado de ORG-TMSM. Nesse caso, adicionou-se piridina por se tratar de uma base orgânica e que tem, portanto, maior afinidade com a argila Cloisite® 10A, que apresenta propriedades organofílicas.

**Figura 12.** Reação entre os grupos silanóis/M-OH da argila Cloisite® 10A com a base piridina e com o TMSM através do método *grafting*.



**FONTE:** Elaborada pela autora.

### II.1.5 Polimerização de MMA entre as lamelas da argila Cloisite® 10A funcionalizada (ORG-TMSM)

A rota de obtenção dos nanocompósitos polímero-argila foi essencialmente a mesma utilizada para o caso da argila MMT-Na<sup>+</sup>, com a diferença principal de que nesse caso a polimerização do MMA foi feita *in situ* durante a síntese do material. Assim, a argila previamente funcionalizada (amostra ORG-TMSM) foi dispersa em THF durante 1 h sob agitação a 70°C em sistema de refluxo. Em seguida adicionou-se o monômero e BPO na razão molar de 0,001 de BPO em relação ao MMA e esse sistema foi deixado em agitação por 10 horas. A quantidade de argila utilizada foi calculada em porcentagem em massa em relação ao MMA: 1, 3, 5 e 10%, que deu origem às amostras PMMA-ORG-1, PMMA-ORG-3, PMMA-ORG-5 e PMMA-ORG-10, onde ORG remete à característica organofílica dessa argila e o número final nos nomes das amostras corresponde à porcentagem em massa de argila presente na matriz em relação ao polímero. Como se trata de uma argila composta por uma porção orgânica, a argila Cloisite® 10A será chamada apenas de ORG daqui em diante.

## II.2 Técnicas de caracterização

As medidas de espalhamento quase-elástico da luz (QELS) foram realizadas em um equipamento da Brookhaven Instruments Corporation, que opera com um laser de estado sólido de 25 mW de potência ( $\lambda = 532$  nm).

Medidas de espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS) foram realizadas na linha SAXS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). A radiação síncrotron produzida foi monocromatizada com um monocromador de Si e colimada por um conjunto de fendas. Um detector do tipo charge-coupled device (CCD) localizado a 603,6 mm da amostra foi empregado para determinar a intensidade da radiação espalhada  $[I(q)]$  como função do módulo do vetor de espalhamento,  $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ , sendo  $\theta$  o ângulo de espalhamento. Essa configuração permitiu um intervalo de  $q$  de 0,29 a 5,47 nm<sup>-1</sup>. O espalhamento do porta-amostras vazio foi subtraído da intensidade do espalhamento total.

Os difratogramas de raios X (DRX) foram obtidos em um equipamento da marca Siemens modelo D5000, DIFFRAC Plus XRD Commander. O equipamento é composto por um goniômetro para medidas de difratometria em amostras sólidas, com geometria Bragg-Brentano,  $\theta$ -2 $\theta$ , radiação Cu K $\alpha$  com comprimento de onda de 1,5418 Å, com detector de

cintilação e monocromador de grafite. O ângulo foi variado entre 2° e 10° com passo de 0,02° a cada 3 s.

Os experimentos de espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS) foram realizados sob pressão menor que  $10^{-7}$  Pa usando um espectrômetro comercial (UNISPECS UHV). A linha Mg K $\alpha$  foi usada ( $h\nu = 1253,6$  eV) e o analisador foi ajustado para a energia de passagem de 10 eV. A escala da energia de ligação dos espectros foi corrigida usando o componente de hidrocarboneto do espectro C 1s fixado em 285,0 eV. A composição (at.%) da camada superficial (<5 nm) foi determinada pelas proporções relativas das áreas dos picos corrigidas pelos fatores de sensibilidade atômica de Scofield com uma precisão de  $\pm 10\%$ . Os espectros foram deconvoluídos utilizando função do tipo Voigt, com combinações Gaussianas (70%) e Lorentzianas (30%).

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$  com rotação em torno do ângulo mágico (RMN CP/MAS) foi realizada em um instrumento Inova 300 (Varian), operado em uma frequência de 300 MHz e com um campo magnético de 7,05 T. A frequência de Larmor foi de 59,59 MHz. Os deslocamentos químicos foram referenciados usando tetrametilsilano como um padrão externo. O espectro foi obtido através da transformada de Fourier por decaimento por indução livre a partir de um único pulso de excitação  $\pi/2$ , com um tempo morto de 2s.

Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi feita em um equipamento Perkin Elmer Spectrum 2000 no intervalo spectral de 4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$ . As medidas foram realizadas no modo de absorção, usando pastilhas de KBr contendo 5% em massa das amostras na forma de pó.

Para a análise termogravimétrica (TG) o equipamento TA Instrument modelo SDT/Q600 foi utilizado. Aproximadamente 5 mg de amostra foram aquecidos em atmosfera de  $\text{N}_2$  num cadinho de alumina da temperatura ambiente até 800 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. As medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas em um instrumento da TA modelo Q100. Amostras de aproximadamente 10 mg foram colocadas em cadinho de alumínio de 40  $\mu\text{L}$ . Os ensaios foram efetuados com aquecimento controlado entre 23 °C e 350 °C a uma taxa de 10 °C  $\text{min}^{-1}$ . Foi empregado como gás de purga um fluxo de 70  $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$  de  $\text{N}_2$ .

## **CAPÍTULO III**

### **Resultados e Discussão**

### **III. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **III.1 Separação de uma fração de argila com tamanho uniforme de partículas**

Para favorecer a homogeneidade dos materiais, a primeira etapa do trabalho consistiu em separar frações de tamanhos determinados da argila MMT-Na<sup>+</sup>. Assim, foram preparadas soluções aquosas de argila e mediu-se o tamanho médio das partículas do sobrenadante com a técnica de espalhamento de luz. Para este propósito, algumas velocidades de centrifugação e também diferentes concentrações da argila foram testadas. A Tabela 2 apresenta os parâmetros testados. O número inicial nos nomes das amostras representa a velocidade de centrifugação (em rpm) e o número final seguido pelo x representa o número de vezes que as amostras foram diluídas em relação à solução inicial, cuja concentração era de 40 g L<sup>-1</sup>. Para as amostras testadas a diferentes velocidades e concentrações da argila, pode-se perceber através dos resultados da técnica de espalhamento de luz que nas menos diluídas, ou seja, as que não foram diluídas e as que foram diluídas 2x, a alta concentração de argila provavelmente não permitiu a solvatação da água e conseqüente estabilização da amostra, sendo que o número de partículas/agregados de argila era muito grande a ponto de não serem vistos como partículas nanométricas no equipamento de espalhamento de luz.

**Tabela 2.** Variação das velocidades testadas e da concentração de argila.

<b>Velocidade da centrifugação (rpm)</b>	<b>Concentração da argila (g L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Nome da amostra</b>
1000	40	1000rpm
1000	20	1000rpm2x
1000	10	1000rpm4x
1000	5	1000rpm8x
1000	2,5	1000rpm16x
2000	40	2000rpm
2000	20	2000rpm2x
2000	10	2000rpm4x
2000	5	2000rpm8x
2000	2,5	2000rpm16x
2000	1,25	2000rpm32x
3000	40	3000rpm
3000	20	3000rpm2x
3000	10	3000rpm4x
3000	5	3000rpm8x
3000	2,5	3000rpm16x
3000	1,25	3000rpm32x
4000	40	4000rpm
4000	20	4000rpm2x
4000	10	4000rpm4x
4000	5	4000rpm8x
4000	2,5	4000rpm16x
4000	1,25	4000rpm32x
10000	10	10000rpm4x
10000	5	10000rpm8x
20000	10	20000rpm4x
20000	5	20000rpm8x

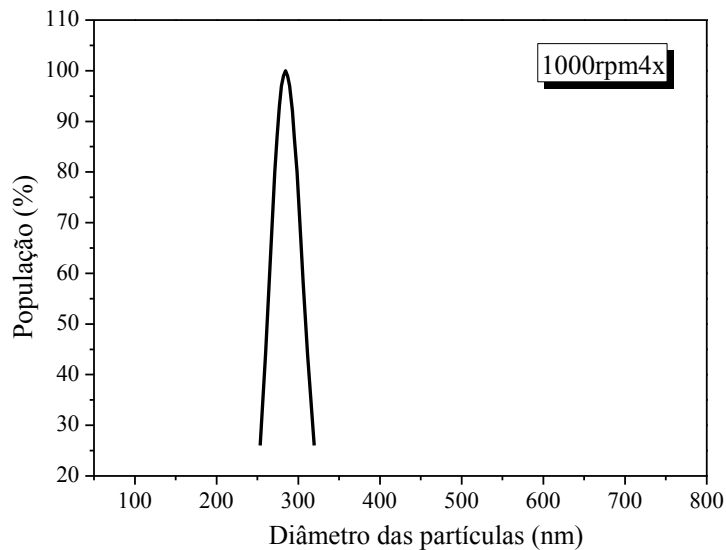
Para as amostras mais diluídas (4x, 8x, 16x e 32x), os resultados mostram que a maior concentração de água em relação às amostras menos diluídas causa uma maior solvatação



desse solvente e conseqüentemente maior estabilização do meio. Assim, com a argila mais dispersa no meio aquoso, obteve-se partículas com tamanhos entre 200 - 400 nm.

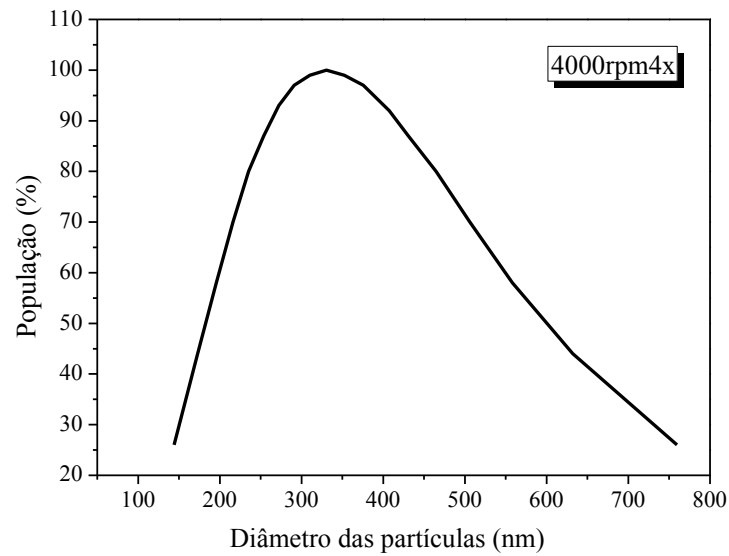
As amostras que apresentaram resultados mais homogêneos foram obtidas com a diluição de 4x nas velocidades de 1000, 4000 e 10000 rpm (Figura 13, Figura 14 e Figura 15). No entanto, em relação a essas amostras, 1000rpm4x, 4000rpm4x e 10000rpm4x, as velocidades de 10000 e 4000 rpm, apresentaram uma distribuição de tamanhos de partículas mais larga, o que contraria o resultado esperado, já que se trata de uma velocidade angular maior e assim era esperado que o tamanho médio das partículas remanescentes no sobrenadante fossem menores do que aquelas depositadas no fundo do tubo.

**Figura 13.** Diâmetro das partículas x População para a amostra 1000rpm4x.



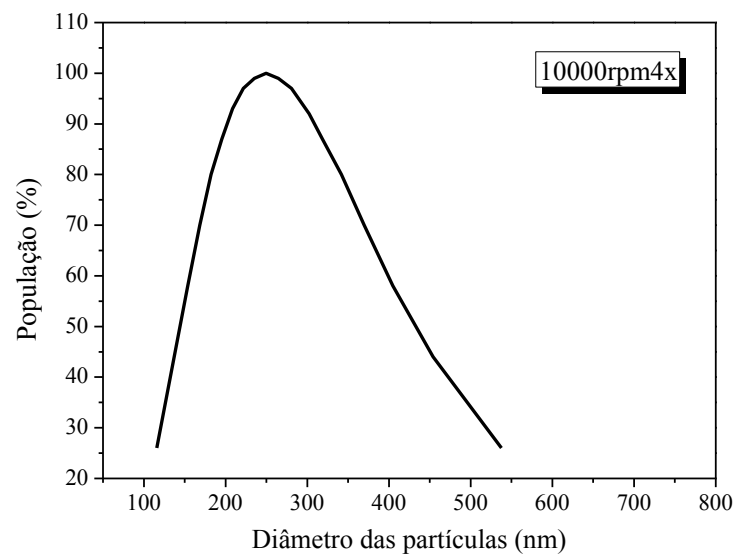
**FONTE:** Elaborada pela autora.

