

**UNESP – UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
CAMPUS DE ARARAQUARA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

CAMILA RAIANE FERREIRA

**ESTUDO DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE  
HÍBRIDOS ARGILA-PMMA: ABORDAGEM EXPERIMENTAL  
POR MÉTODO *GRAFTING* E ABORDAGEM TEÓRICA POR  
CÁLCULOS *AB INITIO*.**

Araraquara  
2017

CAMILA RAIANE FERREIRA

**Estudo de propriedades físico-químicas de híbridos argila-PMMA: abordagem experimental por método *grafting* e abordagem teórica por cálculos *ab initio*.**

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  
Co-orientador: Prof. Dr. Pablo Damasceno Borges

Araraquara  
2017

FICHA CATALOGRÁFICA

F383e Ferreira, Camila Raiane  
Estudo de propriedades físico-químicas de híbridos argila-  
PMMA: abordagem experimental por método *grafting*  
abordagem teórica por cálculos *ab initio*/ Camila Raiane Ferreira.  
– Araraquara : [s.n.], 2017  
120 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,  
Instituto de Química  
Orientador: Sandra Helena Pulcinelli  
Coorientador: Pablo Damasceno Borges

1. Compósitos poliméricos. 2. Argila. 3. Polímeros.  
4. Termogravimetria. 5. Química do estado sólido. I. Título.

## **DADOS CURRICULARES**

Camila Raiane Ferreira

Brasileira – 19/07/1991

camilaraiane@yahoo.com.br

Endereço residencial: Av. Rafael Alves Lopes, 16, Bairro Campus Ville. Araraquara-SP, CEP: 14800-735.

### ***Formação acadêmica***

Bacharel em Química pela Universidade Federal de Viçosa – UFV – Campus de Rio Paranaíba (2009-2015).

### ***Comunicações orais em conferências e outros***

Camila R. Ferreira, Pablo D. Borges, Taíse Helena Oliveira Leite, Jairo Tronto, Frederico G. Pinto.

“Propriedades Físico-Químicas do composto HDL: Estudos de primeiros princípios” apresentado no XXVI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, realizado em Ouro Preto – MG, no ano de 2012.

Camila R. Ferreira, Pablo D. Borges, Luísa M. R. Scolfaro

“Transport Properties of Tin Dioxide studied via Boltzmann Semiclassic Theory Approach” apresentado como conclusão do Estágio de Pesquisa realizado nos Estados Unidos, na instituição Texas State University – TX, no ano de 2014.

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

BORGES, P.D.; SILVA, D.E.S. ; CASTRO, N.S. ; FERREIRA, C.R. ; PINTO, F.G. ; Tronto, J. ; SCOLFARO, L. . Ab initio study of thermoelectric properties of doped SnO<sub>2</sub> superlattices. Journal of Solid State Chemistry, v. 231, p. JSSC15420-131, 2015.

## ***Apresentação de trabalho***

“Propriedades Físico-Químicas do composto HDL: Estudos de primeiros princípios”, apresentado no XXVI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, realizado em Ouro Preto – MG, no ano de 2012.

“Cálculos ab initio das propriedades físico-químicas do composto HDL”, apresentado, apresentado no Simpósio de Integração Acadêmica da UFV - Campus Rio Paranaíba, realizado em Rio Paranaíba – MG, no ano de 2012.

"Physicochemical properties of montmorillonite (MMT): first principles studies" apresentado na 39ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, realizado em Goiânia-GO, no período de 31 de maio a 02 de junho de 2016.

“Ab initio calculations of the physicochemical properties of the compound montmorillonite (MMT)”, apresentado no XV Encontro da SBPMat, realizado em Campinas, no período de 25 a 29 de setembro de 2016.

## ***Participação em eventos***

- 1ª oficina de Espectrofotometria de Absorção na região do Ultravioleta-Vísivel, realizado em Rio Paranaíba, em 2009.
- XXIV Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, realizado em Viçosa, no ano de 2010.
- II Semana da Química CAC/UFG, realizado em Catalão- GO, no ano de 2010.
- 1ª Dia do químico da Universidade Federal de Viçosa, realizado em Rio Paranaíba, no ano de 2010.
- Seminário sobre “Desafios para a criação de uma empresa júnior”, realizado em Rio Paranaíba, em 2010.
- Seminário “Como fazer um curriculum lattes”, realizado em Rio Paranaíba, no ano de 2010.

- XXV Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, realizado em Lavras, no ano de 2011.
- I Ciclo de palestras da Química, realizado em Rio Paranaíba, no ano de 2011.
- XXVI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, realizado em Ouro Preto, no ano de 2012.
- Simpósio de Integração Acadêmica da UFV - Campus Rio Paranaíba, realizado em Rio Paranaíba, em 2012.
- Workshop: Ano Internacional da Luz – IYL, realizado em Araraquara, no ano de 2015.
- Ciclo de Conferências no IQ-UNESP, realizado em Araraquara-SP, no ano de 2015.
- Workshop Sol-Gel Methodology- Basics and Applications, realizado em Araraquara, no ano de 2015.
- XV Brazilian MRS Meeting, realizado em Campinas, no ano de 2016.
- 1º Workshop de Inovação e Empreendedorismo, realizado em Araraquara, no ano de 2016.
- 46ª Semana da Química e 1ª Semana da Engenharia Química do Instituto de Química da UNESP, realizado em Araraquara, no ano de 2016.
- 1ª Escola de Modelagem Molecular da Unesp, realizado em Araraquara, no ano de 2017.

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

- Colaborador na realização de medidas de Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS) do projeto intitulado como “*Nanostructural changes of hybrids materials for biomedical and environmental applications in diferente Q regions*” no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS de 03 a 07 de novembro de 2015.

- Participação como colaboradora na realização de medidas de Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS) do projeto intitulado como “ *Nanostructural characterization of multifuncional hybrid materials in diferente Q regions*” no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS de 08 a 10 de setembro de 2016.

### ***Estágio no Exterior***

Realização de Graduação Sanduíche no Exterior na instituição de ensino Colorado State University – Pueblo nos Estados Unidos, durante o período de 08 de agosto de 2013 a 31 de dezembro de 2014, pelo programa Ciência sem Fronteiras financiado pela CAPES.

CAMILA RAIANE FERREIRA

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

Araraquara, 20 de fevereiro de 2017.

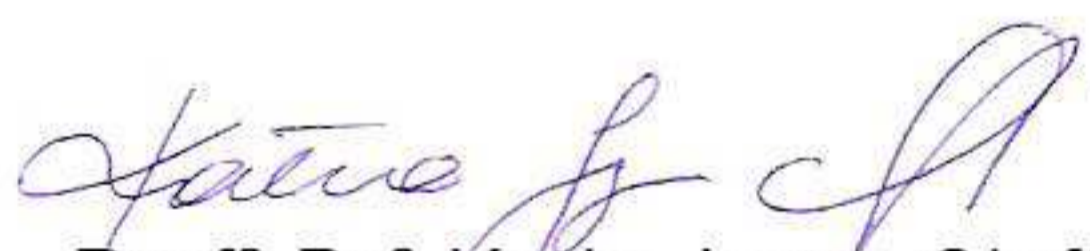
BANCA EXAMINADORA



Profª Drª Sandra Helena Pulcinelli (Orientadora)  
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP



Prof. Dr. Miguel Ruiz  
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP



Profª Drª Katia Jorge Ciuffi  
Universidade de Franca / UNIFRAN / Franca - SP



## DEDICATÓRIA

*Aos meus pais Sônia Aparecida da  
Silveira Ferreira e José Donizete  
Ferreira, ao meu irmão José  
Donizete Ferreira Júnior, a meus  
avós pelo apoio e incentivo na  
concretização desse trabalho.*

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus.

Aos meus pais Sônia Aparecida da Silveira Ferreira e José Donizete Ferreira, pelo carinho e cuidados em todos esses anos da minha vida. Meu irmão José Donizete Ferreira Júnior, pela companhia e amor fraterno. Minha Tia Sandra Lúcia, pelos momentos de descontração e alegria proporcionados. Ao meu namorado Félix pelo amor, carinho, apoio e incentivo em todos os momentos que estive ao meu lado.

A minha orientadora Profa. Dra. Sandra Helena Pulcinelli e meu co-orientador Prof. Doutor Pablo Damasceno pela dedicação, paciência e os valiosos conhecimentos que me passaram durante o desenvolvimento desse projeto de pesquisa. São pessoa exemplares, dignas de toda minha admiração.

Aos demais Professores e funcionários do Instituto de Química brilhantemente participaram do desenvolvimento desse trabalho.

Aos meus amigos, Daniel, Maíra, Jeyne, Jéssica, Laís, Helga, Marina, Larissa pela amizade, momentos de alegrias e boa convivência que compartilhamos durante esses dois anos de mestrado.

Aos meus amigos de laboratório que fizeram parte dessa história: Ana Flávia, Gustavo, Rodolfo, Mayte, Paula, Nalva, Fernanda, Marília, Rodolfo, Ariane, Samarah, Andressa, Yani, Danúbia, Raniele, Eloísa e os demais lembrados e não citados aqui.

À minha “tia” Marta e minha prima Talita que indiretamente contribuíram para que eu pudesse chegar até aqui. Vocês foram meus anjos da guarda no momento mais difícil da minha vida. Eu jamais me esquecerei do que fizeram por mim.

À Universidade Estadual “Júlio de Mesquita Filho” juntamente com o Grupo de Físico-Química de Materiais e a CAPES pela estrutura e suporte para o desenvolvimento desse trabalho.

Enfim, a todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a elaboração e concretização desse trabalho.

*Uma simples vírgula pode levar  
5 ou mais dos seus dias, sendo que  
um ponto resolveria tudo em  
exatamente 7 segundos. (Autor)*

## RESUMO

O desafio da produção e aplicação de nanocompósitos poliméricos vêm recebendo grande destaque científico devido ao seu caráter multifuncional. Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos apresentam propriedades distintas que não se limitam à soma das propriedades de seus componentes separadamente, mas decorre de um sinergismo entre as fases em nível molecular. Como uma vertente do estudo desses materiais, a modificação de superfícies de argilas minerais se tornou uma forma de melhorar ou criar novas propriedades em materiais híbridos. Um exemplo é o método *grafting*, que consiste na reação de superfície entre argila e a matriz polimérica. Para tornar compatível a fase orgânica (polímero) e a fase inorgânica (argila) é necessário um agente funcionalizante, no caso, foi usado o TMSM (trimetoxisilil propil metacrilato) ligado a argila por reações com os grupos silanóis/Si-OH. O objetivo é aprimorar a síntese de materiais híbridos orgânico-inorgânicos utilizando o método *grafting*, sendo a fase orgânica o polímero termoplástico poli(metil metacrilato) (PMMA) e a fase inorgânica será as argilas derivadas da montmorilonita (Cloisite® 15A e Cloisite® 93A) já previamente funcionalizadas com TMSM. A comparação do conjunto de nanocompósitos permitiu analisar a evolução das propriedades térmicas, em como as baixas quantidades de argila em escala nanométrica presentes na matriz polimérica pode influenciar na estabilidade térmica do PMMA. A evolução das propriedades térmicas foi analisada por meio de técnicas experimentais de TGA e DSC. Os nanocompósitos foram caracterizados por DRX, FTIR, SAXS, MEV e RMN. O presente trabalho mostrou que há estabilização térmica apenas do TMSM e do percussor argila-TMSM em comparação aos nanocompósitos antes do tratamento térmico. E que com o tratamento térmico dos nanocompósitos há uma maior estabilização em relação ao polímero, onde a argila funciona como uma barreira de difusão dos gases formados na reação de decomposição do polímero. Os dados de caracterização mostram que a funcionalização ocorreu de maneira eficaz. Uma análise das propriedades ópticas e elétricas da argila montmorilonita foi feita por cálculos teóricos baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Os resultados mostraram a influência do  $Fe^{2+}$  no *band gap* do material e conseqüentemente uma menor tendência isolante da argila.

Palavras-chave: híbrido orgânico-inorgânico, PMMA, montmorilonita, *grafting* e DFT.

## ABSTRACT

The challenge of the production and application of polymer nanocomposites has been receiving great scientific attention due to its multifunctional character. The organic-inorganic hybrid materials have distinct properties that are not limited to the sum of the properties of their components separately, but derive from a synergism between the phases at the molecular level. As an aspect of the study of these materials, the surface modification of clay minerals has become a way to improve or create new properties in hybrid materials. An example is the grafting method, which consists of the surface reaction between clay and the polymer matrix. In order to make the organic phase (polymer) and the inorganic phase (clay) compatible, a functionalizing agent is required; in this case, the TMSM (trimethoxysilyl propyl methacrylate) bound to clay was used by reactions with the silanols / Si-OH groups. The aim is to improve the synthesis of organic-inorganic hybrid materials using the grafting method, the organic phase being the thermoplastic polymer poly (methyl methacrylate) (PMMA) and the inorganic phase will be clays derived from montmorillonite (Cloisite® 15A and Cloisite® 93A) previously functionalized with TMSM. The comparison of the number of nanocomposites allowed to analyze the evolution of the thermal properties, such as low amounts of clay at the nanoscale present in the polymer matrix can influence the thermal stability of PMMA. The evolution of the thermal properties were analyzed by TGA and DSC experimental techniques. The nanocomposites were characterized by XRD, FTIR, SAXS, SEM and NMR. The present work showed that there is only thermal stabilization of the TMSM and the clay-TMSM precursor in comparison to the nanocomposites before the heat treatment. And after the heat treatment of the nanocomposites there is a greater stability in relation to the polymer, in which the clay acts as a diffusion barrier gas formed in the decomposition reaction of the polymer. The characterization data show that functionalization occurred effectively. An analysis of the optical and electrical properties of montmorillonite clay was made by theoretical calculations based on the Density Functional Theory (DFT). The results showed the influence of Fe<sup>2+</sup> on the band gap of the material and consequently a lower insulating tendency of the clay.

Keywords: organic-inorganic hybrid, PMMA, montmorillonite, grafting and DFT.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Evolução tecnológica dos materiais [1]. .....	23
<b>Figura 2.</b> Pinturas da civilização Maia na região Leste do México, datadas de aproximadamente 1200 anos atrás [2]. .....	24
<b>Figura 3.</b> Representação dos materiais utilizados para obtenção do Maya blue e a estrutura manométrica do pigmento híbrido: as moléculas do corante azul natural encontram-se encapsuladas dentro dos canais da argila mineral paligorskita [3]. ....	24
<b>Figura 4.</b> Exemplos de materiais híbridos encontrados na natureza. (a) nacre nos revestimentos de pérolas e (b) concha calcária e sua imagem de MEV. Adaptado de [7]. .....	25
<b>Figura 5.</b> Tipos de interação entre as fases orgânica e inorgânica correspondentes à classificação de Kichelbick para os materiais híbridos [9]. .....	26
<b>Figura 6.</b> Estrutura dos três tipos de nanocompósitos: intercalado, esfoliado e <i>grafting</i> . .....	28
<b>Figura 7.</b> Representação esquemática da estrutura de uma argila montmorilonita [18,19]. .....	30
<b>Figura 8.</b> Esquema da intercalação de moléculas orgânicas no domínio interlamelar, indicando que o sal quaternário de amônio não está necessariamente arranjado de forma paralela à lamela [29]. .....	33
<b>Figura 9.</b> Formula estrutural da molécula de TMSM usada na funcionalização das argilas. ....	35
<b>Figura 10.</b> Fórmula estrutural do poli(metilmetacrilato) – PMMA. ....	36
<b>Figura 11.</b> Esquema da reação entre os grupos silanol da argila montmorilonita com o TMSM através do método <i>grafting</i> . .....	50
<b>Figura 12.</b> Esquema geral do procedimento experimental utilizado para a obtenção dos materiais híbridos. ....	51
<b>Figura 13.</b> Espectro FTIR in situ da região de 4000-500 cm <sup>-1</sup> da argila Cloisite 15A e da argila Cloisite 15A funcionalizada com TMSM. ....	58
<b>Figura 14.</b> RMN de <sup>29</sup> Si para as argilas Cloisite 15A e Cloisite 15A funcionalizada pelo método <i>grafting</i> . ....	60
<b>Figura 15.</b> DSC da argila Cloisite 15A, do TMSM e da amostra funcionalizada 15A-TMSM. ....	61

<b>Figura 16.</b> Difratoograma de raios X das argilas 15A e 15A funcionalizada, e dos materiais híbridos contendo diferentes concentrações de argila.....	63
<b>Figura 17.</b> Espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS) para a argila Cloisite 15A, 15A-TMSM, os materiais híbridos derivado desta e para o PMMA.....	65
<b>Figura 18.</b> FTIR da argila antes e após funcionalização, e dos materiais híbridos...66	
<b>Figura 19.</b> Termogramas (a, b) e Derivadas das curvas termogravimétricas (c, d) para os materiais híbridos e para o polímero antes do tratamento térmico sob atmosfera de N <sub>2</sub> e sob atmosfera de ar.....	68
<b>Figura 20.</b> DSC do polímero PMMA na região de transição vítrea (T <sub>g</sub> ). .....	71
<b>Figura 21.</b> Termogramas (a, b) e Derivadas das curvas termogravimétricas (c, d) para os materiais híbridos e para o polímero após o tratamento térmico sob atmosfera de N <sub>2</sub> e de Ar. ....	72
<b>Figura 22.</b> Termogramas (a) e derivadas (b) dos materiais híbridos e do monômero TMSM sob atmosfera de N <sub>2</sub> . .....	74
<b>Figura 23.</b> Curvas termogravimétricas (a) e (b) e suas derivadas (c) e (d) dos materiais híbridos e do precursor 15A-TMSM, em atmosfera de N <sub>2</sub> e ar. ....	77
<b>Figura 24.</b> Imagens de MEV da argila Cloisite 15A .....	78
<b>Figura 25.</b> Imagens de FEG-MEV dos híbridos (a) PMMA-15A-10% (b) PMMA-15A-5%. ....	79
<b>Figura 26.</b> Imagens de MEV dos híbridos (a) PMMA-15A-3% (b) PMMA-15A-1%...79	
<b>Figura 27.</b> Cátions de troca que ocupam o espaço lamelar das respectivas argilas. (a) Cloisite 15A, (b) Cloisite 93A. ....	81
<b>Figura 28.</b> Espectros de FTIR das argilas antes e depois da funcionalização, da região de 4000-3200 cm <sup>-1</sup> . ....	82
<b>Figura 29.</b> RMN de <sup>29</sup> Si da argila Cloisite 93A e funcionalizada pelo método <i>grafting</i> . ....	83
<b>Figura 30.</b> Espectros FTIR da argila 93A antes e depois da funcionalização e dos materiais híbridos. ....	84
<b>Figura 31.</b> Difratoograma de raios X da argila 93A, da argila 93A funcionalizada e dos materiais híbridos argila/polímero. ....	85
<b>Figura 32.</b> Espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS) para a argila Cloisite 93A, 93A-TMSM, os materiais híbridos derivado desta e para o PMMA.....	86

<b>Figura 33.</b> Curvas termogravimétricas (a) e (b) e suas derivadas (c) e (d) para os materiais híbridos antes do tratamento térmico e para o polímero sob atmosfera de N <sub>2</sub> e Ar.....	88
<b>Figura 34.</b> Curvas termogravimétricas (a) e (b) e suas derivadas (c) e (d) para os materiais híbridos e o polímero puro em atmosfera de N <sub>2</sub> e ar após o tratamento térmico. ....	91
<b>Figura 35.</b> .....	94
<b>Figura 36.</b> Imagens de MEV da argila Cloisite 93A. ....	95
<b>Figura 37.</b> Imagens de FEG-MEV dos híbridos (a) PMMA-93A-10% (b) PMMA-93A-5%.....	96
<b>Figura 38.</b> Imagens de MEV dos híbridos (a) PMMA-93A-3% (b) PMMA-93A-1%...	96
<b>Figura 39.</b> Supercelula alongada do composto M <sub>x</sub> <sup>2+</sup> Al <sub>3</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>24</sub> H <sub>4</sub> Na com 82 átomos.	100
<b>Figura 40.</b> Densidade de carga na região de alguns sítios da célula de MMT isomorficamente substituída por Fe <sup>2+</sup> (esfera roxa).....	101
<b>Figura 41.</b> (a) Estrutura de bandas da montmorilonita com magnésio substituído. BV assinala a banda de valência e BC a banda de condução. (b) Descrição dos pontos: Y(0,5;0,5;0), A(0;0;0,5), Γ(0;0;0), M(0,5;0,5;0,5), V(0,5;0;0) e L (0,5;0;0,5) na primeira zona de Brillouin. ....	102
<b>Figura 42.</b> Densidades de estado projetada (PDOS) e densidade de estados total (TDOS) do composto MgAl <sub>3</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>24</sub> H <sub>4</sub> Na.....	103
<b>Figura 43.</b> Estrutura de bandas da montmorilonita com ferro substituído. Cálculo com GGA-PBE. ....	103
<b>Figura 44.</b> Determinação do band gap do material Fe <sup>2+</sup> -MMT-Na <sup>+</sup> pelo método de Tauc. ....	104
<b>Figura 45.</b> Estrutura de bandas da montmorilonita com ferro substituído. Cálculo com mBJ. ....	105
<b>Figura 46.</b> Estrutura de bandas da montmorilonita com ferro substituído. Cálculo com funções híbridas. ....	106
<b>Figura 47.</b> Densidades de estado projetada (PDOS) e densidade de estados total (TDOS) do composto FeAl <sub>3</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>24</sub> H <sub>4</sub> Na. ....	107
<b>Figura 48.</b> Representação esquemática do desdobramento dos orbital d do átomo de ferro no campo octaédrico.....	107