**Figura 14.** Diâmetro das partículas x População para a amostra 4000rpm4x.



**FONTE:** Elaborada pela autora.

**Figura 15.** Diâmetro das partículas x População para a amostra 10000rpm4x.

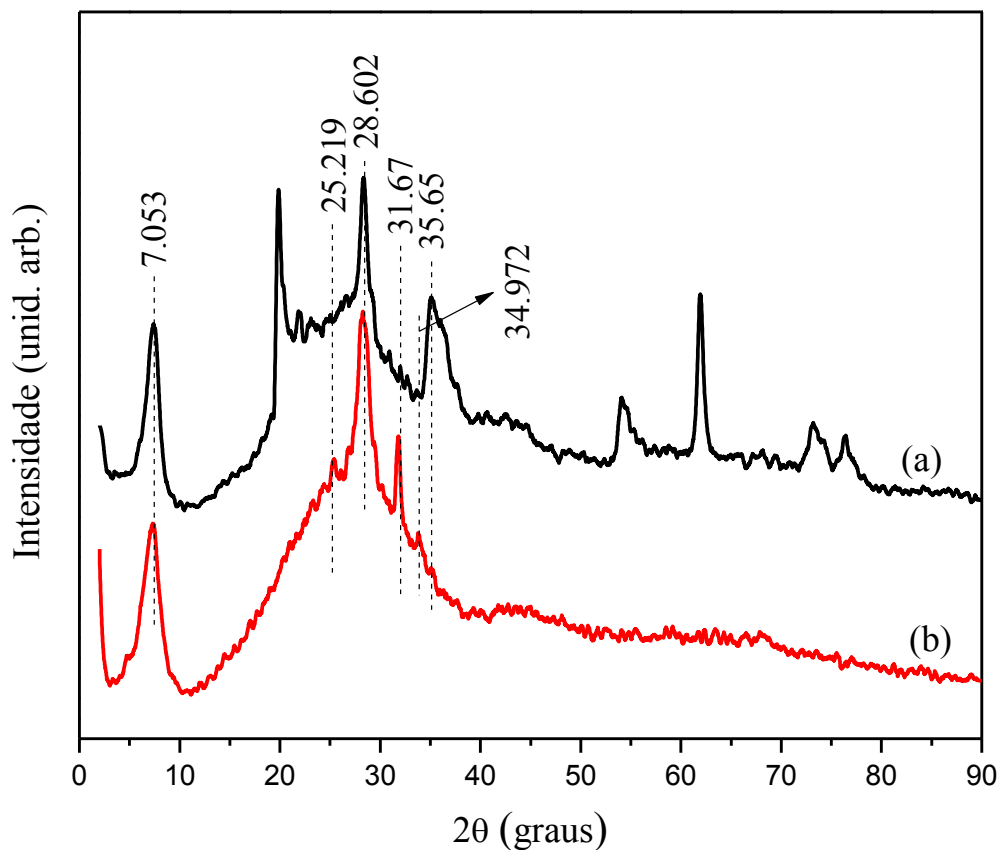


**FONTE:** Elaborada pela autora.

Para o prosseguimento do projeto, a amostra 1000rpm4x com concentração de 10 g.L<sup>-1</sup>, por ter apresentado o melhor resultado, foi utilizada para os experimentos de *grafting* da argila. Portanto, a partir daqui, a amostra MMT-Na<sup>+</sup> se refere à argila tratada nessas condições de concentração e centrifugação.

Com o objetivo de sabermos se a fase de argila presente no sobrenadante resultante da centrifugação era a mesma fase da argila original sem tratamento, a análise de difração de raios X foi feita nas duas amostras. A Figura 16 mostra os difratogramas obtidos da argila sem tratamento (a) e centrifugada (b), assim como a posição  $2\theta$  dos picos das fases atribuídos através do programa Powder Diffraction File (PDF). A argila sem tratamento apresentou vários picos correspondentes ao arquivo PDF número 00-058-2010, que corresponde à fase montmorilonita sódica. Comparando os dois difratogramas, podemos ver que eles apresentam vários picos coincidentes e podemos concluir que a fase presente no sobrenadante continua sendo a original montmorilonita sódica.

**Figura 16.** Difratogramas das amostras de argila montmorilonita: (a) sem tratamento e (b) centrifugada.



**FONTE:** Elaborada pela autora.

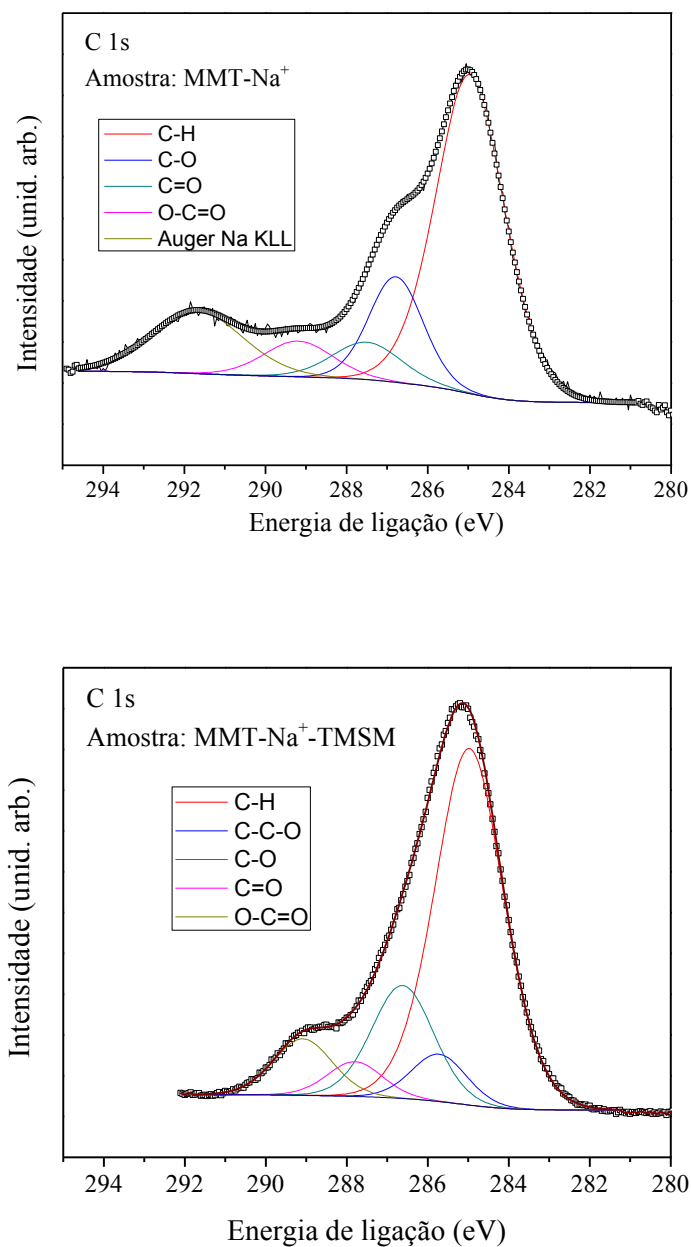
### III.2 Utilização do método *grafting* para a obtenção do material híbrido

Em seguida, a argila foi funcionalizada através do método *grafting* para a posterior obtenção do material híbrido. Esse processo deu origem à amostra MMT-Na<sup>+</sup>-TMSM e essa amostra e a MMT-Na<sup>+</sup> foram caracterizadas com as técnicas de XPS e TG. Os resultados da análise quantitativa de XPS estão listados na Tabela 3 e a Figura 17 mostra os espectros ajustados do carbono C 1s. Pode-se notar que há um grande acréscimo na proporção de carbono na amostra MMT-Na<sup>+</sup>-TMSM, indicando que os grupos de TMSM foram inseridos na argila. Esse acréscimo pode ser visto na Figura 17, que apresenta aumentos significativos na área dos picos provenientes das ligações C-H e C=O, ambas advindas das moléculas de TMSM. Em consequência, com exceção do C, a fração dos elementos da argila foi reduzida. Aqui deve ser acrescentado que no caso da MMT-Na<sup>+</sup>, o carbono presente é devido à contaminação com hidrocarbonetos adsorvidos na superfície da amostra.

**Tabela 3.** Porcentagens atômicas dos elementos presentes nas amostras de argila MMT-Na<sup>+</sup> e argila funcionalizada MMT-Na<sup>+</sup>-TMSM.

Elemento	MMT-Na <sup>+</sup> (%at.)	MMT-Na <sup>+</sup> -TMSM (%at.)
Si	18,9	12,7
Al	8,1	3,1
C	11,3	40,5
O	56,2	40,8
Na	5,0	2,6
Fe	0,5	0,2

**Figura 17.** Espectros deconvoluídos de XPS da argila MMT- $\text{Na}^+$  e da amostra MMT- $\text{Na}^+$ -TMSM, mostrando o crescimento da porcentagem de fase orgânica.

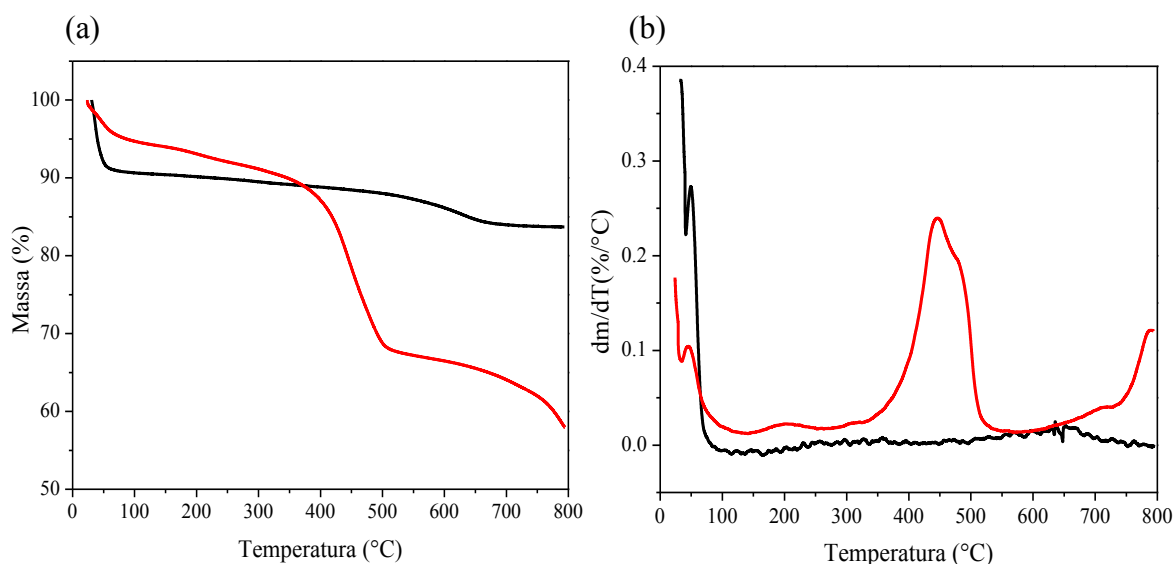


**FONTE:** Elaborada pela autora.

Observa-se também a presença de Fe na MMT- $\text{Na}^+$  e na amostra funcionalizada, que usualmente não se encontra presente em sua estrutura. A origem desse Fe se deve à sua incorporação como cátion de troca na folha octaédrica. Nesse caso o  $\text{Fe}^{2+}$  substitui o  $\text{Al}^{3+}$ , gerando cargas negativas, que são revertidas com a incorporação de cátions de compensação entre as lamelas ( $\text{Na}^+$ ).

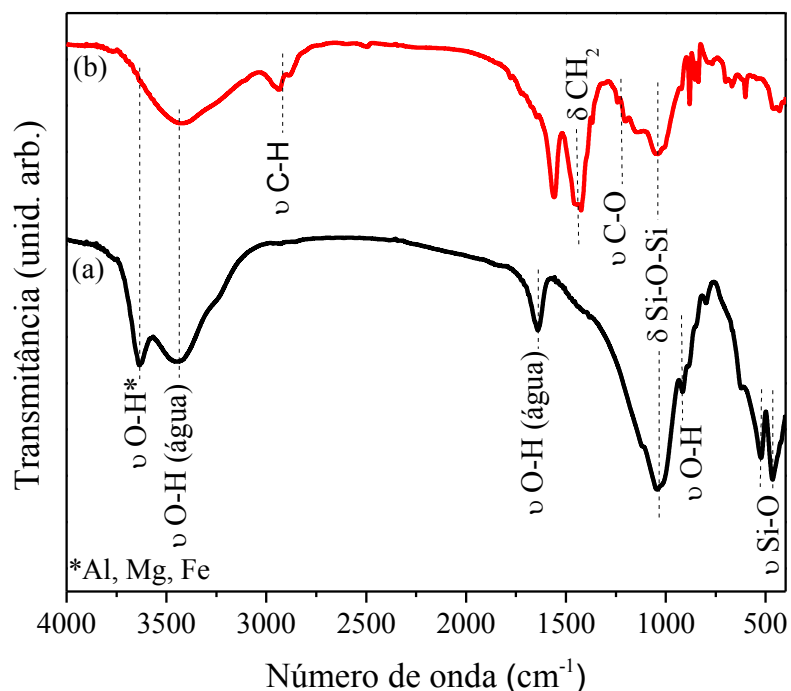
A Figura 18 (a) apresenta as curvas TG e suas derivadas (b) em atmosfera de  $N_2$  da amostra MMT- $Na^+$ -TMSM e também da argila MMT- $Na^+$ . Analisando as derivadas das curvas, ambas as amostras apresentam um pico em torno de 50 °C referente à saída de água presente na argila. Na amostra funcionalizada aparece um pico majoritário em 447 °C, devido à volatilização da fase orgânica TMSM. O ponto de ebulição inicial do TMSM é de 190 °C e é notável que esse valor se desloca para uma temperatura mais alta, indicando a formação de ligação covalente entre as fases. Nota-se ainda uma elevação na derivada da TG em torno de 650 °C para a MMT- $Na^+$  que se deve à desidroxilação de sua estrutura.

**Figura 18.** (a) Curvas TG e (b) suas derivadas da amostra MMT- $Na^+$ -TMSM e da argila MMT- $Na^+$ .



**FONTE:** Elaborada pela autora.

**Figura 19.** Espectros FTIR: (a) argila liofilizada e (b) da amostra obtida depois da funcionalização (MMT-Na<sup>+</sup>-TMSM).



**FONTE:** Elaborada pela autora.

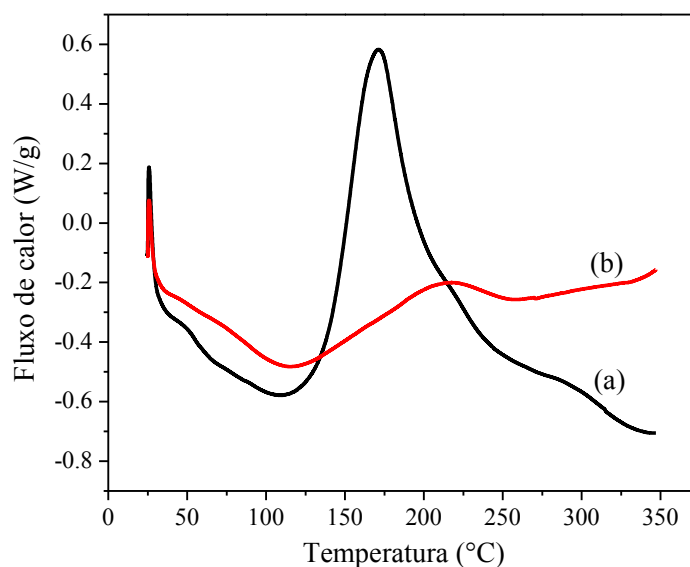
Pelos resultados de XPS e TG pode ser inferido que o composto TMSM está presente no meio e que provavelmente o *grafting* ocorreu. Um modo de mostrar a ligação covalente entre os grupos -OH previamente desprotonados e as moléculas de TMSM é verificar se esses grupos estão ou não presentes depois da funcionalização da argila. Assim, os espectros de FTIR foram coletados e estão apresentados na Figura 19: (a) antes e (b) depois da funcionalização, ou seja, da argila MMT-Na<sup>+</sup> e da amostra MMT-Na<sup>+</sup>-TMSM respectivamente.

Um aspecto notável na análise dos espectros é que as duas bandas características dos grupos hidroxila ligados a átomos de Al, Mg ou Fe, posicionadas em 3634 e 910 cm<sup>-1</sup>, não se encontram presentes depois da funcionalização. Esse fato é um forte indício de que houve a reação na superfície da argila (Figura 9). Além disso, algumas bandas originárias de grupos orgânicos provenientes do TMSM aparecem no espectro da amostra funcionalizada: 3000-2950 cm<sup>-1</sup>, característica da vibração no modo estiramento (*stretching*) de ligações C-H de carbono sp<sup>3</sup>; 1206 cm<sup>-1</sup>, vibração no modo estiramento de ligações C-O, provenientes do grupo éster do TMSM; 1454 cm<sup>-1</sup>, característica da vibração de grupos metileno. Podemos ainda notar bandas características presentes na MMT-Na<sup>+</sup> como as Si-O (526 e 465 cm<sup>-1</sup>) e a

banda larga, característica da vibração -OH da água, em aproximadamente  $3400\text{ cm}^{-1}$ , naturalmente presente na argila.

Outro teste comprobatório da ocorrência do *grafting* baseou-se em dois experimentos: 1. a síntese da argila funcionalizada foi feita como descrito acima, mas não se adicionou base para favorecer a reação de desprotonação dos grupos M-OH; 2. a base foi adicionada, dando origem à amostra já citada MMT- $\text{Na}^+$ -TMSM. Assim, espera-se que quando não há adição de base, o TMSM esteja apenas adsorvido no meio (pois não há meios para a desprotonação dos grupos M-OH) e sua temperatura de degradação seja menor. Já para o caso em que a base é adicionada, espera-se que se forme a ligação covalente uma vez que o objetivo dessa etapa da síntese é desprotonar os grupos M-OH para a formação da ligação com moléculas de TMSM (Figura 9). A Figura 20 mostra a comparação dos DSC das amostras obtidas por essas duas rotas. Como esperado, quando há adição de base no meio (amostra MMT- $\text{Na}^+$ -TMSM), a temperatura de perda do TMSM é superior à da amostra a qual não se adicionou base (Argila + TMSM), indicando que a rota de síntese leva a um material onde o TMSM se encontra covalentemente ligado à superfície da argila. Para a amostra Argila + TMSM, o evento que representa a degradação das moléculas de TMSM aparece como um pico majoritário em  $170\text{ }^\circ\text{C}$  ao passo que para a amostra MMT- $\text{Na}^+$ -TMSM aparece apenas uma pequena elevação em  $225\text{ }^\circ\text{C}$  e o evento que representa a saída do TMSM nessa amostra foi visto na derivada da TG e aparece em  $447\text{ }^\circ\text{C}$ , uma temperatura um tanto superior.

**Figura 20.** DSC das amostras: (a) sem adição de base para a reação de desprotonação (Argila + TMSM) e (b) com a adição de base (MMT- $\text{Na}^+$ -TMSM).

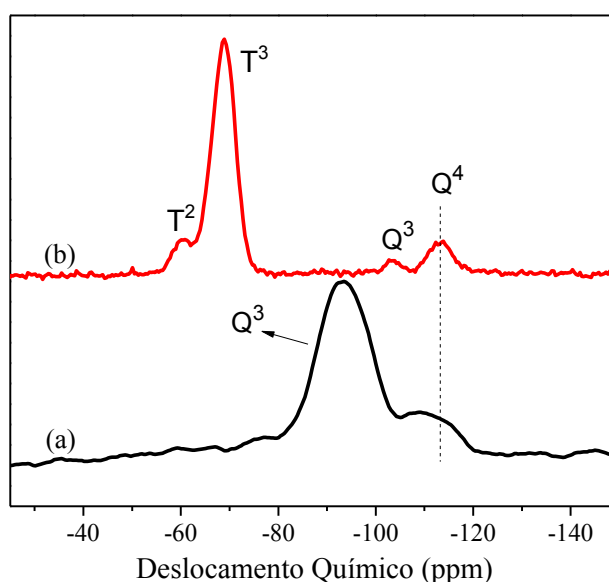


**FONTE:** Elaborada pela autora.



A Figura 21 compara os espectros de RMN CP/MAS de  $^{29}\text{Si}$  da argila antes e depois da funcionalização. O espectro da MMT- $\text{Na}^+$  (Figura 21 (a)), apresenta duas ressonâncias relacionadas ao ambiente químico do Si: em -95 ppm atribuído a espécies  $\text{Q}^3$  [ $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$ ] e em -110 ppm que representa as espécies  $\text{Q}^4$  [ $\text{Si}(\text{OSi})_4$ ], e para a argila funcionalizada (Figura 21 (b)), esses dois picos permanecem, mas mudam sua posição para deslocamentos químicos mais negativos. A maior quantidade de grupos  $\text{Q}^4$  em relação a grupos  $\text{Q}^3$  depois da reação de funcionalização é um indicativo de que a reação foi bem sucedida uma vez que os grupos  $\text{Q}^4$  representam a reação do grupo silanol da superfície da argila com a molécula de TMSM. Isso se deve ao fato de que nas espécies  $\text{Q}^4$ , a ligação O-H foi substituída por uma ligação O-Si, exatamente como o esperado para a reação *grafting* (Figura 9). Depois do *grafting*, dois picos aparecem no espectro: um em -59,8 ppm, que representa as espécies  $\text{T}^2$  [ $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OR}')\text{R}_1$ ] e outro em -68,0 ppm que corresponde a espécies  $\text{T}^3$  [ $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{R}_1$ ]. Essas espécies T e Q estão estruturalmente representadas na Figura 22. O número sobrescrito nessas espécies denota o número de oxigênios ligados (-OSi) cercado o silício central [33]. O aparecimento de espécies T, advindas do TMSM, é um forte indicio da funcionalização da superfície da argila.

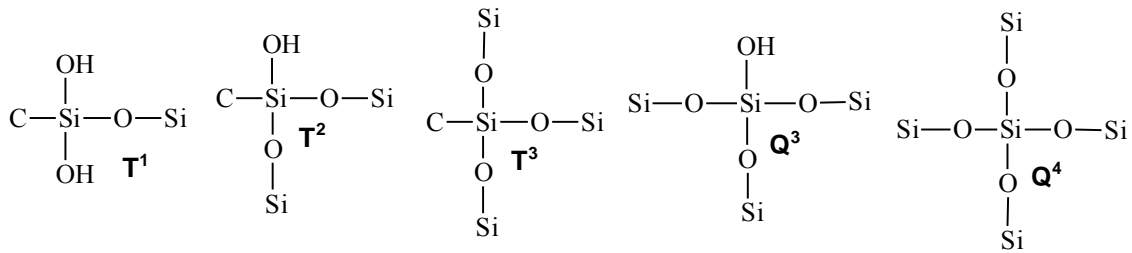
**Figura 21.** RMN CP/MAS de  $^{29}\text{Si}$ : (a) MMT- $\text{Na}^+$  e (b) argila funcionalizada MMT- $\text{Na}^+$ -TMSM.



**FONTE:** Elaborada pela autora.

A próxima etapa do trabalho envolveu a adição de PMMA à argila funcionalizada para a formação do nanocompósito, assim como a variação da concentração de argila no meio.

**Figura 22.** Representação das espécies T e Q que aparecem nos espectros de RMN.



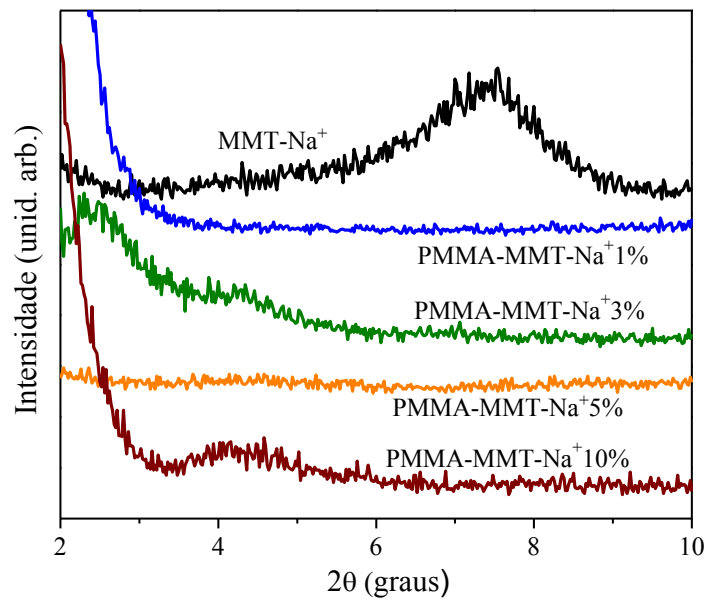
**FONTE:** Adaptado de [31].

### III.3 Inserção de PMMA entre as lamelas da argila MMT-Na<sup>+</sup> funcionalizada

Depois da funcionalização da superfície da argila com TMSM, foi adicionado o PMMA juntamente com o BPO, agindo como agente iniciador do rompimento dos grupos acrílicos de TMSM (quebra das ligações vinílicas), resultando na incorporação do PMMA à matriz. Assim, quatro diferentes concentrações de argila em relação ao PMMA foram utilizadas: 1, 3, 5 e 10% e as amostras foram nomeadas PMMA-MMT-Na<sup>+</sup>1%, PMMA-MMT-Na<sup>+</sup>3%, PMMA-MMT-Na<sup>+</sup>5% e PMMA-MMT-Na<sup>+</sup>10% respectivamente.

A Figura 23 mostra os resultados de DRX para esses quatro nanocompósitos e também da argila MMT-Na<sup>+</sup>. A Tabela 4 apresenta a intensidade relativa dos picos, sua posição 2θ e a distância interplanar calculada ( $d_{(001)}$ ) para essas amostras.

**Figura 23.** Difratomogramas da argila MMT- $\text{Na}^+$  e dos nanocompósitos com diferentes concentrações de argila.



**FONTE:** Elaborada pela autora.

**Tabela 4.** Valores dos parâmetros obtidos nos difratogramas de raios X para a argila MMT- $\text{Na}^+$  e os nanocompósitos.