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela I.</b> Grupos de argilominerais mais relevantes [17].	29
<b>Tabela II.</b> Cloisites comerciais e os sais quaternários de amônio modificadores, utilizados como cátion de troca [28].	32
<b>Tabela III.</b> Quantidade de reagente utilizado para obtenção dos materiais híbridos e nomenclatura adotada para as amostras resultantes.	51
<b>Tabela IV.</b> Espaçamento basal d(001) para a argila Cloisite 15A funcionalizada ou não e para os materiais híbridos derivados.	63
<b>Tabela V.</b> Valores dos parâmetros obtidos por SAXS para a argila Cloisite 15A, a argila funcionalizada e para os materiais híbridos derivados.	65
<b>Tabela VI.</b> Comportamento térmico dos híbridos comparado ao polímero PMMA antes do tratamento térmico.	69
<b>Tabela VII.</b> Área dos picos de cada etapa de decomposição do polímero e dos híbridos, para análise térmica sob atmosfera de N <sub>2</sub> .	71
<b>Tabela VIII.</b> Comportamento térmico dos híbridos após tratamento térmico comparado ao polímero PMMA.	73
<b>Tabela IX.</b> Comportamento térmico dos híbridos comparado o monômero TMSM.	75
<b>Tabela X.</b> Área dos picos de cada etapa de decomposição do TMSM e dos híbridos.	75
<b>Tabela XI.</b> Comportamento térmico dos híbridos comparado a amostra 15A-TMSM.	77
<b>Tabela XII.</b> Razão entre as áreas das bandas de silanóis das argilas e das argilas funcionalizadas pela banda de referência interna (1018 cm <sup>-1</sup> ).	82
<b>Tabela XIII.</b> Valores dos parâmetros obtidos a partir dos difratogramas de raios X para a argila Cloisite 93A e para os materiais híbridos derivados.	86
<b>Tabela XIV.</b> Valores dos parâmetros obtidos por SAXS para a argila Cloisite 93A, a argila funcionalizada e para os materiais híbridos derivados.	87
<b>Tabela XV.</b> Comportamento térmico dos híbridos comparado ao polímero PMMA.	89
<b>Tabela XVI.</b> Área dos picos de cada etapa de decomposição do polímero e dos híbridos.	90
<b>Tabela XVII.</b> Comportamento térmico dos híbridos após tratamento térmico comparado ao polímero PMMA.	92

<b>Tabela XVIII.</b> Comportamento térmico dos híbridos a base da argila 93 <sup>a</sup> comparado aoTMSM.....	94
<b>Tabela XIX.</b> Comportamento térmico dos híbridos comparado a amostra 93A-TMSM. .....	94
<b>Tabela XX.</b> Vetores usados para obtenção da supercela do cristal MMT.....	98
<b>Tabela XXI.</b> Configuração eletrônica de cada átomo utilizado no cálculo.....	99
<b>Tabela XXII.</b> Dados estruturais da montimorilonita sódica.....	100

## LISTA DE ABREVIATURAS

BLYP - Funcional híbrido de Beck, Lee, Yang e Parr  
BPO - peróxido de benzoila  
DFT - Teoria do funcional da densidade  
DRX - Difração de raios X  
DSC - Calorimetria exploratória diferencial  
DTG - Termogravimetria derivada  
 $E_F$  - Energia de Fermi  
FEG-MEV - Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução  
FTIR - Infravermelho com transformada de Fourier  
GGA - Generalized gradient approximation  
LDA - Aproximação da densidade local  
mBJ - modified Becke Johnson potential  
MMA - metil metacrilato  
MMT - Montmorilonita  
PAW - Projector-augmented wave  
PBE - Perdew, Burke e Ernzerhof  
PDOS - Densidade de estados projetada  
PMMA - poli(metil metacrilato)  
RMN - Ressonância magnética nuclear  
SAXS - Espalhamento de raios X a baixos ângulos  
TDOS - Densidade de estados total  
TG - Termogravimetria  
THF - Tetrahidrofurano  
TMSM - trimetoxisilil propil metacrilato  
u.a. - Unidades arbitrárias  
UV-Vis - Espectroscopia ultravioleta e visível  
VASP - Vienna Ab-initio simulation package  
ZB - Primeira zona de Brillouin

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO I. Montmorilonita e híbridos a base desta argila: fundamentos, motivação e objetivos</b> .....	<b>21</b>
I.1 Materiais híbridos: definição e histórico .....	22
I.2 Nanocompósitos .....	27
I.3 Argilas .....	28
I.4 Grupo das esmectitas, Montmorilonita.....	29
I.5 Capacidade de troca catiônica (CTC) .....	31
I.6 Argilas Organofílicas derivadas da MMT .....	33
I.7 Funcionalização das argilas organofílicas 15A e 93A.....	34
I.8 Poli(metil metacrilato) – PMMA .....	35
I.9 Estudos Teóricos: uma abordagem <i>ab initio</i> .....	37
I.10 Teoria do Funcional da Densidade – DFT .....	38
I.11 Aproximações para a densidade local (LDA) e gradiente de densidade generalizado (GGA) .....	41
I.12 Pontos k's e Energia de corte .....	43
I.13 Densidade de Estados .....	44
I.14 Pseudopotencial.....	45
I.15 Método da supercela.....	46
I.16 Motivação e Objetivos.....	46
<b>CAPÍTULO II. Metodologia experimental e teórica</b> .....	<b>48</b>
II.1 Procedimento experimental .....	49
II.2 Técnicas de caracterização .....	52
II.3 Metodologia teórica.....	55
II.4 Pacote computacional VASP .....	56
<b>CAPÍTULO III. Aspectos estruturais e propriedades de materiais híbridos a base de Cloisite 15A: abordagem experimental</b> .....	<b>57</b>
III.1 Análise dos materiais híbridos a base da Cloisite 15A.....	58
III.1.1 Caracterização estrutural da argila funcionalizada .....	58
III.1.2 Polimerização de MMA na superfície das lamelas da argila funcionalizada .....	61
<b>CAPÍTULO IV. Aspectos estruturais e propriedades de materiais híbridos a base de Cloisite 93A: abordagem experimental</b> .....	<b>80</b>
IV.1 Uma análise detalhada dos materiais híbridos a base da Cloisite 93A .....	81

IV.1.1 Caracterização estrutural da argila funcionalizada .....	81
IV.1.2 Polimerização de MMA entre as lamelas da argila funcionalizada .....	83
<b>CAPÍTULO V. Aspectos estruturais e propriedades da montmorilonita: abordagem teórica .....</b>	<b>97</b>
V.1 Uma análise teórica da argila MMT, a base dos materiais híbridos .....	98
<b>CAPÍTULO VI. Conclusões .....</b>	<b>108</b>
VI.1 Conclusões .....	109
<b>CAPÍTULO VII. Sugestões para trabalhos futuros.....</b>	<b>112</b>
VII.1 Sugestões para trabalhos futuros .....	113
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>114</b>

## **CAPÍTULO I**

### **Montmorilonita e híbridos a base desta argila: fundamentos, motivação e objetivos**

Este capítulo apresenta uma breve revisão bibliográfica geral sobre materiais híbridos e nanocompósitos polímero/argila, e aborda principalmente materiais híbridos advindos da mistura entre o polímero termoplástico polimetilmetacrilato (PMMA) e a argila montmorilonita (MMT), assim como outras argilas derivadas desta.

Tanto as características fundamentais da argila MMT como do polímero PMMA serão discutidas com o objetivo de entender as propriedades decorrentes da junção desses dois materiais.

As técnicas experimentais utilizadas, assim como a fundamentação teórica envolvendo os cálculos *ab initio* realizados para determinação das propriedades ópticas da montmorilonita, também serão apresentados neste capítulo.

### **I.1 Materiais híbridos: definição e histórico**

A funcionalidade limitada dos materiais convencionais, como metais, plásticos ou cerâmicas, no setor industrial impulsionou os avanços tecnológicos para a busca por novos materiais que apresentem combinações de propriedades dificilmente encontradas nos materiais convencionais. Neste contexto, a procura por materiais multifuncionais recebeu grande destaque científico nas últimas décadas. Um exemplo de materiais que atende essa demanda tecnológica são os híbridos orgânico-inorgânicos, originados pela mistura de um ou mais materiais convencionais, que apresentam propriedades superiores e/ou diferentes daquelas dos componentes puros, as quais são resultantes do sinergismo entre ambos os componentes.

O avanço da sociedade está intrinsecamente ligado ao desenvolvimento dos materiais. Desde o início da humanidade os materiais foram ferramentas essenciais para a sobrevivência do ser humano, e sua importância está refletida no nome dado aos períodos da história: Idade da Pedra, Idade do Bronze e Idade do Ferro (Figura 1). O desenvolvimento tecnológico dos materiais convencionais, como metais, polímeros e cerâmicas, proporcionou a melhoria na qualidade de vida do homem, e com a evolução da sociedade o surgimento de materiais híbridos está permitindo o uso de propriedades ajustáveis a uma determinada aplicação de interesse tecnológico.

<b>Pré-história</b>	<b>Idade Pedra</b>	<b>25000AC</b> <b>6500AC</b>	<b>Madeira</b> <b>Pedra polida</b> <b>Pedra lascada</b>	 <p><b>Nômade</b></p> <p><b>Choupana</b></p> <p><b>Produtor</b></p> <p><b>Egito</b></p> <p><b>Grécia</b></p> <p><b>Roma</b></p> <p><b>Fenícia</b></p> <p><b>Fixa Urbano e rural</b></p>
<b>Proto-história</b>	<b>Idade metais</b>	<b>6500AC</b> <b>1500AC</b>	<b>Cobre</b> <b>Estanho</b> <b>Bronze</b> <b>Ferro</b> <b>Cerâmica</b>	
<b>História</b>	<b>Idade antiga</b>	<b>4000AC</b> <b>500DC</b>	<b>vidro</b>	
	<b>Idade média</b>	<b>500</b> <b>1500</b>	<b>Liga metálicas</b>	
	<b>Idade moderna</b>	<b>1500</b> <b>1800</b>	<b>Concreto</b>	
	<b>Idade contemporânea</b>	<b>1800</b> <b>2001</b>	<b>polímeros</b>	

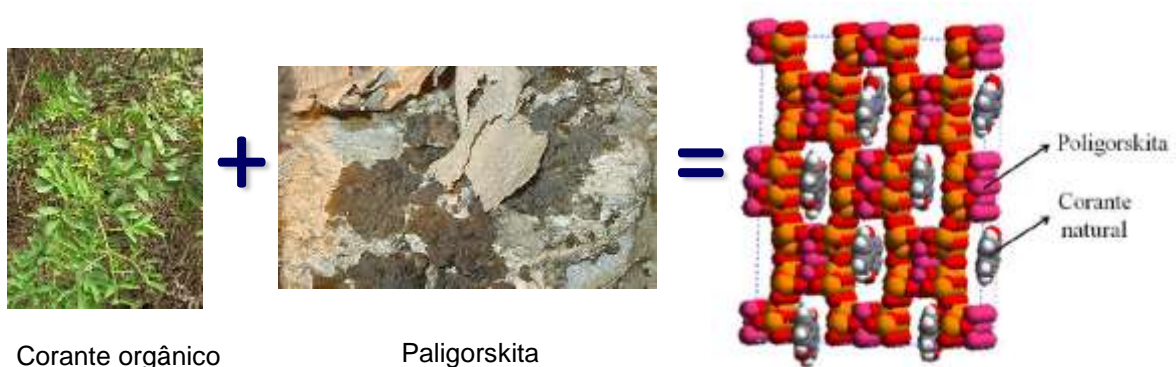
**Figura 1.** Evolução tecnológica dos materiais [1].

Em estudos recentes, há registros de que esses materiais já eram utilizados desde o século VIII. De fato, um dos mais antigos híbridos orgânico-inorgânicos sintéticos, o pigmento Maya blue, originou-se no século VIII pela combinação da cor do pigmento orgânico Índigo blue com a argila mineral Paligorskita. Este material foi encontrado em uma coleção de pinturas (Figura 2) na região Leste do México, nas proximidades de onde vivia a civilização Maia. Esse pigmento resistiu ao intemperismo e mostra estabilidade quando exposto a ácidos, bases e solventes orgânicos. A coloração é atribuída ao pigmento orgânico (corante azul natural) enquanto a resistência e durabilidade são atribuídas ao hospedeiro inorgânico (argila), que oferece uma estrutura nanométrica para o arranjo desse material (Figura 3). A indústria de tintas foi uma das primeiras a comercializar estes materiais no ano 1950, embora nessa época o termo “híbrido orgânico-inorgânico” ainda não fosse mencionado [2-4]. O termo começou a ser utilizado nos últimos 20 anos com o desenvolvimento dos silicatos organicamente modificados, os ORMOSILS [5].





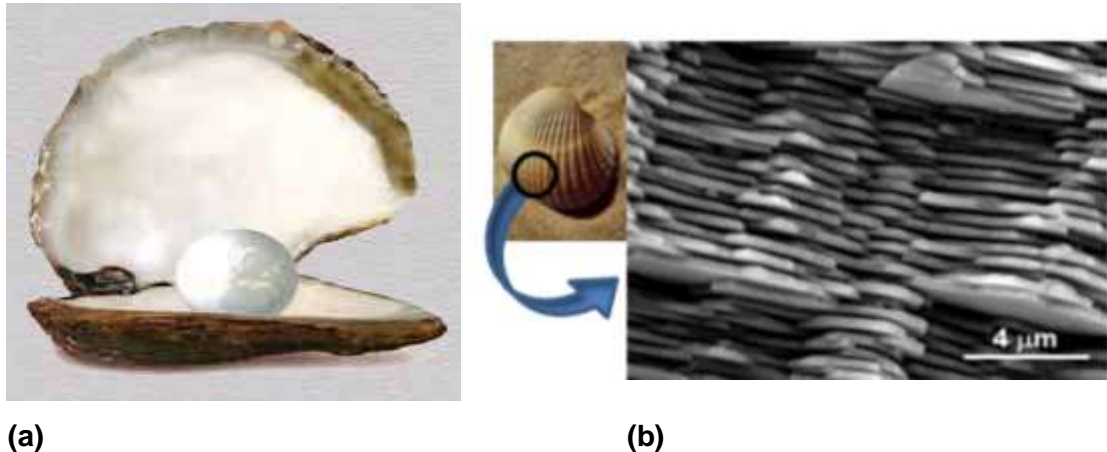
**Figura 2.** Pinturas da civilização Maia na região Leste do México, datadas de aproximadamente 1200 anos atrás [2].



**Figura 3.** Representação dos materiais utilizados para obtenção do Maya blue e a estrutura manométrica do pigmento híbrido: as moléculas do corante azul natural encontram-se encapsuladas dentro dos canais da argila mineral paligorskita [3].

Na natureza existem materiais híbridos com propriedades admiráveis, sintetizados através de processos químicos em meio aquoso, sob condições de pressão e temperatura ambientes. Alguns desses materiais apresentam arquitetura molecular e sinergia entre os seus componentes. Alguns exemplos típicos são o nacre (revestimento das pérolas) que consiste em lamelas nanométricas de aragonita ( $\text{CaCO}_3$ ) dispersas numa mistura de proteínas e polissacarídeos, os ossos, os dentes e as conchas de alguns moluscos, que apresentam propriedades mecânicas extraordinárias (Figura 4). Seguindo esta bioinspiração, em uma tentativa

de obter materiais avançados [6,7], os investigadores começaram a estudar uma forma de reproduzir estas propriedades, tentando aproximar-se do nível de controle da estrutura e propriedades dos compósitos naturais.



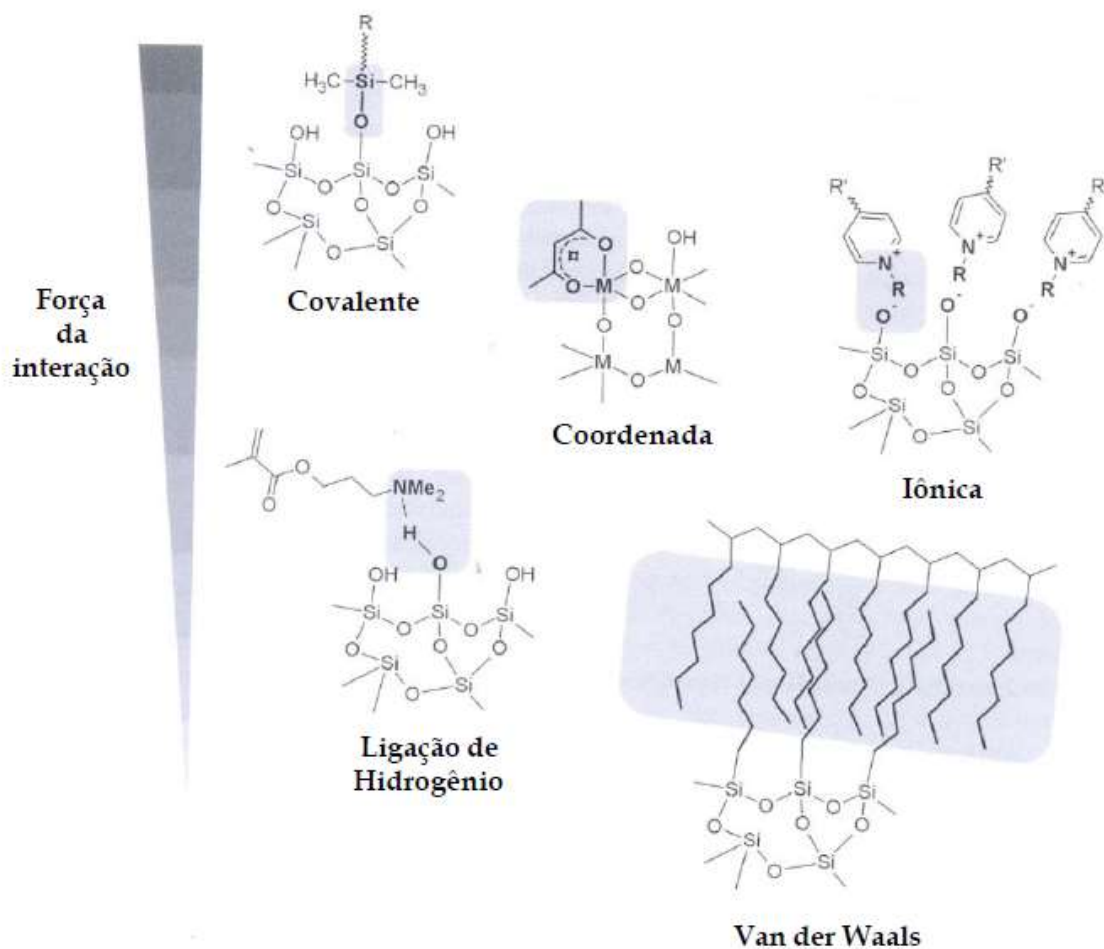
**Figura 4.** Exemplos de materiais híbridos encontrados na natureza. (a) nacre nos revestimentos de pérolas e (b) concha calcária e sua imagem de MEV. Adaptado de [7].

O período de 1980-1995 foi particularmente promissor para esta área dos materiais graças à constituição da comunidade sol-gel. SANCHEZ et al. utilizaram o termo “híbrido orgânico-inorgânico” pela primeira vez em 1992, quando a entrada da das reações químicas em condição padrão criou um “tsunami científico” no domínio da ciência dos nanomateriais. Alguns materiais híbridos já foram patenteados por empresas como Dupont, Dow Corning, 3M, e outras, e também fabricados em vários domínios, dentro deles: pinturas (nano-pigmentos inorgânicos suspensos em misturas orgânicas), papel (polímeros celulósicos de ligações cruzadas por espécies oxo-metálicas), agentes de acoplamento tais como silanos, silicones e outras moléculas metalorgânicas que permitem a modificação de vidro, cerâmica ou superfícies metálicas [4-8].

A denominação material híbrido é usada para diversos sistemas, caracterizando uma grande família de materiais, tais como polímeros de coordenação cristalinos altamente ordenados, compostos amorfos produzidos pelo método sol-gel, e materiais com ou sem interações químicas entre as unidades orgânicas e inorgânicas (híbrido orgânico-inorgânico). Quanto à composição, os híbridos orgânico-inorgânicos podem ser constituídos de diferentes fases orgânicas como epóxi, poliuretana, PMMA ou poli(metil metacrilato), POE ou poli(óxido de

etileno), PPO ou poli(óxido de propileno), entre outros; e diferentes fases inorgânicas, como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , argilas, entre outros. O grande número de combinações e proporções possíveis entre os componentes inorgânicos e orgânicos possibilita modelar as propriedades do material resultante, e essa versatilidade propicia um grande potencial em diferentes aplicações [9].

Kichelbick define material híbrido como aquele que inclui duas porções misturadas na escala molecular [8,9]. Esse autor classifica os materiais híbridos orgânico-inorgânico em duas vertentes, de acordo com a natureza de interação entre as duas fases: (i) Classe I: materiais híbridos onde predominam forças de Van Der Waals, ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas; (ii) Classe II: materiais híbridos que apresentam interações fortes entre os componentes do tipo ligações covalentes. Alguns exemplos desses tipos de interação entre os componentes ou fases são mostrados na Figura 5.



**Figura 5.** Tipos de interação entre as fases orgânica e inorgânica correspondentes à classificação de Kichelbick para os materiais híbridos [9].

## I.2 Nanocompósitos

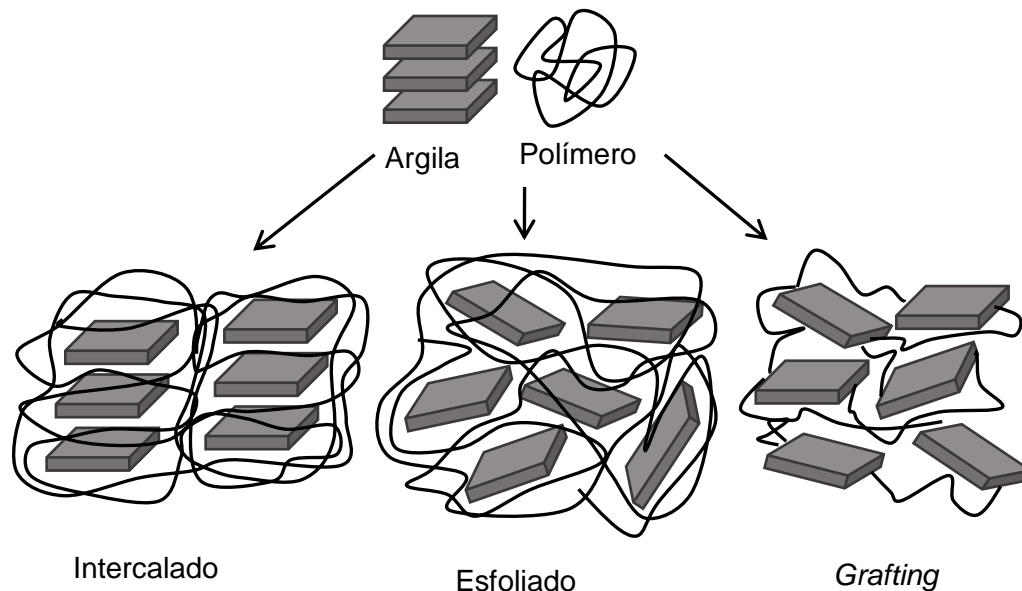
Nos compósitos convencionais as fases estão segregadas, havendo domínios inorgânicos e orgânicos bem definidos, enquanto materiais híbridos são nanocompósitos, ou seja, as fases encontram-se dispersas em nível molecular ou nanométrico. Pelo menos um dos componentes tem uma dimensão que varia de alguns angstroms (Å) a vários nanômetros (nm). Em comparação com os compósitos convencionais os materiais híbridos tem a vantagem de apresentar melhores propriedades mecânicas, térmicas e elétricas não resultantes unicamente da composição, mas sim, do arranjo estrutural dos seus componentes. As interações que tais materiais nanoestruturados estabelecem no seu domínio espacial são muito mais efetivas que em uma escala micrométrica ou macrométrica (compósitos). Devido a isso, há um grande interesse em usar técnicas espectroscópicas que permitem os estudos dos materiais híbridos em escala nanométrica para verificar de que maneira o sinergismo entre as fases ocorre e também moldar a rota de síntese de acordo com as propriedades de interesse do material final [10].

O conceito de nanocompósito, entre polímeros e argila (silicatos lamelares), foi introduzido no final da década de 1980, quando a Toyota lançou carros com autopeças formadas por nanocompósitos, e posteriormente abriram-se as mais diversas áreas para aplicação desses compostos [11].

Os nanocompósitos polímero-argila tornaram-se um tema importante na pesquisa de materiais híbridos poliméricos. As argilas são interessantes para a obtenção de nanocompósitos porque possuem alta disponibilidade, baixo custo, bom desempenho e boa processabilidade além de poder se dispersar em escala nano.

Os nanocompósitos polímero-argila podem assumir três diferentes estruturas, representadas na Figura 6, conhecidas como: intercalada, esfoliada e as obtidas pela rota *grafting* (enxertado). Na estrutura intercalada o espaçamento basal da argila (região entre as lamelas da argila) é preenchido pelas cadeias poliméricas e a estrutura ordenada é mantida; a partir de medidas de difração de raios X (DRX) e espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS) é possível verificar a estrutura periódica de longo alcance do material, bem como a variação do espaçamento basal a medida que o polímero se intercala entre os planos. A segunda estrutura representada é a esfoliada, onde os planos da argila encontram-se dispersos na matriz polimérica, de forma que ocorre perda de periodicidade no material. Por

último, no caso do nanocompósito enxertado (*grafting*) uma ligação covalente entre o polímero e a argila é formada, fato que será discutido nas próximas secções. Todas as estruturas aqui apresentadas alteram as propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos [11-15].



**Figura 6.** Estrutura dos três tipos de nanocompósitos: intercalado, esfoliado e *grafting*.

### I.3 Argilas

Os registros mais antigos de utilização de argila pela humanidade são datadas de 8,5 a 12,5 milhões de anos atrás. As argilas eram, e continuam sendo, empregadas no desenvolvimento de objetos/utensílios domésticos e decorativos; moldados e cozidos no sol ou mesmo no fogo. As argilas são geralmente formadas por intemperismo de rochas, em geral, ígneas ou metamórficas e são de grande abundância na terra [16,17].

Santos [17] define as argilas como materiais de ocorrência natural, textura terrosa e granulação fina que apresentam plasticidade variável quando misturados com água. Os constituintes essenciais de uma argila são minerais daí vem o nome de argilominerais, como é conhecida. Os argilominerais são quimicamente compostos por silicatos hidratados de alumínio, magnésio ou ferro, com partículas de tamanho médio inferior a 2  $\mu\text{m}$  e de estrutura cristalina lamelar ou fibrosa. As argilas ainda podem conter outros materiais e minerais, tais como matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, calcita, feldspato, dolomita e outros minerais residuais cristalinos ou amorfos.

Os argilominerais lamelares são denominados filossilicatos (do grego phyllos significa folha) e são divididos com base na semelhança de sua composição e estrutura cristalina. As lamelas dos filossilicatos podem ser formadas pela combinação de uma folha tetraédrica e uma octaédrica (1:1) ou pela combinação de duas folhas tetraédricas e uma octaédrica (2:1). Geralmente as folhas tetraédricas são de silício e as octaédricas de alumínio. Porém diferentes elementos podem ocupar os sítios tetraédricos e octaédricos dando origem a um grande número de diferentes argilominerais. Os vértices dos grupos tetraédricos e octaédricos são compostos por átomos ou íons oxigênio e por hidroxilas, que estão ao redor de pequenos cátions. Grupos octaédricos, geralmente, possuem um certo grau de substituição isomórfica por átomos de magnésio, ferro entre outros.

Os argilominerais são divididos em grupos, como apresentado na Tabela I. Vamos fixar nossa atenção ao grupo das esmectitas, com destaque para a montmorilonita que é objeto de estudo desta dissertação.

**Tabela I.** Grupos de argilominerais mais relevantes [17].

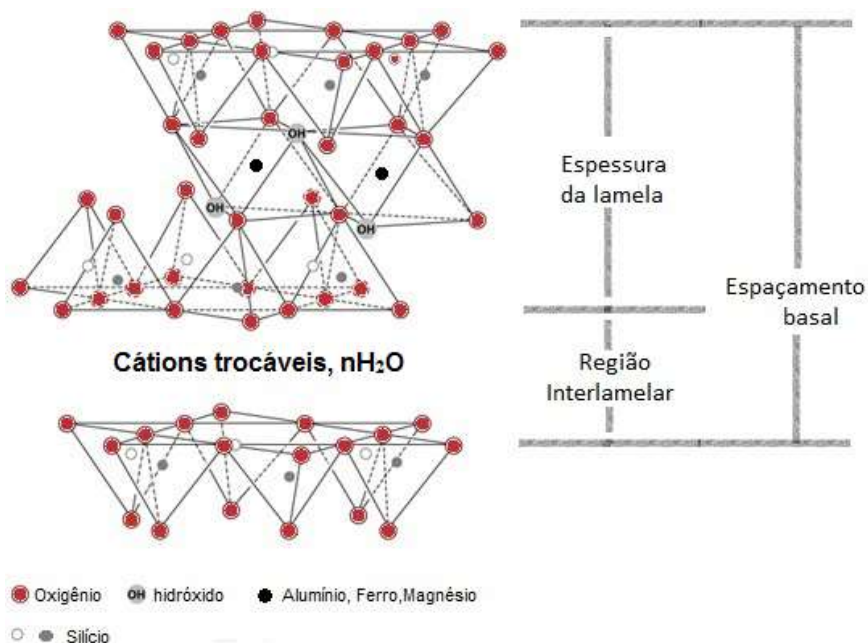
Família	Grupo	Exemplo de Argilominerais
2:1	Esmectitas	Montmorilonita
1:1	Caulinita	Caulinita
1:1	Serpentinas	Amianto
2:1	Talco pirofilita	Talco
2:1	Micas	Mica moscovita
2:1	Vermiculitas	Macro-vermiculitas
2:1	Cloritas	Clorita

#### **I.4 Grupo das esmectitas, Montmorilonita**

As esmectitas são as argilas mais comumente utilizadas como cargas para termoplásticos, cujas propriedades mecânicas e térmicas são melhoradas com a

adição de pequenas quantidades de argila. Uma das principais razões da utilização destas argilas em termoplásticos é o baixo custo do material final.

As esmectitas pertencem a família de filossilicatos 2:1, estrutura constituída de duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina que são unidas entre si por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas; essas três folhas formam uma camada, que tem cerca de 1nm, e que são empilhadas umas sobre as outras com ordem dependendo do argilomineral. Suas dimensões laterais vão desde 30nm até alguns micrometros. O empilhamento destas placas é regido por forças polares relativamente fracas e por forças de Van der Waals; entre as placas há a região interlamelar na qual residem cátions trocáveis, que podem ser hidratados ou não,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^+$ , com a função de compensar as cargas negativas geradas pelas substituições isomórficas que ocorrem no retículo, geralmente  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$  e/ou  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ . A Figura 7 representa muito bem a estrutura da esmectita montmorilonita (MMT), na qual a substituição ocorre preferencialmente na folha octaédrica de alumínio por átomos de  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$ . As camadas de MMT são planares, e apresentam espaçamento basal da ordem de 10 a 15 Å [18].



**Figura 7.** Representação esquemática da estrutura de uma argila montmorilonita [18,19].

A montmorilonita recebeu essa denominação por ter sido encontrada pela primeira vez por Knight em 1896 na cidade de Montmorillon na França. A MMT é a mais abundante entre as esmectitas e a mais empregada na produção de nanocompósitos poliméricos. A composição da montmorilonita é variável em

decorrência da região geográfica e do número de camadas encontradas nas jazidas. Sua fórmula química geral pode ser escrita da seguinte forma,  $M_x (Al_{3-4} Mg_{0-1,4} Fe_{0-1}) Si_{2-8} O_{10} (OH)_x \cdot nH_2O$ , onde M representa o cátion trocável e x o grau de substituição isomórfica [20,21]. Os valores subscritos nos elementos correspondem a faixa de porcentagem em sua composição.

A camada da MMT apresenta uma dimensão em escala nanométrica e uma grande área superficial para um dado volume, conferindo a este material propriedades físico-químicas diferenciadas em comparação a um mesmo material que não tenha partículas em escala nano. As principais características da MMT consistem nas folhas lamelares com espessura de 1nm e largura que varia de 50 a 500nm, área superficial da ordem de 75 a 150 m<sup>2</sup>/g e capacidade de troca catiônica (CTC) de 80 a 150 meq/100g [17].

### **I.5 Capacidade de troca catiônica (CTC)**

O termo capacidade de troca catiônica de uma argila nada mais é que a quantidade de íons, no caso cátions, que uma argila pode adsorver ou trocar; note que esse processo acontece na região interlamelar [22]. Esta é uma propriedade inteiramente ligada às substituições isomórficas nas camadas octaédricas da MMT, e conseqüentemente, influenciada pela natureza do solo onde a argila foi formada. Por isso, montmorilonitas de diferentes origens mostram diferenças na CTC. Segundo Santos [17], a capacidade de troca de íons é uma propriedade importante dos argilominerais, visto que os íons permutáveis têm influência direta nas propriedades físicas, químicas e tecnológicas de uma argila. Os cátions de troca podem ser orgânicos ou inorgânicos.

Uma argila organofílica, que contém alquilamonios como cátions orgânicos na região interlamelar, apresenta energia de superfície menor. As espécies orgânicas, quando intercaladas, se difundem tornando as camadas da argila mais espaçadas. Então, a CTC da MMT influencia na quantidade de íons amônio que estará presente no domínio interlamelar e, portanto, controla o espaçamento favorecendo a entrada posterior de outros compostos, por exemplo, os polímeros em uma nanocompósito polímero/argila. A intercalação de um polímero em uma argila organofílica se dá principalmente devido a presença do grupo alquilamônio, pois ao abaixar a energia superficial este grupo permite que outras espécies orgânicas com diferentes graus de polaridade possam ser intercaladas [17, 23].

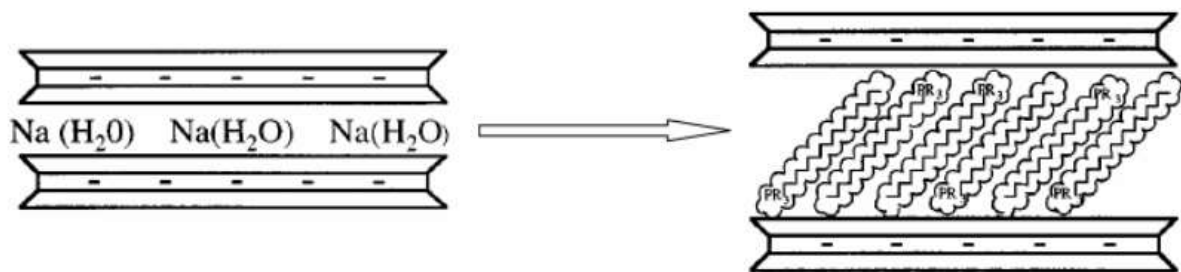


**Tabela II.** Cloisites comerciais e os sais quaternários de amônio modificadores, utilizados como cátion de troca [28].

ARGILAS ORGANOFÍLICAS	MODIFICADOR ORGÂNICO	ESTRUTURA QUÍMICA
Cloisite Na <sup>+</sup>	Nenhum	Nenhum
Cloisite 15A	2M2HT: dimetil, sal quaternário de amônio	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{HT} \\   \\ \text{HT} \end{array}$ <p>HT: cadeia carbônica (~65% C18, ~30% C16, ~5% C14)</p>
Cloisite 20A	O mesmo que a Cloisite 15A	O mesmo que a Cloisite 15A
Cloisite 30B	MT2EtOH: metil, bis-2-hidroxietil, sal quaternário de amônio	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH} \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{HT} \\   \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$ <p>HT: cadeia carbônica (~65% C18, ~30% C16, ~5% C14)</p>
Cloisite 93A	M2HT: metil, sal quaternário de amônio	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{HT} \\   \\ \text{HT} \end{array}$ <p>HT: cadeia carbônica (~65% C18, ~30% C16, ~5% C14)</p>
Cloisite 25A	2MHTL8: dimetil, 2-etilhexil, sal quaternário de amônio	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{N}^+-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3) \\   \\ \text{HT} \end{array}$ <p>HT: cadeia carbônica (~65% C18, ~30% C16, ~5% C14)</p>
Cloisite 10A	2MBHT: dimetil, benzil, sal quaternário de amônio	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{HT} \end{array}$ <p>HT: cadeia carbônica (~65% C18, ~30% C16, ~5% C14)</p>

## I.6 Argilas Organofílicas derivadas da MMT

As argilas organofílicas comerciais derivadas da MMT são muito utilizadas em compósitos poliméricos para diversas aplicações [24-27]. Estas argilas, geralmente, possuem como cátion de troca o sal quaternário de amônio que é um cátion de cadeia longa ( $n > 10$ ) e pode se acomodar na região lamelar em diferentes formas tornando as lamelas mais ou menos afastadas. (Figura 8). A Tabela II mostra as argilas organofílicas derivadas da MMT comercializadas pela *Southern Clay Product* [28], conhecidas também como Cloisites<sup>®</sup>, que se diferem basicamente, mas não somente, pela estrutura do sal quaternário de amônio.



**Figura 8.** Esquema da intercalação de moléculas orgânicas no domínio interlamelar, indicando que o sal quaternário de amônio não está necessariamente arranjado de forma paralela à lamela [29].

As argilas Cloisites são biodegradáveis, surfactantes e não tóxicas, encontrando uma grande variedade de aplicações no uso doméstico: amaciantes de tecido, condicionadores de cabelo e como germicidas; são utilizadas também em cosméticos, graxas lubrificantes e tintas [17].

Neste trabalho, foram utilizadas as argilas organofílicas Cloisite<sup>®</sup> 15A e Cloisite<sup>®</sup> 93A, que foram escolhidas devido a estrutura do cátion que ocupa a região interlamelar; este cátion apresenta a menor complexibilidade e poderia facilitar a elaboração do modelo a ser usado nos cálculos teóricos. Porém, devido ao tempo limitado para desenvolvimento de uma dissertação de mestrado abrangendo 2 áreas, teórica e experimental, não foi possível a realização desse tipo de cálculo, mas sim um mais simples, mas de grande importância para este estudo e para embasar futuros trabalhos que possam surgir.

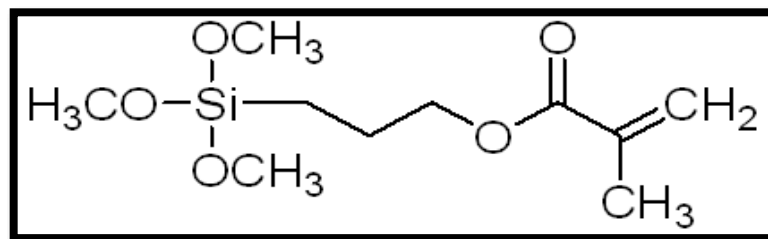
## I.7 Funcionalização das argilas organofílicas 15A e 93A

Nas reações chamadas de funcionalização, a molécula é ligada quimicamente à lamela concedendo novas funções ao composto. O processo de funcionalização de argilas difere do processo de obtenção das argilas organofílicas discutido anteriormente, que se baseia na inserção de moléculas orgânicas pelo mecanismo da troca catiônica, que é reversível. Há dois métodos principais de obtenção de argilas minerais modificadas com polímeros: adsorção física do polímero na superfície da argila e o *grafting*, que consiste na reação entre os grupos Si-OH da parte inorgânica da argila funcionalizada com os grupos reativos do polímero (composto orgânico). No primeiro caso, a estrutura da argila mineral não é modificada, mas as forças de interação entre a matriz polimérica e a superfície da argila são fracas. Quando ocorre funcionalização da argila através do *grafting* há formação de ligações covalentes entre o polímero e a superfície de argila, o que aumenta consideravelmente a resistência mecânica e térmica [25]. A imobilização destas moléculas pode ser restrita à superfície do cristal (o espaçamento basal se mantém inalterado) ou pode ocorrer na região interlamelar, neste caso com expansão do espaçamento basal ( $d_{001}$ ). A concentração de modificador na superfície da argila dependerá tanto da densidade de grupos silanóis como do efeito estérico ocasionado pelo composto orgânico. O composto resultante pode ser definido como material híbrido ou mais especificamente, material inorgânico lamelar modificado [30].

A modificação química na superfície do material inorgânico, a argila, tem como objetivo associar as propriedades da matriz com o agente modificador, no caso o polímero. Dessa forma o material final, híbrido inorgânico-orgânico, terá propriedades superiores aos dos componentes separados. Porém, para que haja a união dessas duas fases se faz necessário agentes acopladores que permitam a compatibilização entre argila e matriz polimérica.

Os silanos são os agentes acopladores mais empregados no setor industrial. Os compostos que possuem ao menos uma ligação C-Si são denominados organosilanos. Estas espécies normalmente apresentam estrutura  $R-SiX_3$ , em que R é a cadeia orgânica funcional e X o grupo hidrolisável (alcóxidos). O processo de organofuncionalização consiste na imobilização de moléculas de organossilano modificado com grupos funcionais específicos. A introdução deste composto ocorre

pela interação entre o radical alcoxi e as hidroxilas superficiais da argila (grupos OH das extremidades da lamela) formando ligação química de caráter covalente forte [31]. Esse processo pode ser conduzido em ambiente anidro ou em meio aquoso. Nesta dissertação foi dado ênfase ao método *grafting* para modificação das argilas Cloisite® 15A e Cloisite® 93A, também chamadas daqui para frente de argilas “15A e 93A”, utilizando como modificador ou agente funcionalizante o organoalcoxisilano (trimetoxisilil)propil metacrilato (TMSM), apresentado na Figura 9, que será o acoplador entre argila e polímero para formação dos materiais híbridos.