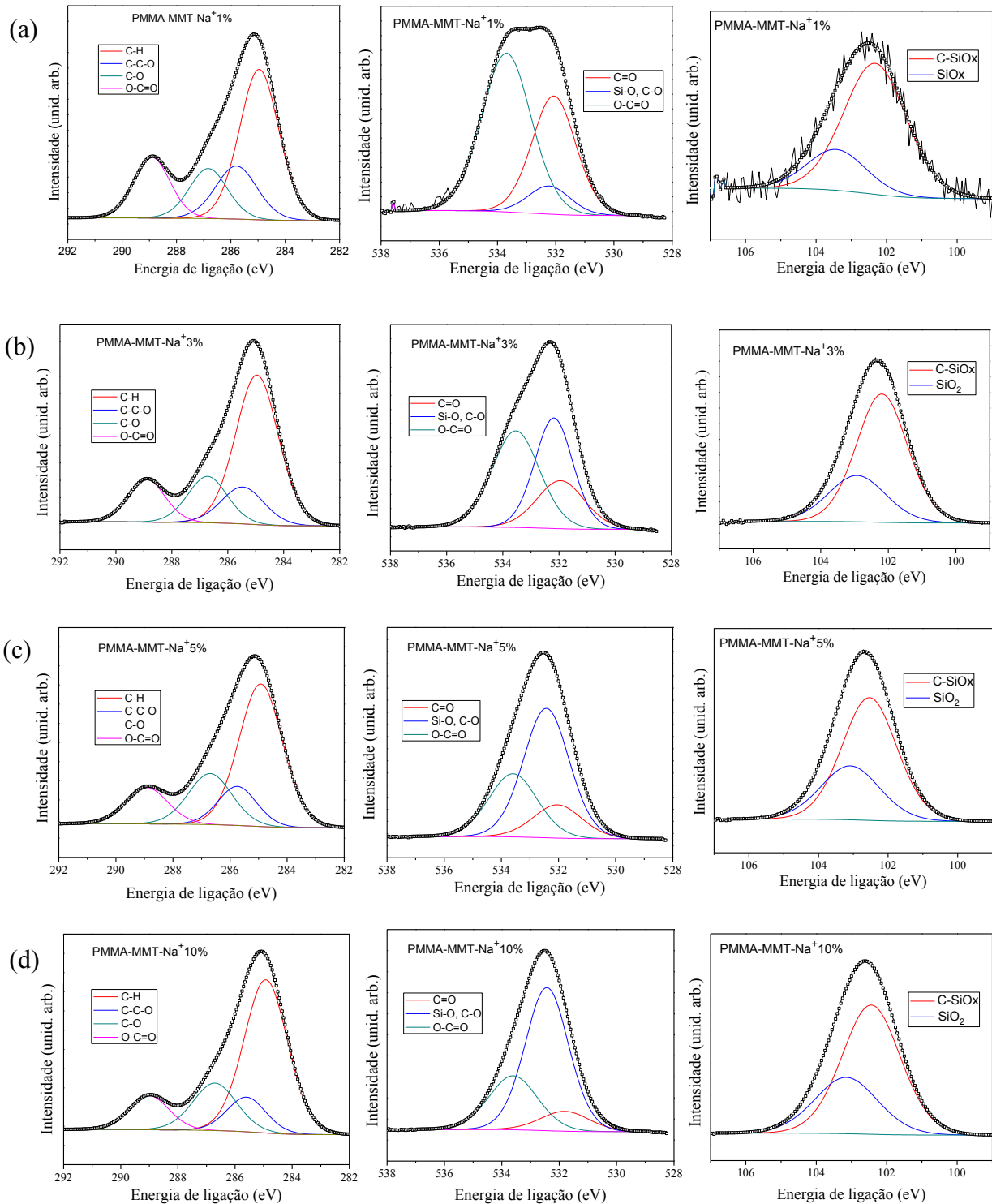
Amostra	Intensidade relativa (unid. arb.)	$2\theta$ (graus)	$d_{(001)}$ (Å)
MMT- $\text{Na}^+$	126,88	7,40	11,93
PMMA-MMT- $\text{Na}^+$ 1%	-	-	-
PMMA-MMT- $\text{Na}^+$ 3%	55,42	4,21	20,96
PMMA-MMT- $\text{Na}^+$ 5%	-	-	-
PMMA-MMT- $\text{Na}^+$ 10%	57,63	4,26	20,72

Os nanocompósitos PMMA-MMT-Na<sup>+</sup>3% e PMMA-MMT-Na<sup>+</sup>10% apresentaram picos de difração largos referentes às distâncias interplanares de 20,96 e 20,72 Å respectivamente, mostrando um aumento significativo da distância interlamelar. Isso é um indicativo de que o polímero se alojou no espaço interlamelar da argila com consequente aumento de sua distância basal (que era de 11,93Å), ou seja, ao menos uma parte da argila encontra-se na forma intercalada.

Nota-se que as amostras PMMA-MMT-Na<sup>+</sup>1% e PMMA-MMT-Na<sup>+</sup>5% não apresentam picos relativos às distâncias interplanares das lamelas de argila. Para o caso da amostra PMMA-MMT-Na<sup>+</sup>1% isso significa que ou a concentração de argila utilizada foi muito baixa em relação à de PMMA de modo que não foi possível detectar os picos de difração ou a argila se esfoliou na matriz polimérica e assim sendo, as lamelas não apresentam mais uma estrutura organizada que permite que os picos de difração sejam observados. Pela baixa concentração de argila utilizada para o preparo dessa amostra, a primeira hipótese parece ser a mais coerente. Para a amostra PMMA-MMT-Na<sup>+</sup>5%, observa-se apenas uma pequena elevação acima de  $2\theta = 4^\circ$ . Entretanto com a técnica de SAXS foi possível detectar esse sinal em torno de 20 Å, como será discutido posteriormente (Figura 25, página 55).

A Figura 24 e a Tabela 5 agrupam os dados quantitativos obtidos para a composição das camadas superficiais das amostras por espectroscopia de fotoelétrons (XPS), considerando a radiação X emitida pelos elementos oxigênio, carbono e silício. Estes resultados mostram que com o aumento da concentração de argila nos respectivos nanocompósitos, a porcentagem de carbono diminui enquanto a porcentagem do silício aumenta, um resultado coerente uma vez que aumentando a concentração de argila aumenta-se justamente a concentração desse elemento nas amostras e diminui-se a concentração do polímero. Por outro lado, a concentração de oxigênio permanece mais ou menos constante comparando-se os nanocompósitos com a argila. Observando mais detalhadamente os dados apresentados na Tabela 5, pode-se ver que as concentrações de Na, Al e Fe permanecem abaixo do limite de detecção (0,5 % at.) para os nanocompósitos. Considerando a baixa profundidade de detecção de XPS (<5 nm), a concentração do Al abaixo do valor esperado (um terço da concentração de Si na argila) pode ser entendida pela forte atenuação do sinal da argila devido à presença de PMMA e da camada de funcionalização (TMSM).

**Figura 24.** Espectros de XPS para as amostras a) PMMA-MMT- $\text{Na}^+$ 1% b) PMMA-MMT- $\text{Na}^+$ 3%; c) PMMA-MMT- $\text{Na}^+$ 5% e d) PMMA-MMT- $\text{Na}^+$ 10%. A primeira coluna se refere ao C 1s, a segunda ao O 1s e a terceira ao Si 2p.



**FONTE:** Elaborada pela autora.

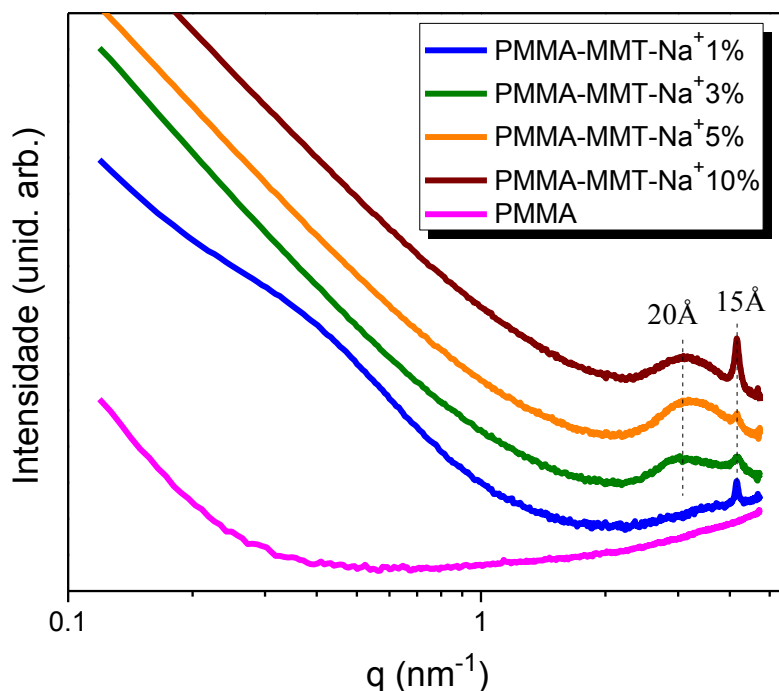
**Tabela 5.** Porcentagem atômica dos elementos presentes na argila MMT-Na<sup>+</sup> e nos nanocompósitos.

Elemento	Argila	PMMA-	PMMA-	PMMA-	PMMA-
	MMT-Na <sup>+</sup>	MMT-Na <sup>+</sup> 1%	MMT-Na <sup>+</sup> 3%	MMT-Na <sup>+</sup> 5%	MMT-Na <sup>+</sup> 10%
	% at				
<b>O</b>	56,2	30,3	28,9	32,1	32,1
<b>C</b>	11,3	69,2	64,4	58,5	54,9
<b>Si</b>	18,9	0,5	5,4	8,7	11,4
<b>Na</b>	5,0	-	1,3	0,8	1,6
<b>Al</b>	8,1	<0,5*	<0,5*	<0,5*	<0,5*
<b>Fe</b>	0,5	<0,05*	<0,05*	<0,05*	<0,05*

\* limite de detecção

Os espectros do carbono C 1s da fase orgânica do material mostram principalmente os quatro ambientes químicos do PMMA. Com o aumento do teor de argila, e na mesma proporção de TMSM, a proporção dos componentes (ambientes químicos) do PMMA muda para características do TMSM com maior fração de grupos C-H e C-O. Nos espectros O 1s pode-se observar o aumento do oxigênio ligado aos grupos Si-O em relação ao oxigênio nos grupos orgânicos de éster do PMMA e TMSM. Os espectros de Si 2p mostram que a maior parte do Si pertence aos grupos de TMSM e que a proporção entre as fases de sílica da argila (SiO<sub>x</sub> em 103,0 eV) e do TMSM (C-SiO<sub>x</sub> em 102,2 eV) permanece quase constante, confirmando que o TMSM acompanha o aumento da concentração da fase inorgânica.

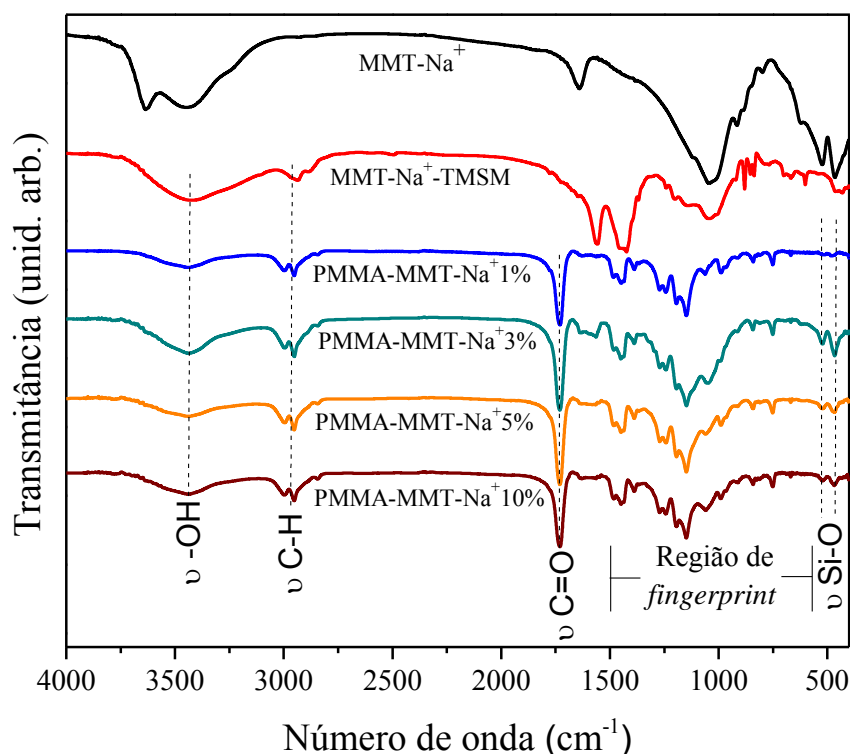
**Figura 25.** Perfil de intensidades de espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS) para os nanocompósitos com o aumento da fase de argila e para o PMMA.