**Figura 9.** Formula estrutural da molécula de TMSM usada na funcionalização das argilas.

Na literatura há alguns trabalhos que envolvem a funcionalização de argilas com agentes acopladores diversos, que permitem a união entre polímero (fase orgânica) e argila (fase inorgânica) melhorando propriedades físico-químicas no âmbito térmico, mecânico e elétrico em relação ao polímero empregado [32,33]. Além do mais, não somente o material híbrido final é interessante, mas também o precursor argila-acoplador, pois há vários estudos que exploram as funcionalidades adquiridas por uma argila modificada, por exemplo, sua capacidade de remover metais pesados (chumbo, cádmio, arsênio, entre outros) [34, 35]. Entre outras aplicações, argilas funcionalizadas são empregadas na (i) modificação de eletrodos para biosensores [36], (ii) imobilização de fármacos [37] e (iii) adsorção de compostos tóxicos [34].

## **I.8 Poli(metil metacrilato) – PMMA**

O poli(metil metacrilato), também conhecido como *plexiglass* ou vidro acrílico, é um polímero termoplástico, rígido, transparente, com grande resistência ao impacto, baixa reatividade, fácil coloração e extensivamente usado no cotidiano. O que define essas características físicas e químicas do PMMA é sua massa

molecular média, distribuição e estrutura da cadeia. A partir dessas propriedades o PMMA possui aplicações comerciais nas mais diversas áreas.

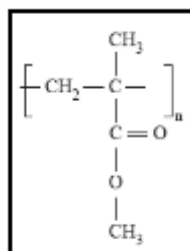
O PMMA foi descoberto na década de 20 pela empresa *Rohm and Haas* e começou a ser produzido comercialmente na década de 30. Dentre suas aplicações pode-se citar; confecção de peças óticas (lentes, tampas de equipamentos), no setor automotivo (lanternas, painéis indicadores e triângulos), na saúde (embalagens de comprimidos, sondas, incubadoras) e muitos outros.

Este polímero é constituído de cadeias lineares (Figura 10), com densidade de aproximadamente 1,2 g/cm<sup>3</sup>. É um polímero totalmente amorfo devido à configuração aleatória dos átomos de carbono assimétrico, sua temperatura de transição vítrea T<sub>g</sub> encontra-se em torno de 100 °C [38,39].

O PMMA é obtido pela polimerização via radicais livres do monômero metil metacrilato (MMA), que resulta em cadeias poliméricas com diferentes terminações ou contendo ligações do tipo cabeça-cauda e cabeça-cabeça.

Uma das vantagens de se utilizar o PMMA em relação aos outros polímeros transparentes é a possibilidade de despolimerização total, caminho inverso a polimerização que permite a recuperação do monômero. Essa característica do PMMA é de interesse industrial, quando considerado seu largo consumo.

A forma de degradação térmica desse polímero termoplástico depende tanto da atmosfera como do estilo da cadeia. Em uma situação ideal, o mecanismo de degradação seria a despolimerização, que como exposto anteriormente resultaria no MMA como único produto. Sob atmosfera de N<sub>2</sub> a degradação do PMMA ocorre em 3 etapas conforme a temperatura aumenta: i) despolimerização iniciada pelos segmentos tipo cabeça-cabeça, ii) despolimerização iniciada nas terminações insaturadas e finalmente iii) a despolimerização randômica que abrange as ligações cabeça-cauda. Por outro lado, sob atmosfera ar ou oxigênio, pode ocorrer reação com as cadeias em decomposição (subprodutos) gerando outros produtos finais [40,41].



**Figura 10.** Fórmula estrutural do poli(metilmetacrilato) – PMMA.

## I.9 Estudos Teóricos: uma abordagem *ab initio*

O desenvolvimento de computadores cada vez mais eficientes surgiu como uma nova opção para realizar ciência; uma ciência que foge um pouco de laboratórios convencionais, e permitiu outras alternativas para se fazer pesquisa. A implementação de sistemas computacionais interligados aos métodos teóricos possibilita um avanço no estudo de sistemas grandes e complexos encontrados nas mais diversas áreas da ciência. Uma área em destaque atualmente é a química molecular que proporciona a descrição de sistemas moleculares complexos com amplo nível de precisão, antes limitado a informações experimentais. Nesta seção serão apresentadas as principais teorias e conceitos envolvidos na metodologia de cálculos computacionais para o estudo de sistemas cristalinos, como no caso, o cristal molecular de montmorilonita. A predição de propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas de materiais a partir de métodos de química quântica computacional é um tema dominante na física e na química do estado sólido, fato que justifica parte do desenvolvimento desse trabalho.

Os métodos teóricos em química molecular podem ser separados em métodos clássicos ou métodos quânticos. A abordagem a ser utilizada vai depender do tipo de problema a ser tratado, que inclui o conjunto dos dois métodos para cálculos híbridos ou sequenciais. Quando se deseja o estudo de ligação química e propriedades ópticas e eletrônicas o método utilizado deve ser o de base quântica. Neste trabalho a abordagem é feita quanticamente com algumas variações em cálculos híbridos.

O modelo de orbitais moleculares é um dos fundamentos de todos os métodos apresentados nesse estudo. Ainda há a opção de duas abordagens a serem empregadas. Existem os métodos chamados *ab initio*, em que as soluções são obtidas com a resolução de todas as equações, sem referência ou dados de qualquer resultado experimental. Assim, o termo *ab initio* nada mais é que cálculos quânticos de “primeiros princípios”, onde as únicas ferramentas utilizadas são as informações fundamentais de cada átomo do sistema (raio atômico, eletronegatividade, estrutura eletrônica, energia de rede, entre outros). O outro método é o semi-empírico, onde algumas simplificações baseadas em dados experimentais e em outros resultados teóricos são utilizadas. Nesta dissertação, os cálculos foram realizados basicamente por métodos *ab initio*.

Para estudar sistemas quânticos constituídos por muitas partículas usando o método de primeiros princípios é necessário utilizar a equação de Schrödinger. Entretanto, a resolução satisfatória desta equação só é possível para sistemas pequenos, com poucos átomos ou moléculas. A necessidade de estudar sistemas químicos maiores, com dezenas e até centenas de átomos, e conseqüentemente chegando a milhares de elétrons, induziu o uso de uma série de aproximações desenvolvidas no século XX, e que serão apresentadas a seguir [42].

### I.10 Teoria do Funcional da Densidade – DFT

Os códigos em química quântica computacional tornaram-se cada vez mais versáteis. Dentre os métodos que servem como ferramenta para cálculos de estrutura eletrônica, merecem destaque o método de Hartree-Fock (HF) e a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), que praticamente domina os cálculos de primeiros princípios na área de física e química do estado sólido [42-43].

Assim, é importante conhecer a implementação e o funcionamento das rotinas de DFT nestes códigos e também como chamar os funcionais disponíveis.

E. Schrödinger, em 1926, sugeriu uma forma para descrever um sistema quântico a partir da resolução de um conjunto de equações de onda na forma:

$$\hat{\mathcal{H}} \Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \mathcal{E}_n \Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (1)$$

onde  $\hat{\mathcal{H}}$  é o operador hamiltoniano do sistema cristalino,  $\mathcal{E}_n$  são os autovalores de energia do sistema,  $\Psi_n$  são as funções de onda que dependem de  $\mathbf{R}$  e  $\mathbf{r}$ , os vetores posição dos núcleos e dos elétrons, respectivamente.

Na química molecular, propriedades de interesse tais como: i) estruturais; ii) eletrônicas; iii) magnéticas; iv) vibracionais e v) ópticas estão relacionadas à resolução de um problema de um sistema com muitos corpos. De modo geral, a matéria é um conjunto de átomos interagentes, muitas vezes sobre a influência de um campo externo. A hamiltoniana deste sistema pode ser escrita como:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\sum_{I=1}^P \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^P \sum_{J \neq I}^P \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (2)$$

$$+ \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - e^2 \sum_{I=1}^P \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|},$$

onde o primeiro e segundo termo representam a energia cinética associada aos núcleos atômicos e aos elétrons, o terceiro e quarto termos à energia potencial de repulsão núcleo-núcleo e elétron-elétron, respectivamente, e o quinto termo à atração elétron-núcleo. A aplicação desta hamiltoniana na equação (1) não permite sua resolução analítica, devido ao acoplamento das grandezas envolvidas (problema de "muitos corpos", mistura de variáveis). Soluções numéricas só são possíveis levando em consideração algumas aproximações.

Devido à grande diferença entre as massas dos elétrons e dos núcleos, uma aproximação conhecida como "princípio adiabático", denominada aproximação de *Born-Oppenheimer*, reduz o problema de muitos corpos à solução de elétrons interagindo com núcleos congelados [43-44]. Ou seja, o primeiro e o terceiro termo são retirados da equação (2) pelo fato dos termos eletrônicos serem muito maiores que os termos nucleares, de forma que o movimento nuclear é separado do movimento eletrônico. Desse modo, ao invés de resolver a equação de Schrödinger para todas as partículas simultaneamente, resolve-se primeiro a parte eletrônica para cada posição fixa dos núcleos e, posteriormente o movimento nuclear.

Mesmo usando a aproximação de Born-Oppenheimer, ainda há um sistema de N elétrons interagentes, o que configura um sistema quântico de muitos corpos. Soluções analíticas satisfatórias, somente são conhecidas para sistemas atômicos e moleculares que possuem poucos elétrons.

Como mencionado anteriormente, para um sistema quântico de muitos corpos, a resolução da equação (1) é muito difícil ou mesmo impossível. A teoria do funcional da densidade (DFT) mostra ser possível a determinação das propriedades físico-químicas de um dado sistema quântico, a partir do conhecimento da densidade eletrônica do estado fundamental, ou seja, o cálculo das propriedades eletrônicas de um dado sistema se reduz ao problema de elétrons interagentes em um potencial efetivo. Deste modo a energia do sistema pode ser descrita como um



funcional da densidade. A natureza de muitos corpos está incorporada na teoria a partir do funcional energia de troca-correlação  $E_{xc}[n]$ . Em 1964, Hohenberg e Kohn (HK) [45,46] propuseram dois teoremas básicos, nos quais está alicerçada a Teoria do Funcional da Densidade:

Teorema 1: Para qualquer sistema de partículas interagentes em um potencial externo  $V_{ext}(\mathbf{r})$ , o potencial  $V_{ext}(\mathbf{r})$  é determinado univocamente, exceto por uma constante, pela densidade do estado fundamental  $n_0(\mathbf{r})$  [44].

Teorema 2: O funcional energia  $E[n]$  em termos da densidade  $n(\mathbf{r})$  pode ser definido válido para qualquer potencial externo  $V_{ext}(\mathbf{r})$ . Para qualquer  $V_{ext}(\mathbf{r})$  particular, a energia do estado fundamental do sistema é o valor mínimo global deste funcional, e a densidade que minimiza este funcional é exatamente a densidade do estado fundamental  $n_0(\mathbf{r})$  [44].

A partir destes dois teoremas é possível inferir que todas as propriedades do sistema podem ser totalmente determinadas considerando a densidade do estado fundamental  $n_0(\mathbf{r})$ . Do ponto de vista matemático, Kohn e Sham propuseram a substituição do problema original de muitos corpos por um problema auxiliar de partículas independentes, onde a densidade  $n_0(\mathbf{r})$  de um sistema de partículas interagentes pode ser escrita a partir da densidade do estado fundamental de um sistema auxiliar de partículas não interagentes. A aproximação para a interação de muitos corpos fica a cargo do funcional de troca e correlação. Para a  $i$ -ésima partícula pode-se escrever uma expressão do tipo equação de Schrödinger:

$$\left(\hat{\mathcal{H}}_{KS} - \varepsilon_i\right)\phi_i(r) = 0 \quad (3)$$

Onde  $\phi_i(r)$  é a função de onda e a Hamiltoniana efetiva é dada por:

$$\hat{\mathcal{H}}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS} \quad (4)$$

onde o *Potencial de Kohn-Sham* ( $V_{KS}$ ) é a soma dos potenciais de interação núcleo-elétron ( $V_{ne}$ ), interação elétron-elétron ( $V_H$ ) e de troca-correlação ( $V_{xc}$ ):

$$V_{KS} = V_{ne} + V_H + V_{xc} \quad (5)$$

e a densidade,  $n(\mathbf{r})$ , é expressa como:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) \quad (6)$$

onde  $\phi_i^*(\mathbf{r})$  e  $\phi_i(\mathbf{r})$  são funções bases ortonormais de partícula única.

Essas relações também são conhecidas como equações de Kohn-Sham. É válido lembrar que essas expressões são independentes de qualquer aproximação feita para o termo de troca-correlação. Por outro lado, o funcional energia total do sistema pode ser escrito como:

$$E[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + E_{ne}[n(\mathbf{r})] + E_H[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (7)$$

onde o termo  $T_s[n(\mathbf{r})]$  refere-se ao funcional energia cinética do sistema de elétrons não interagentes,  $E_{ne}[n(\mathbf{r})]$  ao funcional energia íon-elétron,  $E_H[n(\mathbf{r})]$  ao funcional energia elétron-elétron e  $E_{ex}[n(\mathbf{r})]$  representa o funcional de troca-correlação.

Uma questão que surge naturalmente é como representar a função de densidade eletrônica  $[n(\mathbf{r})]$ . Como a expressão analítica desta função densidade não é conhecida, uma alternativa é utilizar as equações de Kohn-Sham e a partir de um processo numérico auto-consistente determinar numericamente a densidade eletrônica do estado fundamental do sistema  $n_0(\mathbf{r})$ .

### **I.11 Aproximações para a densidade local (LDA) e gradiente de densidade generalizado (GGA)**

De acordo com a equação (7) a energia total do sistema é dependente da determinação do termo de energia de troca-correlação. Para este termo as aproximações de densidade local LDA (*Local density approximation*) e de gradiente de densidade generalizado GGA (*generalized gradiente approximation*) [44-48] estão entre as mais populares. Para a aproximação LDA, assumi-se que a energia de troca-correlação por elétron é igual aquela de um gás de elétrons homogêneo. Assim, o sistema é tratado como localmente homogêneo.

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3 r \quad (8)$$

$$\text{com } V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)} = \frac{\delta[n(r)\varepsilon_{xc}(r)]}{\delta n(r)} \quad (9)$$

$$\text{e } \varepsilon_{xc}(r) = \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[n(r)] \quad (10)$$

Para sistemas fortemente correlacionados, onde a densidade eletrônica  $[n(r)]$  não é uniforme, a aproximação da densidade de gás de elétrons uniforme não é uma boa aproximação, de forma que é recomendável expressar o funcional  $E_{xc}[n(r)]$  em termos do gradiente da densidade de carga total.

A aproximação do gradiente generalizado-GGA surgiu da tentativa de melhorar a aproximação LDA, para sistemas onde a distribuição eletrônica não é uniforme e, portanto, não pode ser tratada como um gás de elétrons. O GGA baseia-se no fato de que a energia de troca-correlação depende de um gradiente local da densidade de carga. Embora existam tipos diferentes de GGA, neste estudo utilizamos a aproximação GGA-PBE, desenvolvida por Perdew, Burke e Ernzerhof [47]. A equação funcional do GGA é:

$$E_{xc}^{GGA}[n(r)] = \int f(n(r), \nabla n(r)) d^3r \quad (11)$$

em que a energia  $E_{xc}^{GGA}$  é uma função dependente de duas variáveis. É comum separar as contribuições de troca  $f_x$  e de correlação  $f_c$  para essa energia.

$$E_{xc}^{GGA} = f_x + f_c \quad (12)$$

Existem outras aproximações mais modernas que propõem ir além do GGA, que diferem em como os funcionais da equação (12) são escritos e compostos, fazendo com que a energia de troca e correlação dependa de outros fatores. Por exemplo, o chamado meta-GGA, conhecido também como mBJ-GGA (*mBJ-modified Becke Johnson potential*) criado por Tran e Blaha em 2009, considera a contribuição do Laplaciano e dos orbitais. Esse funcional permite aproximar valores de *bandgap* teórico com o valor do *bandgap* experimental, ou seja, melhorar a concordância entre os resultados teóricos e os obtidos experimentalmente [49].

Outro exemplo é encontrado quando se analisa as dificuldades em expressar as contribuições da energia de troca que podem ser consideradas incluindo a componente exata da energia de troca calculada via método de Hartree-Fock. Estes tipos de funcionais que combinam várias teorias de troca e de correlação são chamados funcionais híbridos, também conhecidos como híbrido-GGA. O híbrido BLYP, por exemplo, é composto pelo termo de troca proposto por Beck (B) [50] e o termo de correlação proposto por Lee, Yang e Parr (LYP) [51]. Ambos os exemplos citados foram empregados nesse trabalho para aumentar a precisão na descrição do sistema cristalino da montmorilonita.

### **I.12 Pontos $k$ 's e Energia de corte**

Um determinado sistema cristalino, descrito em termos de uma rede de Bravais, pode ser construído a partir de uma cela mínima denominada cela unitária (cela de Wigner-Seitz). Analogamente, é possível representar o mesmo cristal em uma rede recíproca, construído a partir de uma cela unitária denominada Primeira Zona de Brillouin (ZB). A ZB pode ser mapeada a partir de um conjunto de pontos  $k$ 's. Portanto, a descrição do cristal a partir do estudo da ZB depende da representação destes pontos. Numericamente, o método de Monkhorst-Pack permite eleger uma amostragem de pontos  $k$ 's [52] de tal forma que o cristal seja bem descrito em toda ZB.

O Teorema de Bloch afirma que a função de onda eletrônica para cada ponto  $k$  pode ser expandida em termos de um conjunto discreto de bases de ondas planas. A princípio, é preciso um conjunto infinito de ondas planas para representar uma função de ondas eletrônica. Como utilizar um conjunto infinito de ondas planas torna inviável a determinação de soluções numéricas, utiliza-se um conjunto de base de ondas planas finita limitado por uma energia de corte [53]. Este parâmetro de controle permite encontrar uma base que representa de forma satisfatória a função de onda eletrônica.

Outro parâmetro importante a ser levado em consideração no início dos cálculos é o critério de convergências das forças do sistema. O conhecimento das forças que atuam sobre os átomos num sólido ou molécula é fundamental para determinação da configuração de equilíbrio, ou configuração de energia mínima. Para determinar uma posição de equilíbrio deve-se relacionar cada conjunto de

deslocamento atômico com a resposta do conjunto de forças estabelecidas e a densidade de carga, porque a cada rodada de cálculo uma densidade de carga é recalculada a partir de determinadas posições atômicas sujeitas a um conjunto de forças. De fato, esse cálculo deve ser feito até que as forças sejam “nulas” e a energia total do sistema não varie dentro de um critério de convergência pré-estabelecido. As forças, geralmente, obedecem ao critério de convergência de Hellmann-Feynman que estabelece forças residuais menores que  $10 \text{ meV}/\text{Å}$  [54].

### I.13 Densidade de Estados

Em sistemas cristalinos é possível calcular a densidade de estados e a energia através da integração de funções no volume definido pela zona de Brillouin, isto é, na rede recíproca proposta por Léon Brillouin nos meados da Segunda Guerra Mundial. [43] Esta integração é feita em um conjunto discreto de pontos necessário para descrever o comportamento do cristal numa região específica da rede recíproca; portanto existe um método distinto para cada tipo de material a ser estudado. No caso de materiais isolantes, as bandas preenchidas podem ser integradas com um número pequeno de pontos na ZB, já que a equação descreve o somatório das bandas preenchidas. Além disto, é importante levar em consideração a simetria na ZB para minimizar a quantidade de cálculos.

A densidade de estado (Density of States - DOS) é uma grandeza que fornece o número de estados independentes de uma partícula por unidade de energia. Assim, a integração sobre a ZB é substituída por uma integração na energia para definição de densidade de estados. Isso permite compreender melhor a estrutura eletrônica a partir da análise dos resultados extraídos da DOS, como dimensões da banda de valência, *band gap* de energia e transições eletrônicas entre orbitais.

Para realizar o cálculo da densidade de estados parciais (PDOS) de um cristal basta separar as contribuições de acordo com o momento angular dos estados. Dessa forma, a análise dessa grandeza fornece informações sobre a origem das bandas da camada de valência e/ou de condução, além de informar o caráter dessas bandas (s, p ou d), ou seja, é possível determinar a natureza da hibridização eletrônica do sistema e outras características de interesse óptico. Os cálculos de PDOS é fundamentado em análises populacionais de Muliken [55], que

permite calcular a contribuição da energia procedente de um dado orbital atômico para cada banda.

### I.14 Pseudopotencial

Muitas propriedades físicas e químicas de um sistema podem ser bem descritas considerando apenas os elétrons da camada de valência, fato este que fundamenta o método de pseudopotencial. Os elétrons mais internos não participam efetivamente das ligações e, portanto, sua distribuição eletrônica não se modifica quando dispostos em diferentes ambientes. Dessa forma, um determinado átomo, de uma determinada espécie é descrito considerando duas regiões. A primeira onde são considerados o núcleo e os chamados elétrons de caroço (não participam das ligações químicas) e a segunda região onde estão os elétrons de valência (participam das ligações químicas). Os elétrons de valência estão submetidos a um potencial efetivo gerado pelo núcleo e pelos elétrons do caroço, o pseudopotencial, que é bastante eficiente, pois como são considerados apenas os elétrons de valência o tempo de cálculo é otimizado, algo importante em sistemas de muitos átomos.

Os cálculos que envolvem pseudopotenciais são em grande parte fundamentados nos chamados potenciais de norma conservada, desenvolvidos por Hamann, Schluter e Chiang em 1979 [56]. Aqui novamente enfatiza-se o termo *ab initio*, pois os potenciais não são estabelecidos com ajustes experimentais, mas fundamentados em modelos de potencial oriundos de cada átomo do sistema cristalino. As pseudofunções normalizadas de um modelo são escolhidas de forma a reproduzir as propriedades de valência de um cálculo para todos os elétrons do sistema.

Pseudopotenciais de norma conservada, também chamados pseudopotenciais *ab initio*, são aqueles que satisfazem as seguintes condições:

- (i) Os autovalores da energia devem ser os mesmo para o Hamiltoniano e o pseudo-Hamiltoniano. Estes cálculos são exatos e as funções de onda obtidas são nomeadas funções de onda exatas;
- (ii) As funções de onda advindas tanto do pseudopotencial como dos cálculos exatos (funções de onda de todos os elétrons) devem ser praticamente iguais para raios maiores que um certo raio de caroço;

- (iii) A integral da densidade de carga das funções de onda, calculada exata e pseudofunção, devem ser iguais para toda a região do átomo;
- (iv) As derivadas logarítmicas das pseudofunções da função calculada exata devem ser iguais para um raio maior que o raio de caroço.

Existem vários tipos e maneiras de construir pseudopotenciais. Neste trabalho utilizamos pseudopotenciais construídos a partir do método PAW (Projector Augmented Wave), [53] que permite descrever com boa precisão sistemas fortemente correlacionados. Atualmente pseudopotenciais do tipo PAW são os mais eficientes na descrição de sistemas estudados em física da estrutura eletrônica.

### **I.15 Método da supercela**

A presença de uma impureza e/ou defeito, em um cristal, destrói a simetria translacional, tornando-o um sistema aperiódico. Em sistemas aperiódicos não se pode representar uma cela unitária periódica. Entretanto, pode-se realizar métodos de cálculos de estrutura por faixas utilizando o tratamento de supercelas, isto é, seleciona-se uma região de interesse que é repetida periodicamente no espaço. No esquema de supercela considera-se um número  $N$  de celas primitivas e é este conjunto que é repetido periodicamente no espaço.

A técnica de cálculo com supercelas é bastante útil no estudo de sistemas onde defeitos e/ou impurezas são introduzidos. Variando o seu tamanho é possível simular, por exemplo, o comportamento de alguma propriedade física em função da concentração ou até mesmo da posição de uma impureza ou defeito [44]. Neste trabalho, o esquema de supercela foi utilizado para a construção do sistema MMT, considerando um sistema multicamadas.

### **I.16 Motivação e Objetivos**

O desafio da produção de nanocompósitos poliméricos vêm recebendo grande destaque científico devido ao seu caráter multifuncional e possibilidade de aplicação no setor industrial em diversas áreas conforme relatado até aqui. O objetivo desse projeto de mestrado foi estudar de forma sistemática os nanocompósitos a base de PMMA e argilas derivadas da montmorinólita, como a

Cloisite® 15A e a Cloisite® 93A, funcionalizadas usando como agente acoplador o TMSM que favorece a formação de híbridos de classe II, isto é, covalentemente ligados. A metodologia experimental para preparação desses materiais híbridos foi o método *grafting*. A avaliação da influência da argila montmorilonita sobre o material híbrido na relação propriedade-estrutura foi realizada por técnicas espectroscópicas e validada por cálculos teóricos *ab initio* usando DFT.

O estudo da estrutura da montmorilonita utilizando simulação computacional visou contribuir com a análise de suas propriedades estruturais e eletrônicas. Esta contribuição não deve ficar restrita aos nanocompósitos propostos, mas pode ser expandida para futuros materiais contendo argila. Desta forma, esta contribuição visa esclarecer resultados experimentais, bem como propor novas soluções, ou propriedades que podem emergir dos cálculos quânticos.

Através da motivação e objetivo geral apresentado, foram elaborados os seguintes objetivos específicos para favorecer a organização do trabalho:

- (i) Funcionalizar as argilas Cloisite® 15A e a Cloisite® 93A com TMSM via rota *grafting*;
- (ii) Inserir do polímero termoplástico PMMA nas argilas previamente funcionalizadas, visando obter um material híbrido PMMA/organoargilas nanoestruturado;
- (iii) Caracterizar dos materiais híbridos sintetizados conforme o planejamento fatorial dos experimentos para verificar a ocorrência do *grafting*, o grau de dispersão e a forma como as nanoargilas se localizam na matriz polimérica;
- (iv) Relacionar a influência da variação da quantidade de argila na matriz polimérica no âmbito das propriedades térmicas dos híbridos em relação ao polímero puro;
- (v) Confirmar a importância do tratamento térmico quando se trabalha com polímeros;
- (vi) Investigar, a partir de cálculos *ab initio* e de medidas espectroscópicas de UV-Vis, as propriedades físico-químicas da MMT-Na<sup>+</sup> isomorficamente substituída por Mg<sup>2+</sup> e Fe<sup>2+</sup>.

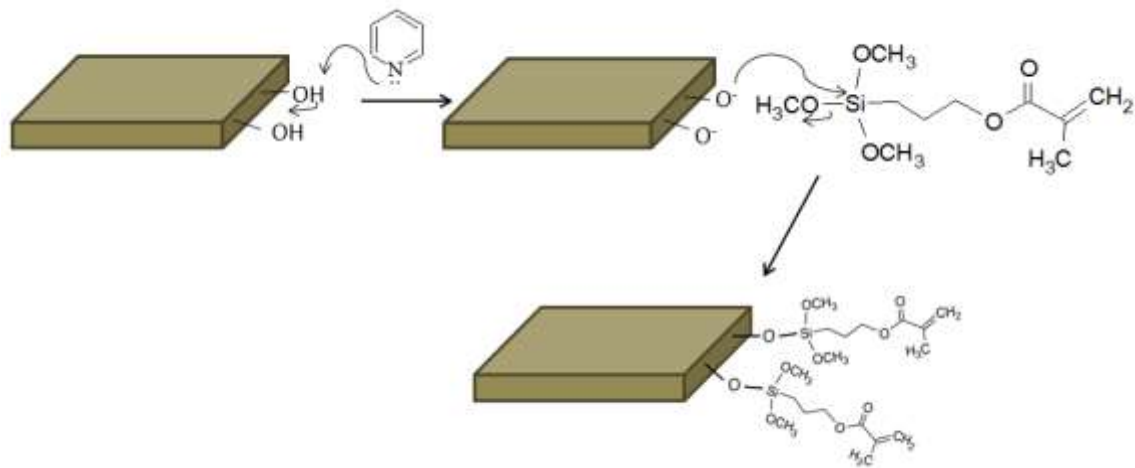


**CAPÍTULO II**  
**Metodologia experimental e teórica**

Neste capítulo, serão tratados os procedimentos experimentais para obtenção dos materiais híbridos por método *grafting*, apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas para o estudo desses materiais, assim como a metodologia teórica que fornece suporte ao programa computacional que serviu como ferramenta para os cálculos quânticos.

## II.1 Procedimento experimental

Os materiais híbridos a base da argila Cloisite® 15A ou Cloisite® 93A obtidas da Southern Clay Products Inc., Texas, USA, do agente acoplador (trimetoxisilil)propil metacrilato (TMSM) e do polímero poli(metil metacrilato) (PMMA), foram sintetizados via *grafting* (Figura 11) para formar os nanocompósitos 15A-PMMA e 93A-PMMA. A reação foi conduzida em um sistema de refluxo a temperatura de 70 °C sob agitação constante em 100 mL de tetrahidrofurano (THF) por 24 horas [57]. Primeiramente, pesou-se 1g da argila organofílica, que foi colocado em um balão de fundo redondo juntamente com o solvente THF em banho ultrassônico (Modelo USC1650 com frequência de 25 Hz e potência de 120 W) por 3 horas a uma temperatura de 60 °C para completa dispersão da argila. Em seguida adicionou-se 1000 µL de TMSM e 214 µL de piridina e o sistema foi colocado sob refluxo, como mencionado anteriormente. A base é necessária para promover a desprotonação dos grupos M-OH da argila (onde M representa Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>) e favorecer a reação destes com os prótons dos grupos silanol. Posteriormente, a amostra foi deixada a temperatura ambiente por 72 horas para evaporação do solvente e seca em estufa a 60 °C por 12h para garantir a completa eliminação do THF. As quantidades do funcionalizante e da base foram determinadas considerando a reação estequiométrica entre a argila, funcionalizante e base respeitando a fórmula mínima da argila  $Me_x[(Al_{1,67}Fe_{0,33})(O(OH))_2(SiO_2)_4]$ , sendo Me = cátions trocáveis [58]. Esse procedimento foi realizado para as duas argilas organofilizadas, e os materiais resultantes desse processo foram denominados 15A-TMSM e 93A-TMSM.

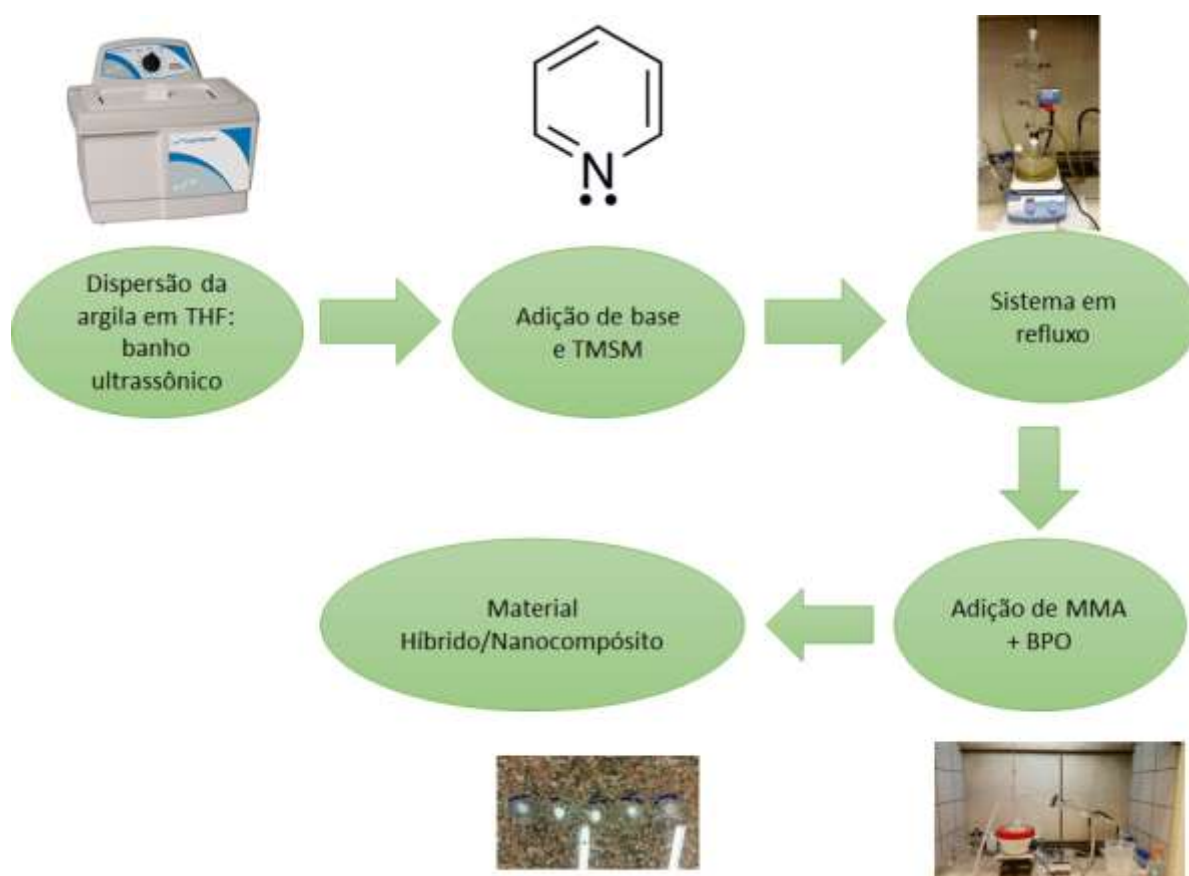


**Figura 11.** Esquema da reação entre os grupos silanol da argila montmorilonita com o TMSM através do método *grafting*.

A próxima etapa envolve a inserção de PMMA nas amostras 15A-TMSM e 93A-TMSM visando conectar esse polímero aos grupos acrilato do TMSM. O PMMA foi obtido através da polimerização do MMA *in situ* durante a síntese do material híbrido. Em um balão de duas bocas de fundo redondo dispersou-se as respectivas argilas funcionalizadas em THF com auxílio do banho ultrassônico por 1h. As amostras foram colocadas sobre uma chapa de aquecimento a 70 °C sob agitação magnética em sistema de refluxo. Em seguida adicionou-se o monômero MMA e o agente iniciador da polimerização o BPO (peróxido de benzoíla) na razão molar de 0,001 de BPO em relação ao MMA e esse sistema foi deixado sob agitação por 15 horas. Os híbridos foram preparados com as argilas em quatro diferentes concentrações em relação ao MMA: 1, 3, 5 e 10% e foram chamadas de PMMA-15A-1%, PMMA-15A-3%, PMMA-15A-5%, PMMA-15A-10% e PMMA-93A-1%, PMMA-93A-3%, PMMA-93A-5%, PMMA-93A-10%. A Tabela III agrupa detalhes das amostras e a Figura 12 resume o procedimento experimental utilizado.

**Tabela III.** Quantidade de reagente utilizado para obtenção dos materiais híbridos e nomenclatura adotada para as amostras resultantes.

Argila 15A-TMSM ou 93A-TMSM (g)	THF (mL)	BPO (g)	MMA (mL)	% em massa de argila	Amostras
0,025	5	0,005	2,12	1	PMMA-15A-1% PMMA-93A-1%
0,075	15	0,005	2,12	3	PMMA-15A-3% PMMA-93A-3%
0,125	25	0,005	2,12	5	PMMA-15A-5% PMMA-93A-5%
0,250	50	0,005	2,12	10	PMMA-15A-10% PMMA-93A-10%



**Figura 12.** Esquema geral do procedimento experimental utilizado para a obtenção dos materiais híbridos.

## II.2 Técnicas de caracterização

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, com um de seus principais motivos de estudo os níveis de energia de átomos e moléculas. Normalmente, as transições eletrônicas são situadas na região do ultravioleta ou visível; as vibracionais na região do infravermelho; e as rotacionais na região de micro-ondas.

A condição para que ocorra a absorção da radiação no infravermelho é que haja variação do momento de dipolo elétrico da molécula como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional. Somente nessa circunstancia o campo elétrico da radiação incidente interage com a molécula, originando os espectros.

O espectro no infravermelho (IR) de um composto químico é uma propriedade físico-química característica e, conseqüentemente, a espectroscopia na região do infravermelho tem extensa aplicação na identificação dos compostos.

Espectros vibracionais na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram adquiridos usando um equipamento Perkin Elmer Spectrum 2000 no intervalo spectral de  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  e 64 scans. As medidas foram realizadas no modo de absorção, usando refletância total atenuada (ATR) em amostras na forma de pó. O acessório de ATR, geralmente, é usado para obter espectros IR de boa qualidade de polímeros em forma de filme, líquidos ou solução, onde a amostra deve estar em perfeito contato físico com a superfície do cristal. O principal elemento do acessório ATR é o cristal. Seu contato físico com a amostra é muito importante. Este acessório é altamente eficiente e prático, pois não é necessário a preparação da amostra e também permite a sua reutilização.

Espectroscopia por ressonância magnética nuclear, mais conhecida como espectroscopia por RMN, é uma técnica de pesquisa que explora as propriedades magnéticas de certos núcleos atômicos para determinar propriedades físicas ou químicas de átomos ou moléculas nos quais eles estão contidos. Baseia-se no fenômeno da ressonância magnética nuclear e podem prover informações detalhadas sobre a estrutura, dinâmica, estado de reação e ambiente químico das moléculas.

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 avance III HD 400 (Bruker), campo magnético de 9,40 T. A frequência de Larmor foi de 79,4

MHz. Os deslocamentos químicos foram referenciados usando tetrametilsilano como um padrão externo. O espectro foi obtido através da transformada de Fourier do decaimento por indução livre a partir de um único pulso de excitação  $\pi/2$ , com um tempo morto de 2s.

Quando uma substancia sofre uma mudança física ou química, observa-se uma variação correspondente na sua entalpia. Se o processo for promovido por uma variação controlada de temperatura, isto constitui a base da técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC). A variação em função da temperatura é detectada pela medida da diferença de temperatura e variação de entalpia entre o material de estudo, sendo usada uma amostra inerte como referência ou padrão.

As medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas em um instrumento da TA modelo Q100. Amostras de aproximadamente 10 mg foram colocadas em cadinho de alumina de 40  $\mu\text{L}$ . Os ensaios foram efetuados com aquecimento controlado entre 23  $^{\circ}\text{C}$  e 300  $^{\circ}\text{C}$  a uma taxa de 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Foi empregado como gás de purga um fluxo de 70  $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$  de  $\text{N}_2$ .

A difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, podendo ser aplicada em várias áreas tecnológicas. Por meio do difratograma de raios X é possível determinar a estrutura cristalina do material estudado, uma vez que as posições angulares dos picos de difração fornecem informações sobre o tamanho e a geometria da cela unitária, enquanto o arranjo de átomos dentro da cela unitária está associado às intensidades relativas destes picos, o que torna possível também a observação de orientação preferencial.

A lei de Bragg, Equação 13, pode ser utilizada para determinar o espaçamento ( $d$ ) entre os planos cristalográficos de uma amostra, conhecendo-se o comprimento de onda ( $\lambda$ ) incidente. Para a realização das medidas a amostra é girada em ângulo  $\theta$ , enquanto que o detector é girado em ângulo  $2\theta$ , e a intensidade da radiação difratada é medida.

$$n.\lambda = 2.d. \text{sen}\theta$$

Os difratogramas de raios X (DRX) foram obtidos utilizando-se 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, detector de cintilação e monocromador de grafite. O ângulo foi variado entre 2° à 30° com passo de 0,02° a cada 3s.

A análise termogravimétrica é uma técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada. A termogravimetria aplicada a polímeros fornece diversas informações, dentre elas: o comportamento de gradação (pirólise ou oxidação térmica) do material; determinação do teor de voláteis, estudo da higroscopicidade; estudo da cinética de reações, entre outras. A derivada da curva de termogravimetria (DTG) mede a velocidade ou taxa de variação de massa (função da temperatura ou tempo) auxiliando na interpretação dos resultados de TGA.

Para a análise termogravimétrica (TG) o equipamento TA Instruments modelo SDT/Q600 foi utilizado. Aproximadamente 5 mg de amostra foram aquecidos sob atmosfera de N<sub>2</sub> em um cadinho de alumina da temperatura ambiente até 800 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) fornece informações estruturais e químicas de amostras diversas. A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons no mineral, sob condições de vácuo. A incidência do feixe de elétrons no mineral promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhados e absorvidos, assim como de raios X característicos. A imagem eletrônica de varredura, em tons de cinza, representa o mapeamento e a contagem de elétrons secundários e retroespalhados emitidos pelo material analisado. Os elétrons secundários são responsáveis pela imagem topográfica da superfície da amostra e também pelas imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição.

A morfologia das amostras foi estudada utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução FEG-MEV; JEOL modelo 7500F, operando a uma voltagem de 2 kV a 10 kV. As amostras na forma de pó foram dispersas em isopropanol em um substrato de silício preso ao porta-amostra de análise e deixou-se evaporar o solvente; posteriormente os filmes foram recobertos com um filme de carbono antes da análise para favorecer a condutividade da amostra.

A técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) é uma técnica analítica não destrutiva para caracterização de estruturas com dimensões de ordem

nanométrica; neste experimento a direção de espalhamento é quase a mesma do raio incidente. No espalhamento de raios x a baixo ângulo, os raios X atravessam a amostra e interagem com os elétrons do material, fazendo-os oscilarem senoidalmente. A radiação emitida de cada elétron é espalhada e as ondas secundárias espalhadas interferem umas com as outras, cancelando-se completamente em algumas direções (interferência destrutiva). Considerando ângulos pequenos, as diferenças de fases entre as ondas são menores e a intensidade alcança seu máximo quando  $2\theta=0^\circ$ , onde todas as ondas estão em fase (interferência construtiva).

As aplicações típicas do SAXS envolvem aspectos estruturais em micro ou nano escala de um sistema de partículas, em função dos seguintes parâmetros: tamanho, forma, distribuição de tamanho das partículas, razão entre a área e o volume. A determinação destes parâmetros é crucial para muitos materiais nanoestruturados com propriedades químicas e físicas interessantes que vêm sendo desenvolvidos nas últimas décadas.

Nesse trabalho o padrão de difração/espalhamento permitiu acompanhar o comportamento do espaçamento basal das fases lamelares das argilas utilizadas. A distância basal das argilas foi calculada empregando-se a relação  $d_{001} = 2\pi/q_c$ , onde  $d$  é a distância basal e  $q_c$  é o máximo do pico que corresponde ao espalhamento do plano basal (001).