**FONTE:** Elaborada pela autora.

Os dados de SAXS estão apresentados na Figura 25. Pode-se observar que o polímero aqui estudado, o PMMA, não apresenta sinal de espalhamento, pois se trata de uma fase amorfa, homogênea, sem grandes diferenças de densidade eletrônica, advinda de uma polimerização radicalar que acontece de maneira randômica, fato já bem estabelecido na literatura [29]. Entretanto, quando há a incorporação da argila no meio, aparecem picos relativos à difração das lamelas de MMT- $\text{Na}^+$ , como pode-se verificar para todos os nanocompósitos. A presença do pico de difração alargado em torno de 20 Å, já observado por DRX nas amostras com concentração de argila maior ou igual a 3%, indica que uma porção da matriz polimérica foi intercalada entre as lamelas de argila, aumentando sua distância basal de 11,9 Å (Figura 23, Tabela 4) para 20 Å. O pico que aparece em uma distância correspondente a 15 Å tem uma característica “cristalina”, incomum para essa argila, que apresenta picos de difração mais largos. Esse fato pode estar ligado à formação de uma estrutura com um caráter ordenado no nanocompósito, fato que não foi visto ainda na literatura. Se houve a ocorrência dessa estrutura, certamente o polímero induziu um arranjo organizado na estrutura da argila e o polímero apresenta, assim, dois arranjos nos nanocompósitos: o intercalado e o de característica cristalina.

**Figura 26.** Espectros FTIR da MMT- $\text{Na}^+$ , da argila funcionalizada e dos nanocompósitos com diferentes concentrações de argila.



**FONTE:** Elaborada pela autora.

A Figura 26 mostra os espectros FTIR da argila MMT- $\text{Na}^+$ , da argila funcionalizada e dos nanocompósitos. As diferenças entre as bandas da argila e as da funcionalizada (MMT- $\text{Na}^+$ -TMSM) já foram anteriormente discutidas e estão incluídas na figura com o propósito de comparação com os híbridos nanocompósitos, os quais apresentam bandas semelhantes para todas as concentrações de argila testadas. As bandas características dos grupos hidroxila ( $3634$  e  $910\text{ cm}^{-1}$ ) ligados a átomos de Al, Mg ou Fe, também não se encontram presentes nos nanocompósitos assim como já não foram observadas após a funcionalização (amostra MMT- $\text{Na}^+$ -TMSM). A banda larga em  $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ , proveniente do estiramento  $-\text{OH}$  da água presente na argila, permanece e as bandas em  $3000\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ , características de estiramentos C-H de carbonos  $\text{sp}^3$ , introduzidos pela matriz polimérica, são observados para todos os nanocompósitos. Outra banda que aparece nos espectros dos nanocompósitos é a da carbonila dos grupos ésteres presentes no PMMA em  $1735\text{ cm}^{-1}$ , indicando a presença da matriz polimérica nesses materiais. A região entre  $1500$  e  $500\text{ cm}^{-1}$  (*fingerprint*) é marcada pela presença de várias bandas advindas dos grupos orgânicos. As bandas provenientes da argila (ligações Si-O em  $526$  e  $465\text{ cm}^{-1}$ ) diminuem de intensidade, mas são conservadas para os



nanocompósitos; estas bandas são muito fracas para a amostra PMMA-MMT-Na<sup>+</sup>1%, devido à baixa concentração de argila. As principais vibrações características de alcenos (C-H de carbono sp<sup>2</sup> em 3095-3010 cm<sup>-1</sup> e C=C em 1660-1600 cm<sup>-1</sup>) não aparecem nos nanocompósitos, indicando um alto grau de polimerização, já que essa acontece de forma radicalar justamente com a quebra das duplas ligações entre dois carbonos.

A estabilidade térmica do PMMA e dos respectivos nanocompósitos foi estudada por TG nas atmosferas de N<sub>2</sub> (Figura 27) e ar sintético (Figura 28). Tanto as curvas de perda de massa (TG) quanto suas derivadas são mostradas nessas figuras. A inspeção visual das curvas TG indica que em ambas as atmosferas os nanocompósitos apresentam maior estabilidade em relação ao polímero e essa estabilidade é diretamente proporcional ao aumento da quantidade de argila nas amostras.

Em ambas as atmosferas o polímero apresenta três eventos de decomposição, como indicado pelas setas. A DTG apresentada na Figura 27 mostra que em atmosfera de N<sub>2</sub> o primeiro evento de decomposição ocorre em 190 °C e corresponde à despolimerização iniciada pelos segmentos tipo cabeça-cauda; o segundo evento ocorre na temperatura de 290 °C e está relacionado com a despolimerização iniciada nas terminações insaturadas e por fim, o terceiro evento ocorre em 390 °C e está relacionado com a despolimerização randômica do PMMA. Pode-se notar ainda que nesse caso a supressão da primeira etapa de degradação é proporcional à quantidade de argila presente na matriz polimérica: para as amostras que contém maior quantidade de argila (5 e 10%), a primeira etapa de degradação praticamente inexistente.

Já sob atmosfera de ar (Figura 28), a derivada mostra também a existência dos três eventos de degradação característicos do PMMA localizados em 170, 260 e 360 °C. Já os nanocompósitos apresentam apenas uma etapa de decomposição em 340°C correspondente à despolimerização randômica do polímero. Esse comportamento indica que a inserção da argila na matriz polimérica suprime de maneira muito eficaz a primeira e a segunda etapa de decomposição do PMMA nessa atmosfera.

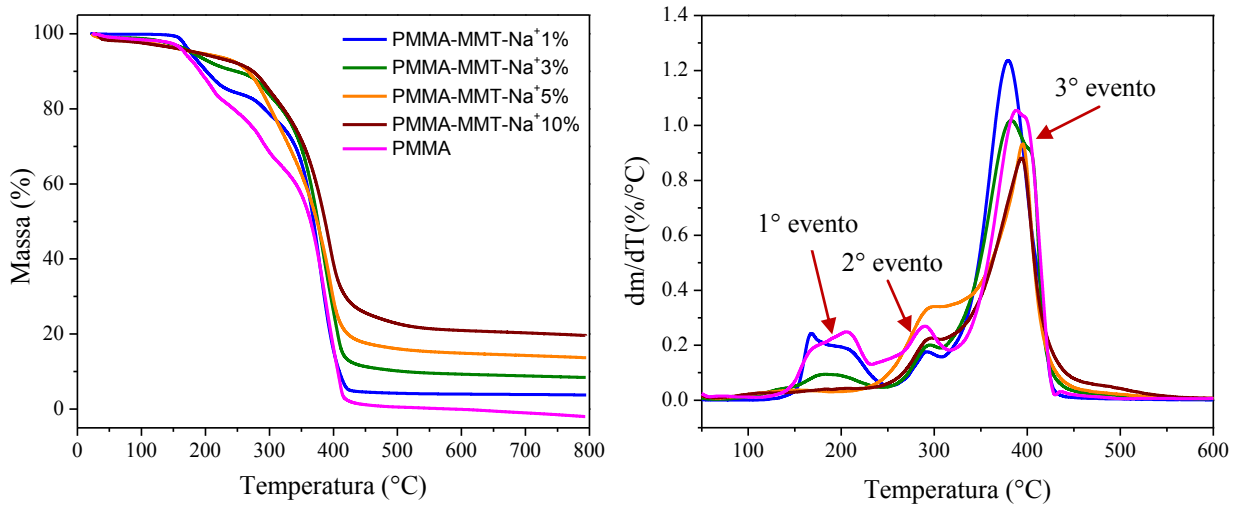
A Tabela 6 apresenta dados referentes aos principais eventos da decomposição do polímero e dos nanocompósitos nas atmosferas estudadas: as temperaturas de onset, T<sub>0,1</sub>, correspondente a temperatura na qual ocorre a perda de 10% da massa inicial e T<sub>0,5</sub>, é a temperatura na qual ocorre perda de 50% da massa inicial. São apresentadas ainda as diferenças de temperatura de onset T<sub>0,1</sub> e T<sub>0,5</sub> entre os nanocompósitos e o PMMA: ΔT<sub>0,1</sub> e ΔT<sub>0,5</sub>. A análise dessa diferença indica o deslocamento da temperatura na qual as perdas de

massa ocorrem. Essa tabela apresenta também os resíduos obtidos após a decomposição térmica das amostras. Analisando os valores dessa tabela notamos que em atmosfera de  $N_2$ , os valores de  $\Delta T_{0,1}$  apresentam uma diferença expressiva para os nanocompósitos em relação ao PMMA: 11, 60, 77 e 85 °C para as amostras PMMA-MMT- $Na^+1\%$ , PMMA-MMT- $Na^+3\%$ , PMMA-MMT- $Na^+5\%$  e PMMA-MMT- $Na^+10\%$  respectivamente. Já para os valores de  $\Delta T_{0,5}$ , essa diferença é menos pronunciada: 5, 12, 11 e 23°C.

Sob atmosfera de ar há uma diferença ainda mais significativa no deslocamento das temperaturas nos eventos de degradação dos nanocompósitos em relação ao polímero: os valores de  $\Delta T_{0,1}$  são de 75, 77, 82 e 82 para as amostras PMMA-MMT- $Na^+1\%$ , PMMA-MMT- $Na^+3\%$ , PMMA-MMT- $Na^+5\%$  e PMMA-MMT- $Na^+10\%$  respectivamente e os valores de  $\Delta T_{0,5}$  também apresentam uma diferença pronunciada: 68, 72, 71 e 79°C para as respectivas amostras.

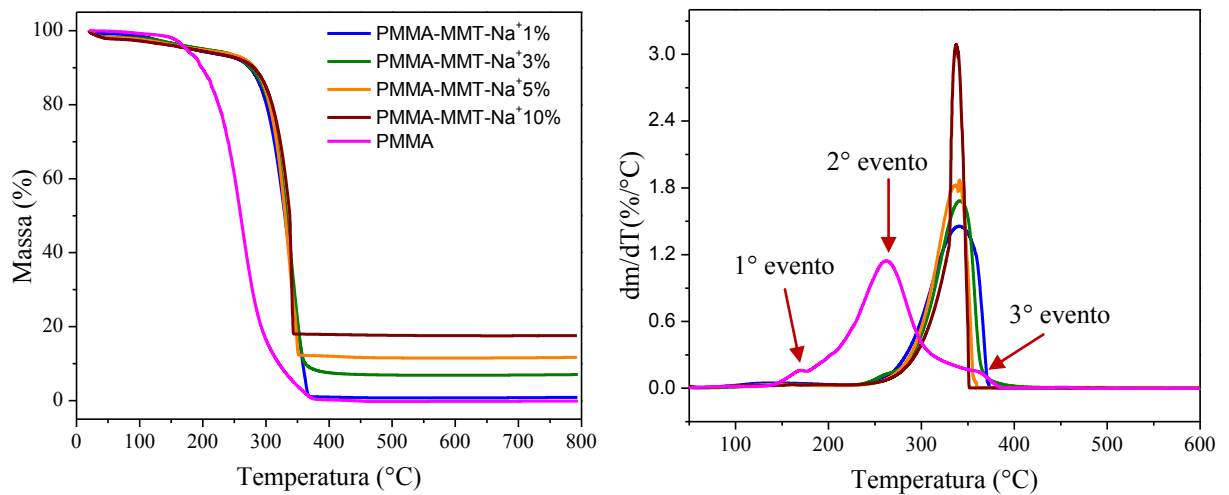
Os resíduos apresentam porcentagens maiores conforme o aumento da fase argila nas amostras, correspondentes à sílica restante em altas temperaturas (acima de 500 °C). Porém, esses valores são maiores do que o esperado, que seria a porcentagem de argila utilizada. Essa é uma confirmação de que a argila não age apenas como uma barreira de difusão dos gases formados durante a decomposição do polímero, mas também reagem com os produtos da decomposição polimérica levando à formação de novos produtos, como por exemplo, espécies carbonáceas que se degradam em altas temperaturas. Outra possibilidade é a formação de espécies tipo siloxano, que são termicamente estáveis.

**Figura 27.** Curvas termogravimétricas e suas derivadas para os materiais híbridos e polímero puro. A análise foi feita em atmosfera de  $N_2$ . A legenda que aparece nas curvas termogravimétricas é representativa das derivadas também.



**FONTE:** Elaborada pela autora.

**Figura 28.** Curvas termogravimétricas e suas derivadas para os materiais híbridos e polímero puro em atmosfera de ar. A legenda que aparece nas curvas termogravimétricas é representativa das derivadas também.



**FONTE:** Elaborada pela autora.

**Tabela 6.** Comportamento térmico dos híbridos comparado com o polímero PMMA.

Amostra		T <sub>0,1</sub> (°C)	T <sub>0,5</sub> (°C)	ΔT <sub>0,1</sub> (°C)	ΔT <sub>0,5</sub> (°C)	Resíduo (%)
PMMA	Atmosfera de N <sub>2</sub>	190	364	-	-	-
PMMA-MMT-Na <sup>+</sup> 1%		201	369	11	5	3,8
PMMA-MMT-Na <sup>+</sup> 3%		250	376	60	12	8,4
PMMA-MMT-Na <sup>+</sup> 5%		267	375	77	11	13,6
PMMA-MMT-Na <sup>+</sup> 10%		275	387	85	23	19,9
PMMA	Atmosfera de ar	196	260	-	-	-
PMMA-MMT-Na <sup>+</sup> 1%		271	328	75	68	0,7
PMMA-MMT-Na <sup>+</sup> 3%		273	332	77	72	6,8
PMMA-MMT-Na <sup>+</sup> 5%		278	331	82	71	11,7
PMMA-MMT-Na <sup>+</sup> 10%		278	339	82	79	17,5

T<sub>0,1</sub> é a temperatura na qual ocorre a perda de 10% da massa inicial (temperatura de onset). T<sub>0,5</sub> é a temperatura na qual ocorre a perda de 50% da massa inicial. ΔT<sub>0,1</sub> é a diferença entre as temperaturas de onset do nanocompósito e do polímero. ΔT<sub>0,5</sub> é a diferença entre as temperaturas de perda de 50% da massa inicial do nanocompósito e do polímero.

**Tabela 7.** Área dos picos para cada etapa de decomposição do polímero e dos nanocompósitos, para a análise feita em atmosfera de N<sub>2</sub>.

Amostra	1° evento (%)	2° evento (%)	3° evento (%)
PMMA	18,47	16,25	65,28
PMMA-MMT-Na <sup>+</sup> 1%	16,67	7,37	75,96
PMMA-MMT-Na <sup>+</sup> 3%	9,85	8,74	81,41
PMMA-MMT-Na <sup>+</sup> 5%	4,79	21,70	73,51
PMMA-MMT-Na <sup>+</sup> 10%	6,58	13,30	80,12

Para uma análise mais aprofundada do aumento da estabilidade térmica dos nanocompósitos, os valores das áreas sob cada pico nas curvas derivadas foram obtidos através da integração de cada evento no gráfico DTG (Tabela 7) para a análise realizada sob atmosfera de N<sub>2</sub>. Assumiu-se que a soma dos três eventos representa 100% e consequentemente, foi atribuída uma porcentagem para cada evento. Considerando a primeira etapa de decomposição, é nítido que com o aumento da concentração de argila a área sob a curva diminui em relação ao PMMA, chegando a 4,79% para a amostra PMMA-MMT-Na<sup>+</sup>5% e apresentando um leve aumento (6,58%) para a amostra com maior teor de argila, 10%. Esse comportamento mostra o papel da argila na supressão da primeira etapa de

degradação do PMMA, atuando, conseqüentemente, como uma barreira de difusão efetiva e como isolante térmico protegendo a massa polimérica da decomposição: as lamelas atuam como um obstáculo impedindo a difusão do oxigênio para o interior, e ao mesmo tempo evitando o escape de gases para o exterior da massa polimérica. O efeito da adição de argila na segunda etapa de decomposição é semelhante, isto é, os valores da área também diminuem em relação ao polímero, exceto justamente para a amostra PMMA-MMT- $\text{Na}^+$ 5%, que apresentou um aumento na área do pico. A alteração nos valores das áreas dos picos avaliadas para a terceira etapa de decomposição é menos significativa; esse valor aumenta para as amostras com menor teor de argila (75,96% para a amostra de 1% e 81,41% para a de 3%) e diminui ligeiramente para as amostras com maior concentração de argila (73,51% para a de 5% e 80,12% para a de 10%).

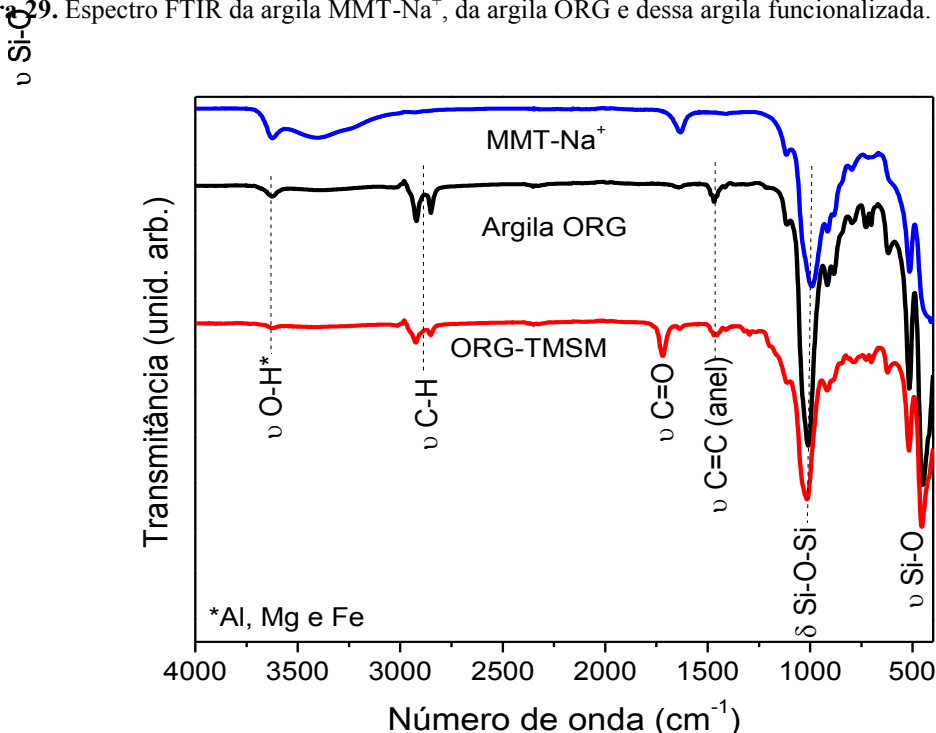
#### **III.4 Utilização do método *grafting* para a obtenção do material híbrido utilizando a argila modificada ORG**

Além da argila MMT- $\text{Na}^+$ , a argila modificada com um sal quaternário de amônio Cloisite<sup>®</sup> 10A (ORG) foi utilizada para obtenção de nanocompósitos através do método *grafting*.

A Figura 29 mostra o FTIR da argila ORG e da amostra ORG-TMSM. A argila MMT- $\text{Na}^+$  foi incluída no espectro para comparação. Três bandas comuns em todos os espectros são as provenientes da argila: as ligações Si-O (em 526 e 465  $\text{cm}^{-1}$ ) e Si-O-Si (em 1050  $\text{cm}^{-1}$ ). A banda que aparece em 1465  $\text{cm}^{-1}$  para a argila ORG e ORG-TMSM é atribuída ao estiramento C=C do anel aromático presente no cátion que preenche o espaço interlamelar dessa argila; logo, o cátion permanece na argila depois da reação de funcionalização. Outra banda proveniente desse cátion é aquela localizada em 1198  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao estiramento C-N. Em 1720  $\text{cm}^{-1}$  nota-se uma banda para a amostra ORG-TMSM que é atribuída à carbonila presente no grupo metacrilato devido à inserção das moléculas de TMSM na matriz lamelar. A banda larga em  $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ , proveniente do estiramento -OH da água presente na argila MMT- $\text{Na}^+$ , não se encontra presente na argila modificada indicando ausência de água nessa argila, tampouco na ORG-TMSM. A banda atribuída aos grupos hidroxila em 3634  $\text{cm}^{-1}$  ligados a átomos de Al, Mg, ou Fe, está presente na ORG e na amostra funcionalizada, mas nota-se que há uma diminuição expressiva em sua intensidade para a amostra ORG-TMSM,

indicando que a reação entre a base e os grupos –OH (Figura 12), e posteriormente com o TMSM, aconteceram, ou seja, a superfície da argila foi funcionalizada. As bandas em 3000-2950  $\text{cm}^{-1}$ , características de estiramentos C-H de carbonos  $\text{sp}^3$  são advindas do cátion orgânico interlamelar e também do TMSM e aparecem em ambas as amostras (ORG e ORG-TMSM).

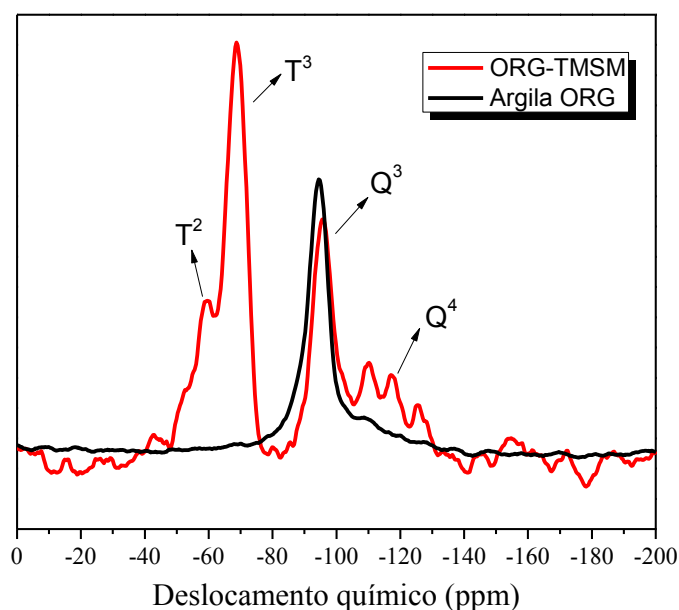
**Figura 29.** Espectro FTIR da argila MMT- $\text{Na}^+$ , da argila ORG e dessa argila funcionalizada.



**FONTE:** Elaborada pela autora.

A Figura 30 mostra o espectro RMN CP/MAS de  $^{29}\text{Si}$  da argila ORG e dessa argila funcionalizada (ORG-TMSM). Essas duas amostras apresentam dois importantes picos relacionados ao ambiente químico do Si: em -98 ppm atribuído a espécies  $\text{Q}^3$  e em -110 ppm que representa as espécies  $\text{Q}^4$  (Figura 22). Para a argila funcionalizada, a proporção entre espécies  $\text{Q}^4$  e  $\text{Q}^3$  aumenta em relação à argila, indicando que houve reação nos grupos silanóis da argila. Além disso, depois da reação *grafting*, dois picos aparecem no espectro: um em -59,8 ppm, que representa as espécies  $\text{T}^2$  e outro em -68 ppm que corresponde a espécies  $\text{T}^3$ . A presença de espécies T, advindas do TMSM, também é um forte indicio da funcionalização da superfície da argila.

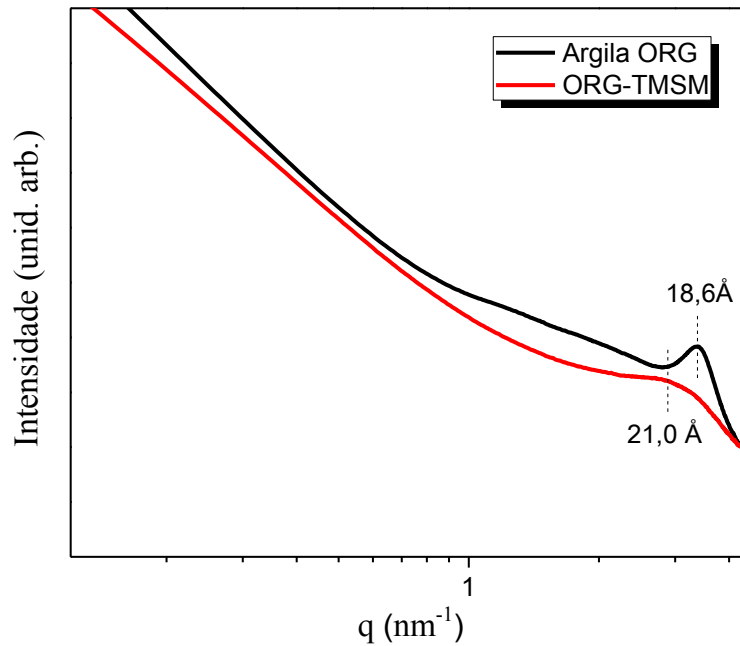
**Figura 30.** RMN CP/MAS de  $^{29}\text{Si}$  da argila ORG e da amostra funcionalizada.



**FONTE:** Elaborada pela autora.

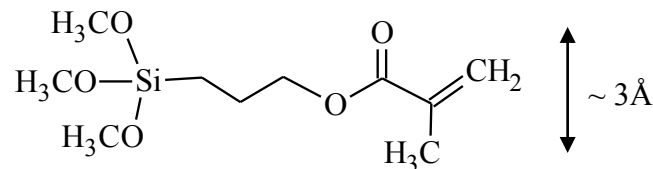
A Figura 31 apresenta as curvas de SAXS da argila ORG e da amostra ORG-TMSM. O pico de difração da argila aparece em 18,6 Å, valor muito próximo do fornecido pelo fabricante, que é de 19,2 Å. Para a argila funcionalizada esse pico se desloca para um valor menor de  $q^{-1}$ , o que corresponde a um aumento no espaço interlamelar, e portanto a alteração da distância basal para 21,0 Å. Esse resultado é um indicativo de que algumas moléculas de TMSM estão intercaladas entre as lamelas da argila, assumindo uma configuração espacial na qual elas se encontram estendidas, na posição horizontal em relação às lamelas, como indica esquematicamente a Figura 32.