As medidas de SAXS foram realizadas na linha SAXS2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). A radiação síncrotron produzida foi monocromatizada com um monocromador de Si, colimada por um conjunto de fendas e detectada usando-se um detector do tipo CCD bidimensional (charge-coupled device), localizado a 603,6 mm da amostra. A temperatura ambiente, o valor de  $q_c$  foi varrido de 0,1 a 2,98 nm<sup>-1</sup>. O branco foi feito no porta-amostras vazio para subtração desta intensidade do espalhamento total.

### II.3 Metodologia teórica

O estudo teórico foi realizado através de cálculo de primeiros princípios, baseado na teoria do funcional da densidade aplicado ao problema de muitos corpos. Para o termo de troca e correlação foi utilizado o GGA-PBE para os átomos de magnésio, ferro, alumínio, silício, oxigênio, hidrogênio e sódio. Também foi usado



aproximação GGA-mBJ e funções híbridas (B3LYP) para correção do *band gap* em algumas situações. Utilizou-se o conjunto de pontos K especiais de Monkhorst-Pack. A interação íon-elétron foi descrita no método de pseudopotenciais construídos no formalismo PAW (Projector-Augmented Wave). As estruturas finais de equilíbrio foram obtidas adotando como critério de convergência para forças residuais de Hellman-Feymann, valores menores que 10 meV/Å. Estes métodos permitiram a realização dos cálculos levando em conta efeitos relativísticos para uma melhor descrição dos sistemas. A estrutura cristalina da argila MMT foi construída a partir do esquema da supercela.

#### **II.4 Pacote computacional VASP**

O programa VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) é um pacote computacional de primeiros princípios que implementa todo formalismo teórico apresentado na metodologia teórica, e permite realizar simulações de sistemas quânticos complexos que envolvem uma grande demanda de elétrons. Seguem algumas características do VASP [59-61].

1. Utiliza-se de ondas planas e do método pseudopotencial com variações PAW, permitindo empregar uma quantidade mínima de ondas planas para simulação do sistema;
2. Faz uso do conjunto de pontos k especiais de Monkhorst-Pack com integração implementada com o método dos tetraedros, levando em conta as correções de Blochl;
3. Os algoritmos implementados para a relaxação iônica são: quase-newton e gradiente conjugado (CG).

### **CAPÍTULO III**

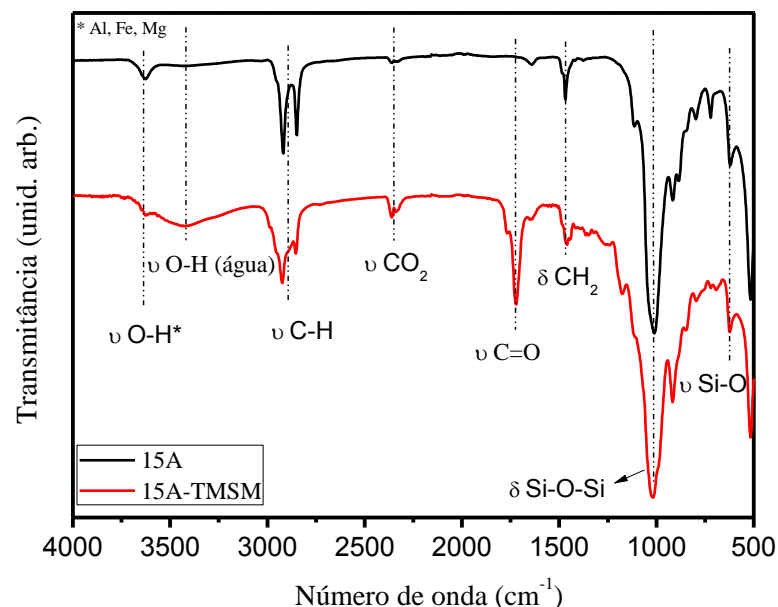
#### **Aspectos estruturais e propriedades de materiais híbridos a base de Cloisite 15A: abordagem experimental**

Neste capítulo a estrutura e a estabilidade dos materiais híbridos a base da argila 15A produzidos durante esse trabalho de mestrado serão descritas. Nesta etapa da pesquisa procurou-se caracterizar todas as amostras de forma mais objetiva e clara possível, empregando todas as técnicas necessárias para uma descrição satisfatória dos sistemas tratados. Além disso, a influência do tratamento térmico na estabilidade desses materiais será discutida.

### III.1 Análise dos materiais híbridos a base da Cloisite 15A

#### III.1.1 Caracterização estrutural da argila funcionalizada

A natureza das espécies presentes na superfície de uma argila pode ser investigada por uma série de técnicas complementares entre si: FTIR, RMN, TG/DTA e DSC. Neste trabalho, a análise por FTIR permitiu identificar os grupos presentes na superfície dos materiais sintetizados. A argila 15A funcionalizada com TMSM pelo método *grafting* foi caracterizada na região de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ , e seu espectro, comparado ao da amostra antes da funcionalização, apresentado na Figura 13.

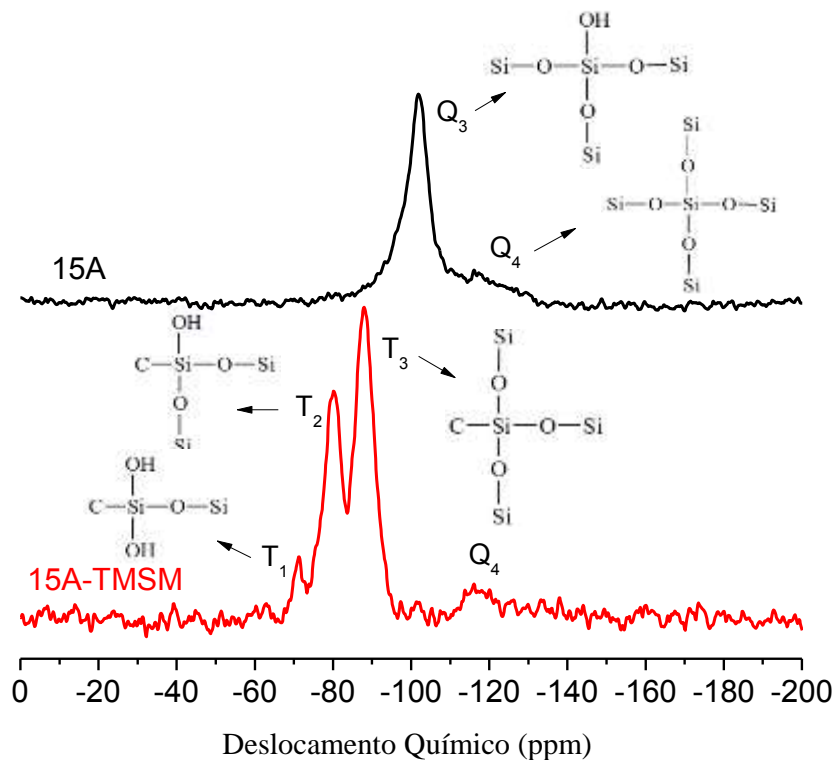


**Figura 13.** Espectro FTIR in situ da região de 4000-500  $\text{cm}^{-1}$  da argila Cloisite 15A e da argila Cloisite 15A funcionalizada com TMSM.

As duas bandas em 618 e 512  $\text{cm}^{-1}$  geralmente são atribuídas as vibrações de estiramento das ligações Si-O e a banda de alta intensidade em 1029  $\text{cm}^{-1}$  a um

harmônico de vibração da rede de sílica Si-O-Si, sendo essas bandas provenientes da argila. A banda que aparece em  $1457\text{ cm}^{-1}$  é característica da vibração dos grupos  $\text{CH}_2$  encontrados na parte orgânica que preenche o espaço interlamelar da argila (sal quaternário de amônio de cadeia longa); este conjunto de resultados indica fortemente que o cátion permanece na argila depois da reação de funcionalização. Outra banda proveniente desse sal é aquela localizada em  $1178\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento C-N, enquanto a banda em  $1733\text{ cm}^{-1}$  na amostra 15A-TMSM foi atribuída à carbonila presente no grupo metacrilato devido a inserção das moléculas de TMSM nas lamelas da argila. A banda em  $2353\text{ cm}^{-1}$  é atribuída usualmente ao dióxido de carbono presente no ar atmosférico. As bandas em  $2937\text{-}2848\text{ cm}^{-1}$ , características de estiramento C-H de carbono  $\text{sp}^3$  são advindas do cátion orgânico interlamelar que está presente nas duas amostras (15A e 15A-TMSM). Nota-se ainda a banda larga, característica de vibração  $\text{-OH}$  da água presente em aproximadamente  $3450\text{ cm}^{-1}$  na amostra 15A-TMSM indicando a presença de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorvida, ou presente entre as lamelas da argila. Enfim, a banda atribuída aos grupos hidroxila em  $3631\text{ cm}^{-1}$  ligados a átomos de alumínio, magnésio ou ferro, está presente nas 2 amostras, mas a diminuição da intensidade da banda da amostra 15A para 15A-TMSM é notável, indicando que a reação de desprotonação da lamela e a conseqüente entrada do grupo funcional TMSM (esquema representado na Figura 11) ocorreu.

A Figura 14 apresenta o espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  no estado sólido para as argilas 15A e 15A-TMSM. A espectroscopia de RMN de  $^{29}\text{Si}$  no estado sólido permite comprovar a existência do grupo silanol geminal [62-66], cuja atribuição é questionável com base apenas em FTIR [67]. Nesse contexto, neste trabalho investiga-se a estrutura funcionalizada da argila Cloisite 15A pelo método *grafting* a partir de dados de RMN.

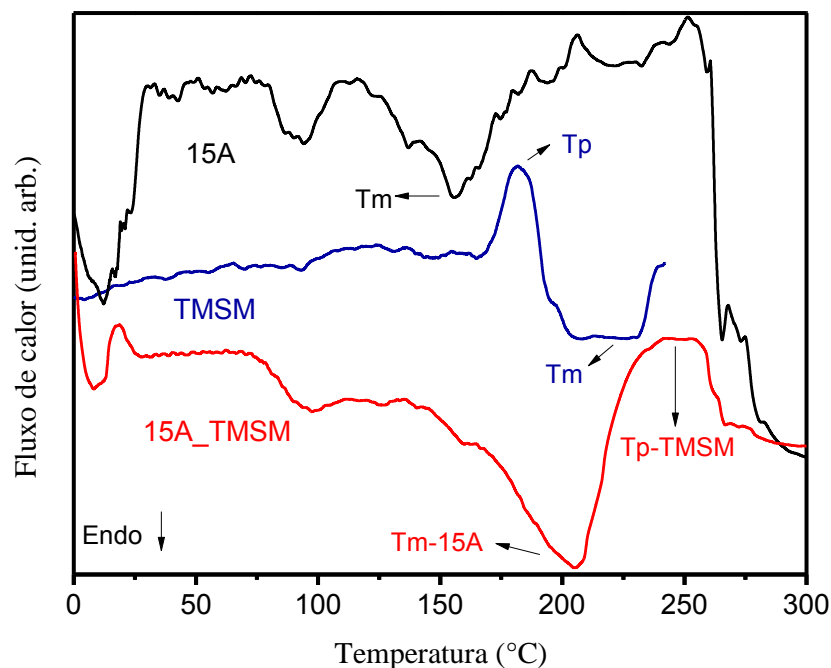


**Figura 14.** RMN de  $^{29}\text{Si}$  para as argilas Cloisite 15A e Cloisite 15A funcionalizada pelo método *grafting*.

Observa-se que o espectro da amostra 15A apresenta 2 sinais em -101 e -116 ppm atribuídos, respectivamente, às espécies siloxano  $Q_3$  e  $Q_4$ , cujos ambientes químicos na superfície da lamela da argila foram agrupadas à Figura 14, assim como os atribuídos às espécies T [68]. Para a argila funcionalizada apenas o sinal referente a  $Q_4$  permanece, indicando que houve reação entre os grupos silanóis da argila. A proporção de  $Q_4$  em ambos os espectros justifica-se pelo fato desta argila conter ferro em sua composição. Como o ferro é paramagnético ocorre um decaimento muito rápido de spin, que ocasiona a perda do sinal. Depois do *grafting*, três picos aparecem no espectro: um em -70 indicando a presença de espécies  $T_1$ , outro em -80 que representa espécies  $T_2$  e por último um sinal em -88 referente a  $T_3$ . O aparecimento de espécies T, advindas do TMSM, é um forte indício da funcionalização da argila 15A.

A análise da temperatura de degradação da argila 15A, do TMSM puro e do material funcionalizado 15A-TMSM foi realizada por calorimetria exploratória diferencial (DSC) com a finalidade de comprovar a ocorrência do *grafting* na argila 15A. Conforme representado na Figura 15, o termograma da argila 15A mostra vários eventos, pois trata-se de uma argila organofílica com sal quaternário de amônio de cadeia longa entre suas lamelas, além de moléculas de água e carbonato

que podem estar adsorvidas nas lamelas ou mesmo no meio interlamelar. Entretanto, a temperatura de fusão ( $T_m$ ) característica da argila 15A em 155 °C é evidente. Note que  $T_m$  desloca-se para temperaturas maiores, por volta de 204 °C, quando há funcionalização da argila. O termograma do TMSM evidencia a temperatura do máximo da cristalização ( $T_p$ ) em 181 °C e temperatura de fusão em torno de 226 °C; por se tratar de amostra líquida a análise é interrompida em 250 °C para evitar danos ao equipamento com a ebulição do líquido. Assim, quando há a funcionalização observa-se que  $T_p$  do TMSM se desloca para um valor mais alto (247 °C) e conseqüentemente a temperatura em que o TMSM irá se degradar é mais elevada, indicando que o resultado da síntese é um material onde o TMSM se encontra covalentemente ligado à superfície da argila.



**Figura 15.** DSC da argila Cloisite 15A, do TMSM e da amostra funcionalizada 15A-TMSM.

### III.1.2 Polimerização de MMA na superfície das lamelas da argila funcionalizada

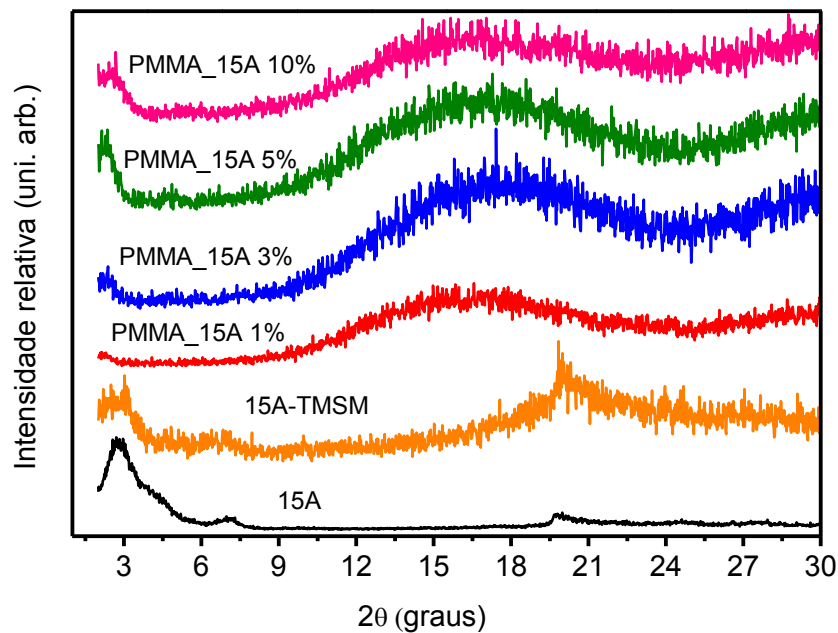
A etapa seguinte do projeto foi realizar a polimerização de MMA na superfície das lamelas da argila previamente funcionalizada (15A-TMSM). A síntese do material híbrido nesse caso baseou-se na adição de BPO e MMA à solução da argila 15A-TMSM; a presença de BPO promove a formação do PMMA e a ligação entre o PMMA e o TMSM através da quebra das ligações vinílicas e também causa o crescimento das cadeias orgânicas por poliadição radicalar (reação de

polimerização). Pode ocorrer a formação dos seguintes casos de cadeias híbridas: (a) TMSM-TMSM, (b) TMSM-(MMA)<sub>n</sub>-TMSM, (c) TMSM-(MMA)<sub>n</sub>, (d) (MMA)<sub>n</sub> não ligado à rede inorgânica [69]. O processo de síntese não permite eliminar todos os radicais livres de metacrilato não polimerizados.

Foram sintetizados quatro materiais híbridos diferentes, modificando-se apenas a porcentagem de argila em relação ao MMA (1, 3, 5 e 10%). As amostras foram chamadas de PMMA-15A-1%, PMMA-15A-3%, PMMA-15A-5% e PMMA-15A-10%.

A Figura 16 mostra os difratogramas de raios X dos precursores e dos híbridos, indicando que houve modificação significativa na estrutura da argila inicial após a adição do polímero entre as lamelas. O difratograma da Cloisite 15A é característico de argilas, apresentando um pico largo na região de pequenos ângulos, que é atribuído ao espaçamento basal entre as lamelas da argila. Os difratogramas dos híbridos apresentam características menos cristalinas como já era esperado pela entrada do polímero (PMMA) na estrutura. A argila funcionalizada 15A-TMSM apresenta os três picos característicos da argila 15A, ou seja, não há deslocamento do pico d(001) em relação a argila não funcionalizada, o espaçamento basal d(001) permanece constante e da ordem de 31,5 Å ( $2\theta = 2,8^\circ$ ); esse valor é idêntico ao fornecido pelo fabricante, a Southern Clay Products Inc., Texas, USA. No caso dos materiais híbridos contendo diferentes porcentagens de argila os picos de difração referentes às distâncias interplanares d(001) são alargados e deslocam-se para valores menores de  $2\theta$ , de forma que o espaçamento basal d(001) varia para aproximadamente 38,5 Å. (Tabela IV). Esse aumento significativo na distância interlamelar indica que uma parte do polímero está intercalado entre as lamelas da argila Cloisite 15A.

Na amostra PMMA-15A-1% o pico d(001) está bastante alargado indicando que a concentração de argila utilizada foi muito baixa em relação ao PMMA ou que grande parte da argila se esfoliou na matriz polimérica e assim as lamelas perderam sua estrutura organizada. Entretanto, o equipamento de difração está operando em valores limítrofes de ângulo de difração ( $2\theta \sim 3^\circ$ ), o que impede a determinação exata da distância interplanar. Valores mais realistas foram obtidos a partir de medidas de espalhamento de raios X a baixos ângulos, que serão apresentados a seguir.



**Figura 16.** Difratoograma de raios X das argilas 15A e 15A funcionalizada, e dos materiais híbridos contendo diferentes concentrações de argila.

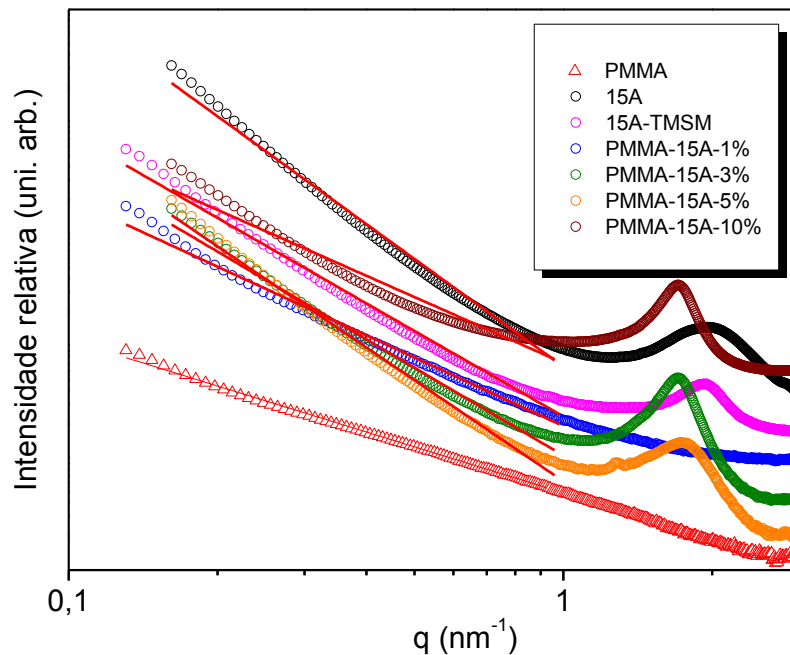
**Tabela IIV.** Espaçamento basal  $d(001)$  para a argila Cloisite 15A funcionalizada ou não e para os materiais híbridos derivados.