**Figura 31.** SAXS da argila ORG antes e depois da funcionalização.



**FONTE:** Elaborada pela autora.

**Figura 32.** Tamanho aproximado da molécula de TMSM na forma estendida.



**FONTE:** Elaborada pela autora.

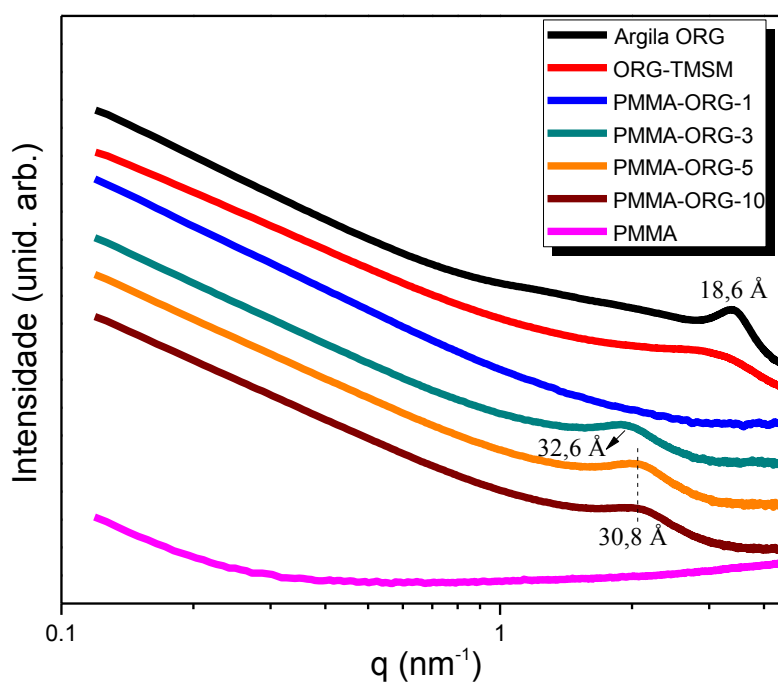
Esse resultado mostra que a argila foi intercalada, induzindo um pequeno aumento em sua distância basal. Os grupos hidroxila mais expostos são os que se encontram na região superficial da argila e a tendência é que a funcionalização ocorra nesses grupos. Entretanto, observando a estrutura da argila (Figura 6), vemos que há grupos —OH entre as lamelas e se foi possível a reação de desprotonação desses grupos através da adição de base, a ligação das moléculas de TMSM pode ter ocorrido, inicialmente através de uma interação entre o grupo —O<sup>-</sup> recém formado e a densidade positiva do átomo de Si presente na molécula de TMSM.



### III.5 Polimerização de MMA entre as lamelas da argila ORG funcionalizada (ORG-TMSM)

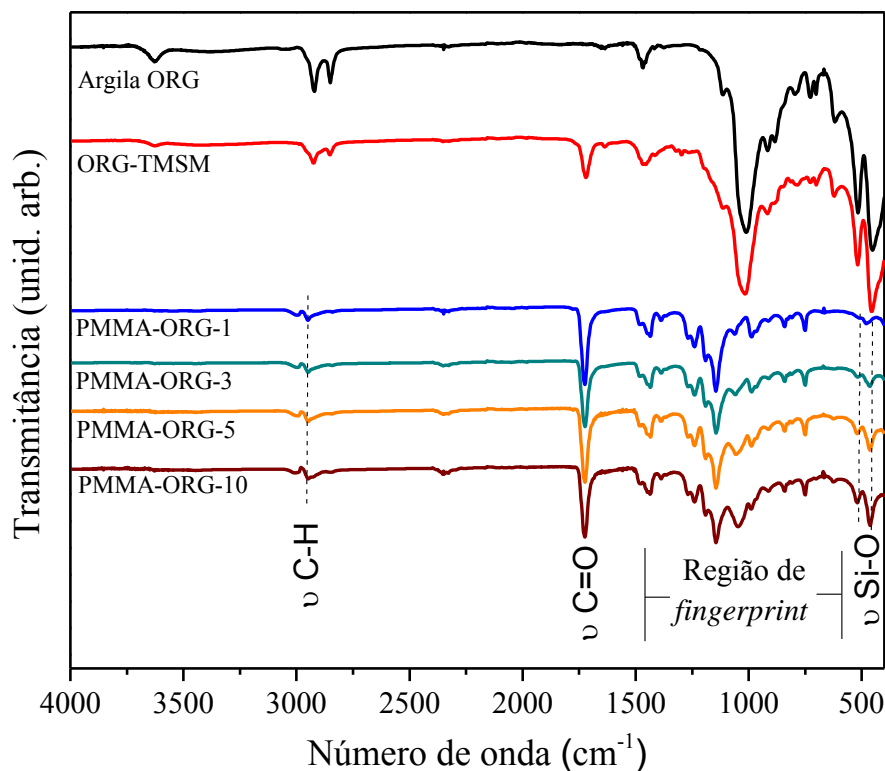
A Figura 33 mostra as curvas de SAXS dos nanocompósitos preparados a partir da argila organofilizada e o PMMA; a argila ORG e a amostra ORG-TMSM foram incluídas no espectro apenas para comparação. Como já discutido anteriormente, o PMMA não apresenta picos de correlação por se tratar de uma fase homogênea. Os espectros dos nanocompósitos apresentam um pico que evidencia a estrutura lamelar da argila na matriz polimérica, com exceção da amostra contendo 1% de argila, PMMA-ORG-1. Para o nanocompósito PMMA-ORG-3, esse pico corresponde ao espaço interlamelar de 32,6 Å e para o PMMA-ORG-5 e PMMA-ORG-10 essa distância diminui ligeiramente (30,8 Å). Esses resultados mostram que houve intercalação do polímero entre as lamelas de argila para os nanocompósitos com 3, 5 e 10% da argila ORG. De fato, a distância basal variou de 18,6 Å para a argila pura, para 21 Å depois da funcionalização e ~32,6 Å depois da inserção do polímero. A amostra PMMA-ORG-1 não apresentou nenhum pico referente à disposição da argila no meio, muito provavelmente pela baixa quantidade de argila presente.

**Figura 33.** Curvas SAXS da argila antes e depois da funcionalização, dos nanocompósitos e do PMMA.



**FONTE:** Elaborada pela autora.

**Figura 34.** Espectros FTIR da argila antes e depois da funcionalização e dos nanocompósitos.



**FONTE:** Elaborada pela autora.

A Figura 34 mostra os espectros FTIR dos nanocompósitos obtidos a partir da argila ORG. A argila ORG e a amostra ARG-TMSM foram incluídas no espectro apenas para comparação, uma vez que as diferenças nos espectros dessas duas amostras já foram discutidas anteriormente. Em relação aos nanocompósitos, todos apresentam bandas semelhantes para todas as concentrações de argila testadas. A banda característica de grupos –OH ligados a átomos de Al, Mg ou Fe ( $3634\text{ cm}^{-1}$ ), cuja intensidade foi um tanto atenuada para a amostra funcionalizada em relação à argila ORG, não aparece nos nanocompósitos. As bandas características de estiramentos C-H de carbonos  $\text{sp}^3$  em  $3000\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ , presentes na argila ORG e também introduzidos pela matriz polimérica, são observadas para todos os nanocompósitos. Outra banda que aparece nos espectros dos nanocompósitos é a da carbonila dos grupos ésteres presentes no PMMA em  $1735\text{ cm}^{-1}$ , indicando a presença da matriz polimérica nesses materiais. A região de *fingerprint* ( $1500\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ ) é marcada pela presença de várias bandas advindas dos grupos orgânicos provenientes do cátion de troca da argila e do PMMA. As bandas originárias de ligações Si-O da argila em  $526$  e  $465\text{ cm}^{-1}$  estão presentes em todos os nanocompósitos e aumentam de intensidade conforme o aumento da

concentração de argila nas amostras. A intensidade dessas bandas para a amostra PMMA-ORG-1 é fraca, enquanto que para a amostra PMMA-ORG-10, essas duas bandas tornam-se aparentes. Outro fato notável é que as vibrações características principais de alcenos (C-H de carbono  $sp^2$  em  $3095-3010\text{ cm}^{-1}$  e C=C em  $1660-1600\text{ cm}^{-1}$ ) não aparecem nos nanocompósitos, indicando um alto grau de polimerização, uma vez que ela acontece de forma radicalar com a quebra das duplas ligações entre dois carbonos.

A Figura 35 mostra as curvas da termogravimetria e suas derivadas para os nanocompósitos e para o polímero puro obtidas sob atmosfera de ar, enquanto a Figura 36 apresenta as curvas obtidas sob atmosfera de  $N_2$ . Como já observado para os nanocompósitos preparados a partir da argila montmorilonita sódica, um exame visual dessas curvas mostra o deslocamento dos eventos térmicos para mais altas temperaturas quando comparados ao PMMA.

Sob atmosfera de ar (Figura 35), a derivada da curva TG do PMMA apresenta três etapas de decomposição, como já discutido anteriormente. Para os nanocompósitos, exceto o PMMA-ORG-1, as curvas apresentam apenas as segunda e terceira etapas de decomposição, sendo que a primeira etapa não aparece como um pico na derivada, o que significa que ela é suprimida com a inserção da argila funcionalizada na matriz polimérica.

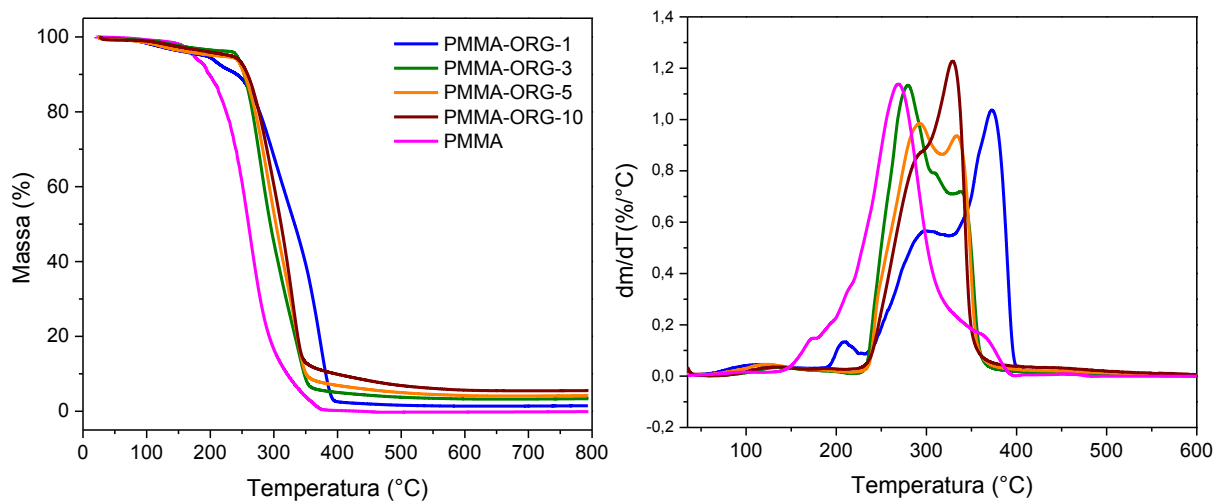
A Tabela 8 agrupa os dados referentes aos principais eventos da decomposição do polímero e dos nanocompósitos nas atmosferas estudadas, de forma similar aos resultados apresentados para as amostras preparadas a partir da argila MMT- $Na^+$ . A análise dos valores dessa tabela mostra que sob atmosfera de ar há uma diferença significativa no deslocamento das temperaturas dos eventos de degradação dos nanocompósitos em relação ao polímero: os valores de  $\Delta T_{0,1}$  são de 43, 57, 57 e 63, e os valores de  $\Delta T_{0,5}$  são 72, 34, 43 e  $51^\circ C$ , para as amostras PMMA-ORG-1, PMMA-ORG-3, PMMA-ORG-5 e PMMA-ORG-10, respectivamente.

Sob atmosfera de  $N_2$  também observa-se que o primeiro evento de decomposição do polímero é suprimido, sendo que aparece um pequeno pico na derivada apenas para a amostra PMMA-ORG-1, que apresenta a menor quantidade de argila. As outras amostras não apresentam um pico correspondente ao primeiro evento. Os valores de  $\Delta T_{0,1}$  dessas amostras foram os seguintes: 62, 63, 63 e 71 para as amostras PMMA-ORG-1, PMMA-ORG-3, PMMA-ORG-5 e PMMA-ORG-10 respectivamente, evidenciando o fenômeno de supressão na primeira etapa de decomposição do polímero. Já os valores de  $\Delta T_{0,5}$  foram negativos, o que

pode ser explicado pelo fato de se tratar de uma argila que contém uma porção orgânica que se decompõe nessa faixa de temperatura.

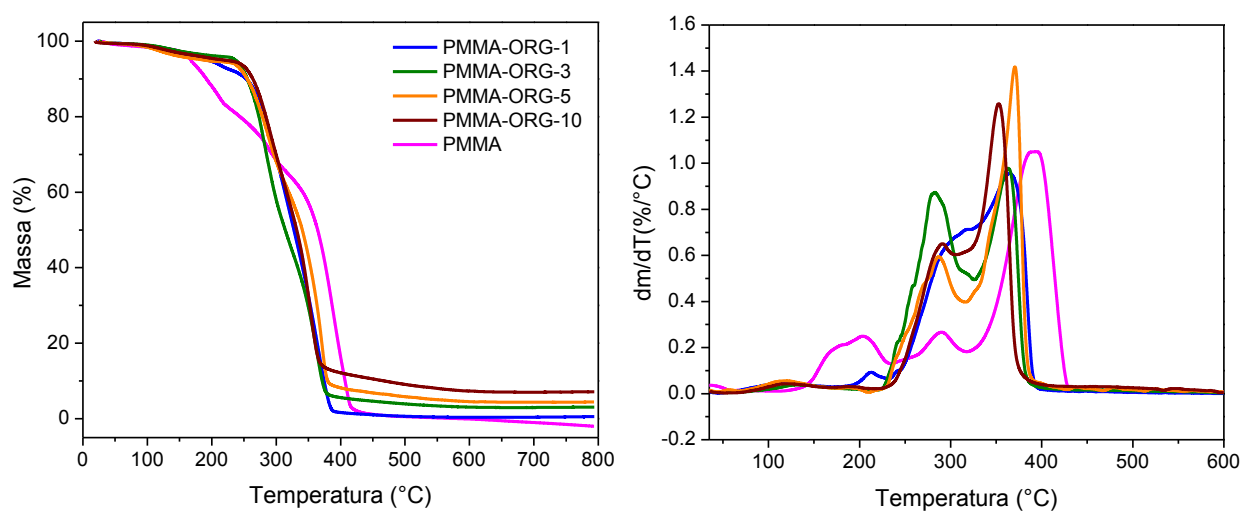
Os resíduos apresentam porcentagens maiores conforme o aumento da fase argila nas amostras, correspondentes à sílica restante em altas temperaturas (acima de 500 °C). Entretanto, se compararmos esses valores com os valores obtidos para os nanocompósitos preparados utilizando-se a argila MMT- $\text{Na}^+$ , eles são muito menores, pois neste caso uma parte da argila é formada por um composto orgânico, o sal orgânico que preenche o espaço interlamelar da argila. Assim, como o composto orgânico se decompõe, a massa de material restante no final do regime de aumento de temperatura é menor se comparado ao observado para a argila MMT- $\text{Na}^+$ .

**Figura 35.** Curvas termogravimétricas e suas derivadas dos materiais híbridos e do polímero puro. A análise foi feita em atmosfera de ar.



**FONTE:** Elaborada pela autora.

**Figura 36.** Curvas termogravimétricas e suas derivadas dos materiais híbridos e do polímero puro. A análise foi feita em atmosfera de N<sub>2</sub>.



**FONTE:** Elaborada pela autora.

**Tabela 8.** Comportamento térmico dos híbridos feitos a partir da argila organofilizada comparado com o polímero PMMA.

Amostra		T <sub>0,1</sub> (°C)	T <sub>0,5</sub> (°C)	ΔT <sub>0,1</sub> (°C)	ΔT <sub>0,5</sub> (°C)	Resíduo (%)
PMMA	Atmosfera de ar	196	260	-	-	-
PMMA-ORG-1		239	332	43	72	1,4
PMMA-ORG-3		253	294	57	34	3,3
PMMA-ORG-5		253	303	57	43	4,2
PMMA-ORG-10		259	311	63	51	5,4
PMMA	Atmosfera de N <sub>2</sub>	192	364	-	-	-
PMMA-ORG-1		254	327	62	-37	0,5
PMMA-ORG-3		255	314	63	-50	3,1
PMMA-ORG-5		255	340	63	-24	4,5
PMMA-ORG-10		263	332	71	-32	7,1

T<sub>0,1</sub> é a temperatura na qual ocorre a perda de 10% da massa inicial (temperatura de onset). T<sub>0,5</sub> é a temperatura na qual ocorre a perda de 50% da massa inicial. ΔT<sub>0,1</sub> é a diferença entre as temperaturas de onset do nanocompósito e do polímero. ΔT<sub>0,5</sub> é a diferença entre as temperaturas de perda de 50% da massa inicial do nanocompósito e do polímero.

## **CAPÍTULO IV**

### **Conclusões**

Os materiais híbridos propostos no trabalho foram sintetizados partindo-se de duas argilas representativas da fase inorgânica: a MMT- $\text{Na}^+$  e a argila modificada ORG. O método *grafting* foi utilizado para a funcionalização da superfície da argila sendo que os dados espectroscópicos advindos das técnicas de RMN, SAXS e FTIR e a técnica de DSC mostram que as argilas foram funcionalizadas com as moléculas de TMSM.

Em relação aos nanocompósitos obtidos a partir da argila montmorilonita sódica, a reação de funcionalização com o TMSM foi verificada através das técnicas de FTIR, DSC e RMN e a formação dos nanocompósitos também foi evidenciada pelas técnicas de XPS, SAXS, FTIR e TG. A estrutura dos nanocompósitos apresenta um aumento do espaço interlamelar, indicando que parte da fase orgânica se encontra entre as lamelas da argila MMT- $\text{Na}^+$ . O comportamento térmico dos nanocompósitos foi estudado através das curvas termogravimétricas, visando compreender a influência da argila nos eventos de decomposição do polímero. Sob atmosfera de  $\text{N}_2$ , a presença da fase argila na matriz polimérica aumenta significativamente a estabilidade térmica do polímero, sendo que para os nanocompósitos com maior concentração de argila (5 e 10%), o primeiro evento de degradação praticamente inexistente. Sob atmosfera de ar, essa supressão nos eventos de decomposição do polímero ficou ainda mais evidente, sendo que o PMMA apresentou dois picos que representam os eventos de sua decomposição e para os nanocompósitos, apenas um pico foi detectado, evidenciando que a presença da argila na matriz polimérica retarda significativamente o primeiro evento de decomposição do polímero.

Em relação aos nanocompósitos obtidos a partir da argila ORG, a reação de funcionalização com o TMSM também foi verificada através das técnicas de FTIR, RMN e SAXS e a formação dos nanocompósitos foi verificada através das técnicas de SAXS, FTIR e TG. Os resultados obtidos e apresentados indicam que o material possui uma estrutura na qual o polímero encontra-se intercalado no espaço interlamelar da argila. Em relação ao comportamento térmico dos nanocompósitos, nesse caso também foi evidente que a presença da argila na matriz polimérica aumenta de maneira significativa a estabilidade térmica do material. Sob atmosfera de  $\text{N}_2$ , três eventos de degradação do polímero são observados, enquanto para os nanocompósitos, o primeiro evento é quase totalmente suprimido. Sob atmosfera de ar, nota-se um deslocamento nos picos das derivadas das curvas termogravimétricas, indicando mais uma vez que a inserção da argila na matriz polimérica aumenta a estabilidade térmica do material.

Desse modo, esse material apresenta potencial para aplicações como, por exemplo, filmes protetores de superfícies que exijam estabilidade em altas temperaturas.



## REFERÊNCIAS

- 1 GÓMEZ-ROMERO, P.; SANCHEZ, C. Hybrid materials, functional applications. An introduction. In: \_\_\_\_\_. **Functional hybrid materials**. Weinheim: Wiley-VCH, 2004. Chap. 1, p. 1-10.
- 2 OLPHEN, H. V. Maya blue: a clay-organic pigment? **Science**, v. 154, p. 645-646, 1966.
- 3 POLETTE-NIEWOLD, L. A. et al. Organic/inorganic complex pigments: ancient colors Maya Blue. **J. Inorg. Biochem.**, v. 101, 1958-1973, 2007.
- 4 LI, X. et al. Nanoscale structural and mechanical characterization of a natural nanocomposite material: the shell of red abalone. **Nano Let.**, v. 4, p. 613-617, 2004.
- 5 WORK, W. J. et al. Definitions of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials. **Pure Appl. Chem.**, v. 76, n. 11, p. 1985-2007, 2004.
- 6 RUIZ-HITZKY, E.; VAN MEERBEEK, A. Clay mineral and organoclay-polymer nanocomposite. In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGOLY, G. (Ed.). **Handbook of clay science**. Amsterdam: Elsevier, 2006. Chap. 10.3, p. 583-622. (Developments in clay science, v. 1).
- 7 ZHU, J. et al. Fire properties of polystyrene-clay nanocomposites. **Chem. Mater.**, v. 13, p. 3774-3780, 2001.
- 8 BLUMSTEIN, A. Polymerization of adsorbed monolayers. II. Thermal degradation of inserted polymer. **J. Polym. Sci. Part A**, v. 3, n. 7, p. 2665-2672, July 1965.
- 9 BLUMSTEIN, A. Polymerization of adsorbed monolayers. I. Preparation of clay-polymer complex. **J. Polym. Sci. Part A**, v. 3, n. 7, p. 2653-2664, July 1965.
- 10 WANG, L. J. et al. A comparison of the fire retardancy of poly(methyl methacrylate) using montmorillonite, layered double hydroxide and kaolinite. **Polym. Degrad. Stab.**, v. 95, n. 4, p. 572-578, Apr. 2010.
- 11 MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Effect of organo-modified layered silicates on the properties of poly(methyl methacrylate) nanocomposites. **J. Thermoplast. Compos. Mater.**, v. 23, n. 5, p. 623-645, Sept. 2010.
- 12 LI, B. G. et al. Preparation of poly (methyl methacrylate)/LDH nanocomposite by exfoliation-adsorption process. **Colloid. Polym. Sci.**, v. 281, n. 10, p. 998-1001, Oct. 2003.
- 13 WANG, G. A.; WANG, C. C.; CHEN, C. Y. Preparation and characterization of layered double hydroxides - PMMA nanocomposites by solution polymerization. **J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.**, v. 15, n. 2, p. 239-251, June 2005.
- 14 GINTERT, M. J.; JANA, S. C.; MILLER, S. G. A novel strategy for nanoclay exfoliation in thermoset polyimide nanocomposite systems. **Polymer**, v. 48, p. 4166-4173, 2007.

- 15 YE H, J. M.; CHIN, C. P.; CHANG, S. J. Preparation and mechanical properties of polychloroprene-montmorillonite composites. **Appl. Polym. Sci.**, v. 88, p. 6847-6854, 2003.
- 16 YANO, K.; USUKI, A.; OKADA, A. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films. **J. of Polymer Sci Part A: Polym. Chem.**, v. 35, p. 2289-2294, 1997.
- 17 DOMINKOVICS, Z.; MOCZO, J.; PUKANSZKY, B. Interfacial interactions in layered silicate polymer nanocomposites. In: THOMAS, S.; ZAIKOV, G. E. (Ed.). **Polymer nanocomposite research advances**. New York: Nova Science Publishers, 2008. Chap. 2, p. 5-47.
- 18 MIRANDA-TREVINO, J. C.; COLES, C. A. Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH. **Appl. Clay Sci.**, v. 23, p. 133-139, 2003.
- 19 TSIPURSKY, I. S.; DRITS, V. A. The distribution of octahedral cations in the 2:1 layers of dioctahedral smectites studied by oblique-texture electron diffraction. **Clay Miner.**, v. 19, p. 177-193, Feb. 1984.
- 20 PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; GUIMARÃES, T. R. Mechanical properties of polypropylene and organophilic montmorillonite nanocomposites. **Polímeros**, v. 16, p. 136-140, 2006.
- 21 HUSSAIN, F. et al. Review article: polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview. **J. Compos. Mater.**, v. 40, n. 17, p. 1511-1575, Sept. 2006.
- 22 MYONG, H. L.; STEIN A. Comparative studies of grafting and direct syntheses of inorganic-organic hybrid mesoporous material. **Chem. Mater.**, v. 11, p. 3285-3295, 1999.
- 23 QUTUBUDDIN, S. Synthesis, thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites. **Thermochim. Acta**, v. 442, p. 74-77, 2006.
- 24 MANSOORI, Y. et al. PMMA-clay nanocomposite materials: free-radically grafting of PMMA onto organophilic montmorillonite (20A). **Macromol. Res.**, v. 18, p. 1174-1181, 2010.
- 25 KASHIWAGI, T. et al. Effects of weak linkages on the thermal and oxidative-degradation of poly(methyl methacrylates). **Macromolecules**, v. 19, n. 8, p. 2160-2168, Aug. 1986.
- 26 KASHIWAGI, T.; INABI, A.; HAMINS, A. Behavior of primary radicals during thermal degradation of poly(methyl methacrylate). **Polym. Degrad. Stab.**, v. 26, n. 2, p. 161-184, 1989.
- 27 MANRING, L. E. Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) vinyl-terminated polymer. **Macromolecules**, v. 22, n. 6, p. 2673-2677, June 1989.
- 28 MANRING, L. E.; SOGAH, D. Y.; COHEN, G. M. Thermal-degradation of poly(methyl methacrylate) polymer with head-to-head linkages. **Macromolecules**, v. 22, n. 12, p. 4652-4654, Dec. 1989.

29 SAHOO, P. K.; SAMAL, R. Fire retardancy and biodegradability of poly(methyl methacrylate)/montmorillonite nanocomposite. **Polym. Degrad. Stab.**, v. 92, n. 9, p. 1700-1707, Sept. 2007.

30 BRANDUP, J.; IMMERGUT, E. H. **Polymer handbook**. New York: Wiley Interscience, 1989.

31 CARVALHO, H. W. P. et al. Synthesis, structure, and thermal stability of poly(methyl methacrylate)-co- poly(3-tri(methoxysilyl)propyl methacrylate)/montmorillonite nanocomposites. **Polym. Eng. Sci.**, v. 53, p. 1253-1261, 2013.

32 LUCKHAM, P. F.; ROSSI, S. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. **Adv. Colloid Interface Sci.**, v. 82, p. 43-92, 1999.

33 BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. Hydrolysis and condensation II. In: \_\_\_\_\_. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. Boston: Academic Press, 1990. Chap. 3, p. 97-228.