Amostras	$2\theta$ (°)	$d(001)$ (Å)
15A	2,80	31,5
15A-TMSM	2,79	31,6
PMMA-15A-1%	-	-
PMMA-15A-3%	2,28	38,7
PMMA-15A-5%	2,30	38,4
PMMA-15A-10%	2,32	38,0

Os dados de SAXS são apresentados na Figura 17; a maioria das curvas mostra a presença de dois regimes bem definidos: o primeiro, evidenciado pelo pico alargado em valores de distância de correlação,  $q$ , elevadas, e o segundo pelo decaimento linear da intensidade na região de pequenos valores de  $q$ . A presença do pico ( $q > 1 \text{ nm}^{-1}$ ) indica uma correlação espacial forte entre espécies regularmente espaçadas, neste caso as camadas características da estrutura argilosa, que permite determinar o espaçamento basal de 31,8 Å, próximo ao valor encontrado por DRX. O precursor 15A-TMSM também evidencia o aparecimento de um pico correspondente a uma distância de 32,0 Å, uma pequena variação em relação a



argila 15A. O nanocompósito PMMA-15A-1% não apresenta pico de correlação, indicando a esfoliação da argila 15A na matriz polimérica, fato este já observado no difratograma de raios X. Entretanto, para os outros materiais híbridos aparecem picos relativos a difração das lamelas da argila 15A, como pode ser verificado para as amostras PMMA-15A-3%, PMMA-15A-5%, PMMA-15A-10% que possuem espaçamento basal médio de 36,8 Å. A presença desse pico de difração alargado na região de baixos ângulos para os híbridos contendo maior porcentagem de argila, já observado por DRX, indica que parte da matriz polimérica se alojou entre as lamelas da argila, aumentando sua distancia basal em aproximadamente 5-7 Å. O segundo nível estrutural, na região  $0.1 < q < 1 \text{ nm}^{-1}$ , pode ser visto como uma contribuição aditiva devido a presença da fase polimérica, que satisfaz a relação de Porod  $I(q) \sim q^{-\alpha}$ . O expoente  $\alpha$  depende da geometria dos objetos espalhadores, assumindo valores da ordem de 4 para sistemas com estrutura bifásica que apresentam domínios espessos com interface rugosa; da ordem de 3 indicando a presença de cadeias poliméricas enoveladas ou 2 para cadeias poliméricas ideais, cujos volumes não interagem entre si. A curva de SAXS do polímero PMMA não apresenta pico de correlação, apenas uma diminuição na intensidade do espalhamento na região de  $q$  pequenos, característico de sistemas que não apresentam grandes diferenças de densidade eletrônica, a inclinação ( $\alpha$ ) do fit linear é compatível com a presença de cadeias alongadas que pode ser devido a sua estrutura decorrente da polimerização radicalar randômica [68,70]; note que a amostra do híbrido contendo apenas 1% de argila apresenta uma inclinação distinta ( $\alpha \sim 2$ ) para  $q < 1 \text{ nm}^{-1}$ , sugerindo a coexistência de cadeias com conformação mais ou menos alongada (expandida). O ajuste da porção linear da curva de SAXS para os híbridos contendo concentração de argila igual ou superior a 3% mostra  $2,6 < \alpha < 3$ , caracterizando a formação de nanocompósitos mais enovelados (Tabela V).



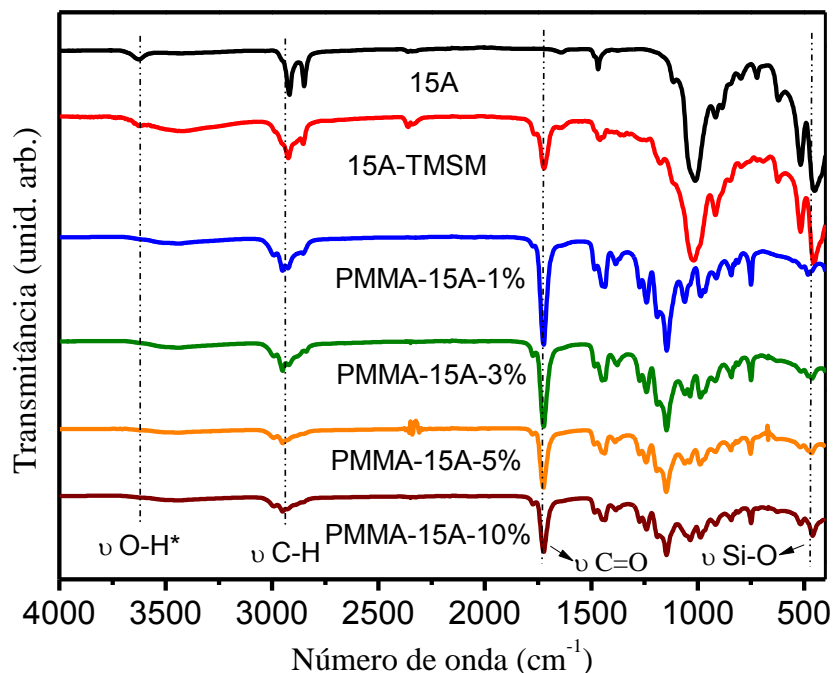
**Figura 17.** Espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS) para a argila Cloisite 15A, 15A-TMSM, os materiais híbridos derivado desta e para o PMMA.

**Tabela V.** Valores dos parâmetros obtidos por SAXS para a argila Cloisite 15A, a argila funcionalizada e para os materiais híbridos derivados.

Amostras	$q$ (nm <sup>-1</sup> )	$d(001)$ (Å)	Inclinação $\alpha$ ( $q < 1$ nm <sup>-1</sup> )
15A	1,97	31,8	3,15
15A-TMSM	1,95	32,0	2,53
PMMA-15A-1%	-	-	2,01
PMMA-15A-3%	1,69	37,2	2,69
PMMA-15A-5%	1,73	36,1	3,02
PMMA-15A-10%	1,70	37,0	2,59

A Figura 18 apresenta os espectros FTIR dos materiais híbridos; os espectros da argila Cloisite 15A, funcionalizada ou não, foram adicionados à figura apenas a título de comparação. É possível perceber a semelhança entre as bandas dos híbridos para todas as concentrações de argila testadas. A banda característica do grupo hidroxila ligado a átomos de Al, Mg ou Fe em 3630 cm<sup>-1</sup>, que apresenta menor intensidade na amostra funcionalizada (15A-TMSM) em relação à argila 15A, desaparece completamente para os materiais híbridos. Isso pode ser porque a concentração de grupos –OH restante na argila, que não foram desprotonados pela base, se torna insignificante em comparação a massa total do composto híbrido.

Assim, a presença do polímero mascara o sinal da minoria dos grupos –OH. As bandas em  $2850-3000\text{cm}^{-1}$  são referentes aos estiramentos  $\nu_{\text{(C-H)}}$  simétrico e assimétrico vindos tanto da argila Cloisite 15A como também introduzidos pelo polímero PMMA. A presença da carbonila dos grupos ésteres do PMMA é evidenciada pela banda em  $1731\text{ cm}^{-1}$ , comprovando a que a matriz polimérica se encontra nesses materiais. Na região de *fingerprint* ( $1532-500\text{ cm}^{-1}$ ) são observadas várias bandas provenientes do cátion de troca da argila (sal quartenário de amônio de cadeia longa) e do PMMA. As bandas originárias de ligações Si-O da argila, que aparecem na argila funcionalizada com maior intensidade, tornam-se menos intensas nos materiais híbridos conforme a porcentagem de argila na amostra diminui. O não aparecimento de vibrações características de alcenos ( $\text{C-H}$  de carbono  $\text{sp}^2$  em  $3095-3010\text{ cm}^{-1}$  e  $\text{C}=\text{C}$  em  $1660-1600\text{ cm}^{-1}$ ) nos híbridos é característico do alto grau de polimerização, uma vez que ela acontece de forma radicalar com a quebra das duplas ligações entre dois carbonos.

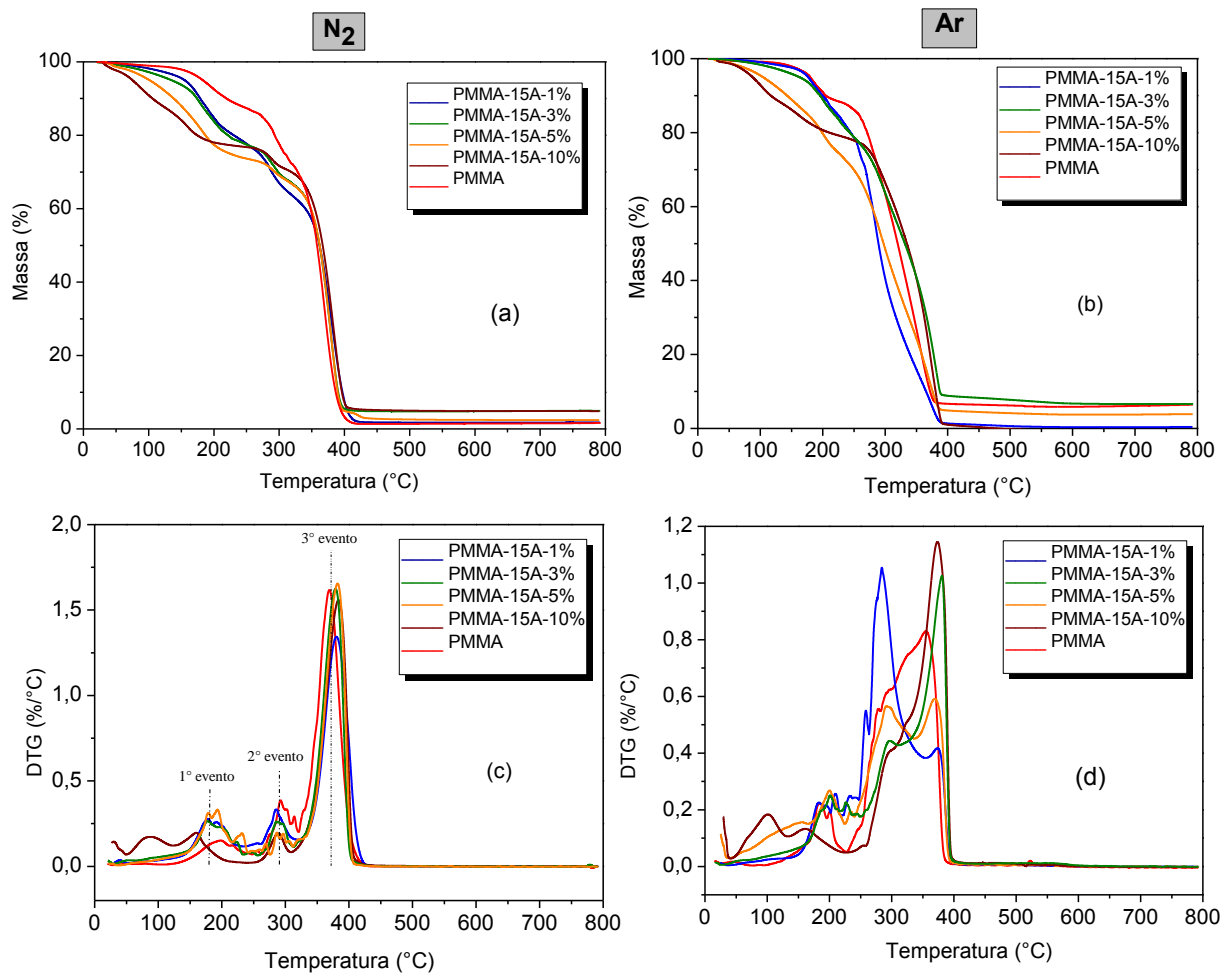


**Figura 18.** FTIR da argila antes e após funcionalização, e dos materiais híbridos.

A análise termogravimétrica foi realizada antes e após o tratamento térmico a  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 3 horas das amostras sob 2 atmosferas diferentes:  $\text{N}_2$  e ar sintético. Avaliou-se a quantidade e a temperatura de decomposição do composto orgânico (PMMA) ligado às lamelas da argila e também as etapas de desidratação e decomposição desse material em comparação com as amostras híbridas. Nos

materiais híbridos a decomposição térmica ocorre em três etapas: nas duas etapas iniciais ocorrem a dessorção de água a temperatura ambiente e a perda dos cátions interlamelares, por isso a perda de massa não é tão expressiva como na última etapa, que provavelmente se deve a desidroxilação dos OH restantes da não funcionalização com TMSM e também a decomposição da maior parte do polímero presente na amostra. Como já observado em outros trabalhos, [71-75] um exame visual dessas curvas (Figura 19 (a) e (b)) mostra que os materiais híbridos apresentam uma menor estabilidade em relação ao polímero em altas temperaturas e essa menor estabilidade é proporcional ao aumento da quantidade de argila nas amostras em ambas as atmosferas. Isso pode estar ocorrendo devido ao início da decomposição do sal quaternário de amônio localizado entre as lamelas da argila 15A. De acordo com Leite et al. (2010) [73] a decomposição do sal de amônio deixa prótons ácidos na superfície da argila levando a cisão do carbono  $\beta$ . Estes sítios ácidos exercem efeito catalítico durante o estágio inicial de decomposição do material orgânico dentro da argila organofílica [72-74], podendo não somente iniciar/catalisar a degradação do polímero, mas também causar vários efeitos indesejáveis durante o processamento e no produto final, como por exemplo, alteração na cor do mesmo [76].

A DTG apresentada nas Figura 19 (c), evidência os 3 eventos que ocorrem no polímero e nos materiais híbridos sob atmosfera inerte. A derivada mostra que o polímero se degrada em 3 etapas principais: a primeira e segunda em 198,3 °C e 295,8 °C, respectivamente, são atribuídas a decomposição iniciada pelos segmentos tipo cabeça-cabeça e terminações insaturadas e a terceira com máximo em 370 °C é atribuída à decomposição randômica do polímero [71]. Em todas as amostras híbridas o primeiro evento acontece com uma maior variação de temperatura em relação ao polímero e é deslocado para faixas de temperaturas um pouco maiores se comparado ao do PMMA, tendo seus máximos em torno de 175 °C. Para o segundo e o terceiro evento a variação de temperatura é mínima em relação ao polímero, os picos das DTGs encontram-se muito próximos.



**Figura 19.** Termogramas (a, b) e Derivadas das curvas termogravimétricas (c, d) para os materiais híbridos e para o polímero antes do tratamento térmico sob atmosfera de N<sub>2</sub> e sob atmosfera de ar.

Sob atmosfera de ar Figura 19 (d), a derivada mostra que o polímero se degrada em duas etapas principais: a primeira, centrada em 190 °C, representa a decomposição iniciada pelos segmentos tipo cabeça-cabeça e a segunda, com máximo em 357 °C, é atribuída à decomposição randômica do polímero. Os materiais híbridos apresentaram comportamento similar, com algumas variações nos valores de temperatura para as duas etapas de decomposição.

A Tabela VI agrupa os resultados referentes aos principais eventos da decomposição do polímero e dos materiais híbridos: as temperaturas de onset, que correspondem a temperatura na qual ocorre a perda de 10% ( $T_{10\%}$ ) e de 50 % da massa inicial ( $T_{50\%}$ ) assim como as diferenças de temperatura de onset  $T_{10\%}$  e  $T_{50\%}$  entre os materiais híbridos e o PMMA ( $\Delta T_{10\%}$  e  $\Delta T_{50\%}$ ). A análise dessa diferença possibilita verificar o deslocamento da temperatura na qual as perdas de massa

ocorrem. Essa tabela contém também os valores em porcentagem dos resíduos após a decomposição térmica das amostras.

**Tabela VI.** Comportamento térmico dos híbridos comparado ao polímero PMMA antes do tratamento térmico.

Amostra		T <sub>10%</sub>	T <sub>50%</sub>	ΔT <sub>10%</sub> (°C)	ΔT <sub>50%</sub> (°C)	Resíduo (%)
PMMA	Atmosfera de N <sub>2</sub>	219	358	-	-	-
PMMA-15A-1%		178	360	- 41	2	0,2
PMMA-15A-3%		173	361	- 46	3	3,0
PMMA-15A-5%		137	361	- 82	3	0,4
PMMA-15A-10%		105	366	- 114	8	2,9
PMMA	Atmosfera de ar	205	320	-	-	-
PMMA-15A-1%		199	289	- 6	-31	0,4
PMMA-15A-3%		196	297	- 9	-23	3,8
PMMA-15A-5%		143	335	- 62	15	0,5
PMMA-15A-10%		117	332	- 88	12	6,6

Observa-se que, independentemente da atmosfera de degradação, os materiais híbridos apresentam menor estabilidade térmica que a matriz polimérica. Além disso a composição química das argilas empregadas na organofilização pode afetar consideravelmente a estabilidade térmica das argilas organofílicas e, conseqüentemente, a resistência térmica dos compósitos poliméricos. Leite et al. (2010) [73] reportaram também que o uso de certo tipo de argila na preparação de compósitos poliméricos catalisa a degradação de um polímero devido a presença de altos teores de sítios catalíticos ativos como ferro total, óxidos de alumínio e grupos hidroxila (sítios ácidos) na composição das argilas.

A análise dos resultados para atmosfera de N<sub>2</sub> mostra que há uma diferença significativa nos eventos de degradação ocorridos nos primeiros 10% de perda de massa dos híbridos em relação ao polímero: os valores de ΔT<sub>10%</sub> diminuem de -41 para -114 para as amostras contendo concentração crescente de argila (PMMA-15A-1%, PMMA-15A-3%, PMMA-15A-5% e PMMA-15A-10%). Tanto T<sub>10%</sub> quanto ΔT<sub>10%</sub> apresentam maior variação de temperatura para a amostra contendo concentração de argila mais elevada PMMA-15A-10%. Este comportamento pode ser devido ao fato de que para elevados teores de argila o material obtido não é mais um

nanocompósito, mas um compósito. Comportamento similar é observado para a temperatura de onset  $T_{50\%}$ .

Sob atmosfera de ar há uma diferença menos significativa no deslocamento das temperaturas nos eventos de degradação dos materiais híbridos em relação ao polímero. Os valores de  $\Delta T_{10\%}$  variam de  $-6^{\circ}\text{C}$  para amostra com 1% de argila para  $-88^{\circ}\text{C}$  com 10% de argila e os valores de  $\Delta T_{50\%}$  são positivos para amostras com 5% e 10% de argila, indicando um pequeno ganho de estabilidade em altas faixas de temperaturas.

Os resíduos apresentam porcentagens distintas conforme a quantidade da fase argila nas amostras, correspondentes à sílica restante em altas temperaturas (acima de  $500^{\circ}\text{C}$ ). Esses valores são pequenos, pois uma parte da argila é formada pelo sal orgânico que preenche o espaço interlamelar da argila 15A. Portanto, como o composto orgânico se decompõe, a massa de material restante no final do regime de aumento de temperatura é menor.

Matayabas e Turner (2000) [75] estudaram a degradação em nanocompósitos PET/argila e observaram que o nível de degradação do PET (Polietileno Tereftalato) aumentou com o aumento na concentração de argila. Tal efeito é similar ao obtido nesse trabalho com o sistema PMMA/argila. Apesar de serem compostos diferentes, seguem o mesmo comportamento.

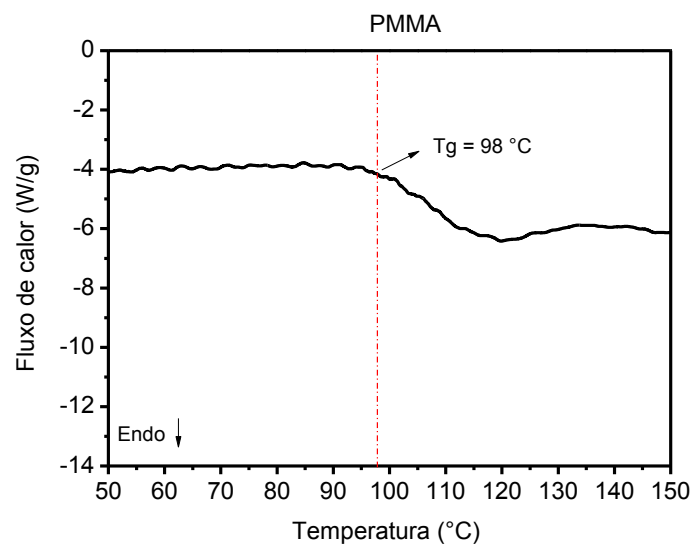
Em uma análise mais detalhada da estabilidade térmica dos materiais híbridos em relação ao PMMA, os valores das áreas de cada pico das derivadas foram obtidos a partir da integração de cada evento nas curvas DTG em atmosfera de  $\text{N}_2$  (Tabela VII). Para tal, assumiu-se que a soma dos três eventos representa 100% e para cada evento foi atribuída uma porcentagem. Para os valores da área da primeira etapa, verifica-se que há uma diminuição nos valores das amostras PMMA-15A-1% e PMMA-15A-3% e já para as amostras PMMA-15A-5% e PMMA-15A-10% o valor da área aumenta em relação ao PMMA chegando a 24,9% para amostra PMMA-15A-5% e 20,8 para a amostra PMMA-15A-10%, sendo que essa última apresentou a maior variação de temperatura ( $-114^{\circ}\text{C}$ ) como mostrado na Tabela VII para  $\Delta T_{10\%}$  ( $^{\circ}\text{C}$ ). Isso mostra o papel da argila ou mesmo do sal quartenário de amônio na primeira etapa de degradação do PMMA, que atua como um catalisador efetivo na decomposição da massa polimérica. Já na segunda etapa, os valores diminuem em relação ao polímero, com menor valor acentuado em PMMA-15A-10%. Na terceira etapa, as áreas dos picos aumentam com a

quantidade de argila no híbrido, mas em menor intensidade quando comparado a primeira etapa. Concluindo, os nanocompósitos de PMMA preparados com a argila 15A apresentaram menor estabilidade térmica devido a degradação dos sais quaternários de amônio durante a etapa de análise termogravimétrica.

**Tabela VII.** Área dos picos de cada etapa de decomposição do polímero e dos híbridos, para análise térmica sob atmosfera de  $N_2$ .

Amostra	1° evento (%)	2° evento (%)	3° evento (%)
PMMA	19,4	16,9	63,7
PMMA-15A-1%	18,9	14,8	66,3
PMMA-15A-3%	16,8	11,4	71,8
PMMA-15A-5%	24,9	7,7	67,4
PMMA-15A-10%	20,8	7,4	71,8

Outra explicação para as baixas temperaturas dos híbridos nos primeiros 10 % de perda de massa pode estar relacionada a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do PMMA. A Figura 20 mostra que a região de  $T_g$  do polímero é em torno de 100 °C, [77] sendo assim, as temperaturas encontradas para a segunda coluna da Tabela VI podem ser referentes ao deslocamento da  $T_g$  do PMMA. Assim, nesse caso há um ganho de estabilidade para a temperatura de transição vítrea da matriz polimérica.

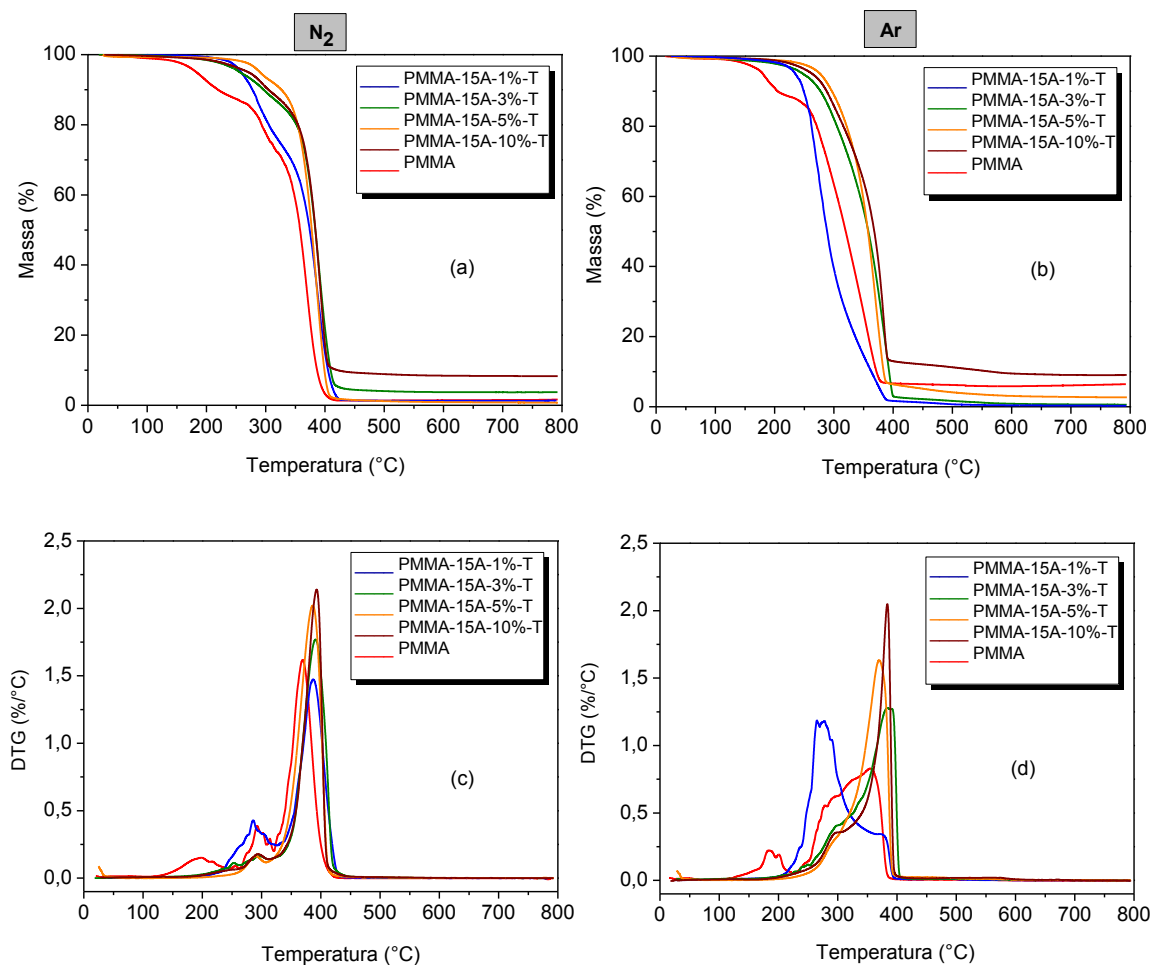


**Figura 20.** DSC do polímero PMMA na região de transição vítrea ( $T_g$ ).



A Figura 21 mostra curvas da termogravimetria e suas derivadas para os materiais híbridos e para o PMMA em atmosfera de N<sub>2</sub> e ar, após o tratamento térmico das amostras. Como já esperado o tratamento térmico proporciona maior estabilidade aos materiais híbridos, um exame visual das curvas de TG mostra o deslocamento dos eventos térmicos para temperaturas mais altas quando comparados ao polímero, exceto para amostra com 1% de argila que apresenta um deslocamento inferior em atmosfera de ar.

Sob atmosfera de ar, os valores de temperatura  $\Delta T_{10\%}$  são significativos em relação ao polímero chegando ao valor máximo de 92°C para amostra PMMA-15A-5%-T e adquirindo valor negativo de -31°C para amostra PMMA-15A-1%-T em  $\Delta T_{50\%}$ . Os valores dos resíduos são bem elevados e proporcionais de certa forma a maior quantidade de argila nas amostras, pois estes correspondem à sílica restante em altas temperaturas (acima de 500°C).



**Figura 21.** Termogramas (a, b) e Derivadas das curvas termogravimétricas (c, d) para os materiais híbridos e para o polímero após o tratamento térmico sob atmosfera de N<sub>2</sub> e de ar.

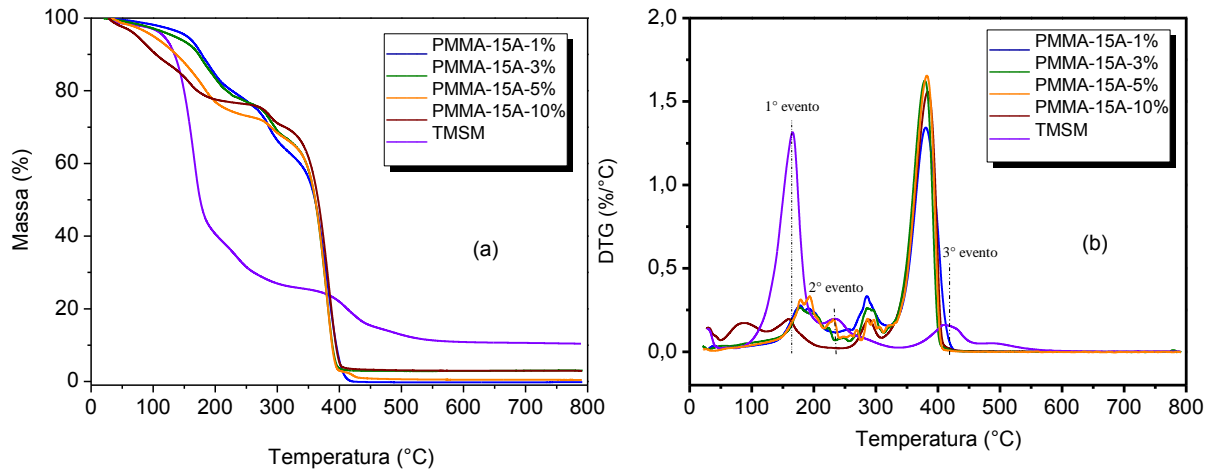
Nas curvas de DTG observa-se que o primeiro evento de decomposição do polímero é suprimido, sendo que aparece um pequeno pico na derivada apenas para amostra com 1% de argila em atmosfera de N<sub>2</sub>. Percebe-se que ocorrem anomalias justamente na amostra PMMA-15A-1%-T que é amostra com certo grau de esfoliação apresentado nas análises de DRX, SAXS e MEV (apresentado a seguir). As outras amostras ganham estabilidade conforme a maior porcentagem de argila. Os valores de  $\Delta T_{10\%}$  das amostras para atmosfera de nitrogênio foram os seguintes de acordo com a Tabela VIII: 59, 77, 107, 86°C e os valores de  $\Delta T_{50\%}$  16, 26, 20, 26°C para as amostras PMMA-15A-1%-T, PMMA-15A-3%-T, PMMA-15A-5%-T, PMMA-15A-10%-T, respectivamente. Ou seja, há uma diferença expressiva no deslocamento das temperaturas dos eventos de degradação dos híbridos em relação ao PMMA.

**Tabela VIII.** Comportamento térmico dos híbridos após tratamento térmico comparado ao polímero PMMA.

Amostra		T <sub>10%</sub>	T <sub>50%</sub>	$\Delta T_{10\%}$ (°C)	$\Delta T_{50\%}$ (°C)	Resíduo (%)
PMMA	Atmosfera de N <sub>2</sub>	219	358	-	-	-
PMMA-15A-1%-T		278	374	59	16	1,2
PMMA-15A-3%-T		296	384	77	26	3,5
PMMA-15A-5%-T		326	378	107	20	1,4
PMMA-15A-10%-T		305	384	86	26	8,4
PMMA	Atmosfera de ar	205	320	-	-	-
PMMA-15A-1%-T		249	289	44	-31	0,4
PMMA-15A-3%-T		277	358	72	38	0,6
PMMA-15A-5%-T		297	357	92	37	2,7
PMMA-15A-10%-T		288	368	83	48	9,0

A estabilidade térmica do TMSM e dos respectivos materiais híbridos foi estudada por termogravimetria apenas sob atmosfera de N<sub>2</sub>, pois por se tratar de uma amostra líquida sob atmosfera oxidante, pode causar danos ao equipamento de análise. Tanto as curvas de perda de massa (TG) quando suas derivadas são mostradas na Figura 22. Uma inspeção visual das curvas TG indica uma maior estabilidade em relação ao TMSM e essa estabilidade é diretamente proporcional ao aumento da porcentagem de argila nos nanocompósitos, ou seja, até 3% de argila. A

partir do momento que o material deixa de ser nano e passa a ser apenas compósito nas quantidades de 5% e 10% de argila a estabilidade térmica é reduzida em relação ao monômero TMSM.



**Figura 22.** Termogramas (a) e derivadas (b) dos materiais híbridos e do monômero TMSM sob atmosfera de  $N_2$ .

A Tabela IX apresenta dados referentes aos principais eventos da decomposição do TMSM, dos nanocompósitos e dos compósitos na atmosfera de  $N_2$ . As temperaturas de onset ( $T_{10\%}$ ) e ( $T_{50\%}$ ) assim como as diferenças de temperatura de onset ( $\Delta T_{10\%}$  e  $\Delta T_{50\%}$ ) indicam o deslocamento da temperatura na qual as perdas de massa ocorrem. Essa tabela contém também os valores em porcentagem dos resíduos obtidos após a decomposição térmica das amostras. Os valores de  $\Delta T_{10\%}$  para os nanocompósitos PMMA-15A-1% e PMMA-15A-3% mostrou uma diferença expressiva em relação ao TMSM: 44 e 39 °C e para os compósitos PMMA-15A-5% e PMMA-15A-10% a variação de temperatura é menor chegando a 3 °C apenas para a amostra com 5% de argila. Já para os valores de  $\Delta T_{50\%}$  esses valores são mais pronunciados com uma média de 187°C.

A derivada mostra as 3 etapas principais de degradação do monômero TMSM: a primeira em 164 °C, a segunda em 232 °C e terceira em 410°C que são devido a degradação dos grupos silil e formação de estruturas tipo siloxano. A DTG apresentada na Figura 22 (b) mostra a supressão da primeira etapa de degradação em todas as amostras, enquanto o segundo evento de degradação é deslocado para temperaturas um pouco maiores. Apenas na terceira etapa de decomposição o sinal se torna mais pronunciado em uma região de temperatura muito próximo do valor real correspondente ao 3° evento de degradação do TMSM. Esse comportamento indica que a inserção da argila e a posterior adição do polímero desloca a etapa de

decomposição do TMSM para temperaturas maiores chegando à 191 °C, mais elevada para  $\Delta T_{50\%}$  na amostra PMMA-15A-10%.

**Tabela IV.** Comportamento térmico dos híbridos comparado o monômero TMSM.

Amostra	T <sub>10%</sub>	T <sub>50%</sub>	$\Delta T_{10\%}$ (°C)	$\Delta T_{50\%}$ (°C)	Resíduo (%)
TMSM	134	175	-	-	-
PMMA-15A-1%	178	360	44	185	0,2
PMMA-15A-3%	173	361	39	186	3,0
PMMA-15A-5%	137	361	3	186	0,4
PMMA-15A-10%	105	366	29	191	2,9

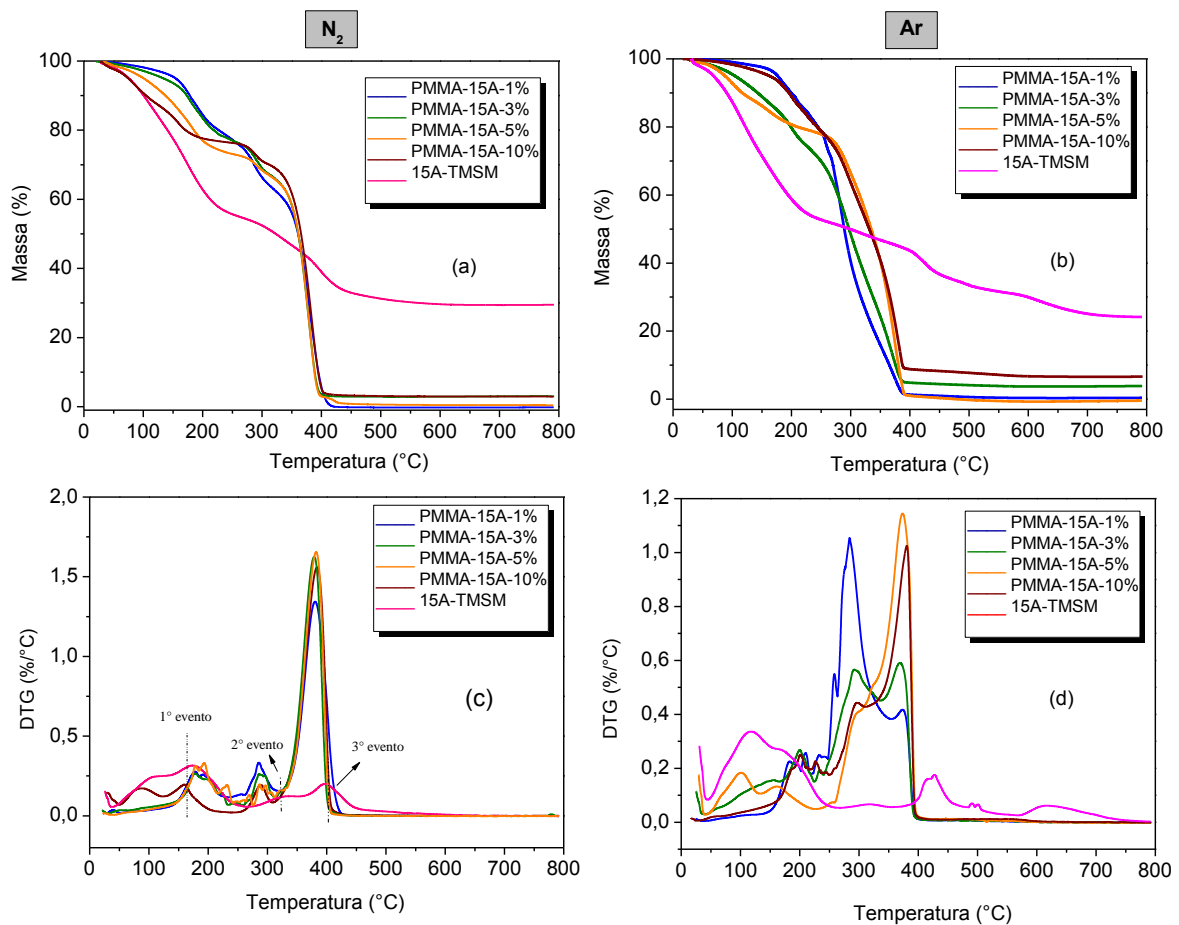
O aumento da estabilidade térmica do TMSM presente nos materiais híbridos, também foi avaliado a partir dos valores das áreas de cada pico das derivadas (Tabela X) assumindo que a soma dos três eventos representa 100%. Observa-se que a área de degradação do TMSM apresenta comportamento inverso ao dos materiais híbridos; enquanto o TMSM apresenta maior área de degradação no primeiro evento, nos materiais híbridos essa ordem só é alcançada no terceiro evento. Ou seja, o TMSM isolado perde a maioria da sua massa já no primeiro evento de degradação.

**Tabela X.** Área dos picos de cada etapa de decomposição do TMSM e dos híbridos.

Amostra	1° evento (%)	2° evento (%)	3° evento (%)
TMSM	65,8	13,4	20,8
PMMA-15A-1%	18,9	14,8	66,3
PMMA-15A-3%	16,8	11,4	71,8
PMMA-15A-5%	24,9	7,7	67,4
PMMA-15A-10%	20,8	7,4	71,8

A Figura 23 mostra as curvas termogravimétricas e suas derivadas para os materiais híbridos e do material de partida; a argila ligada ao TMSM. A Tabela XI apresenta dados referentes aos eventos de decomposição de maior relevância: T<sub>10%</sub> e T<sub>50%</sub>. Juntamente são apresentados também as diferenças de temperatura  $\Delta T_{10\%}$  e  $\Delta T_{50\%}$  da amostra 15A-TMSM em relação aos materiais híbridos.

Analisando os valores da Tabela XI e as Figuras 23(a) e (b), nota-se que a estabilidade térmica dos híbridos aumenta em relação ao precursor 15A-TMSM: nessa caso quando há formação de nanocompósito (1% e 3% de argila) e também maior esfoliação ou um menor grau de intercalação do polímero no material, esse aumento é mais significativo, chegando a 78°C (atmosfera N<sub>2</sub>) e 109 (atmosfera ar) para amostra PMMA-15A-1% nos primeiros 10% de perda de massa. Quando se trata de materiais compósitos com 5 e 10% de argila, onde o grau de intercalação é maior, o aumento da estabilidade da amostra 15A-TMSM é menor apresentando um  $\Delta T_{10\%}$  de 5°C (atmosfera N<sub>2</sub>) e 27°C (atmosfera ar) para a amostra PMMA-15A-10%. Na coluna do  $\Delta T_{50\%}$  ocorre uma inversão no comportamento de estabilidade da amostra 15A-TMSM, que passa a apresentar temperatura mais alta de degradação na amostra com maior porcentagem de argila (PMMA-15A-10%), sendo que para amostra com menor quantidade de argila em atmosfera ar a estabilidade é perdida (-10°C). Porém, é importante salientar que nessa etapa de degradação não ocorre muita variação nas temperaturas dos híbridos. A Tabela XI também mostra na sexta coluna a porcentagem de resíduos das amostras. Através das derivadas das curvas termogravimétricas percebe-se que a amostra 15A-TMSM possui 3 eventos de degradação não muito pronunciados e que os picos dos materiais híbridos ocorrem numa região diferente ao desse precursor. Como os picos não estão bem definidos, a análise sob a área de cada pico da derivada não é conveniente. O alargamento desses picos pode indicar que a argila acarretou a formação de novos produtos, que são degradados em temperatura mais elevada. Outra hipótese para explicar tal alargamento consiste na degradação de cadeias de TMSM confinadas no espaço interlamelar [69].

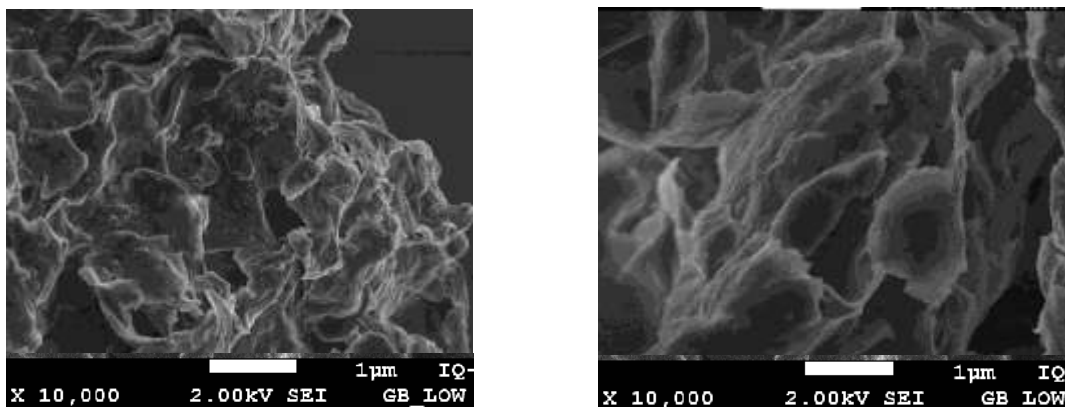


**Figura 23.** Curvas termogravimétricas (a) e (b) e suas derivadas (c) e (d) dos materiais híbridos e do precursor 15A-TMSM, em atmosfera de  $N_2$  e ar.

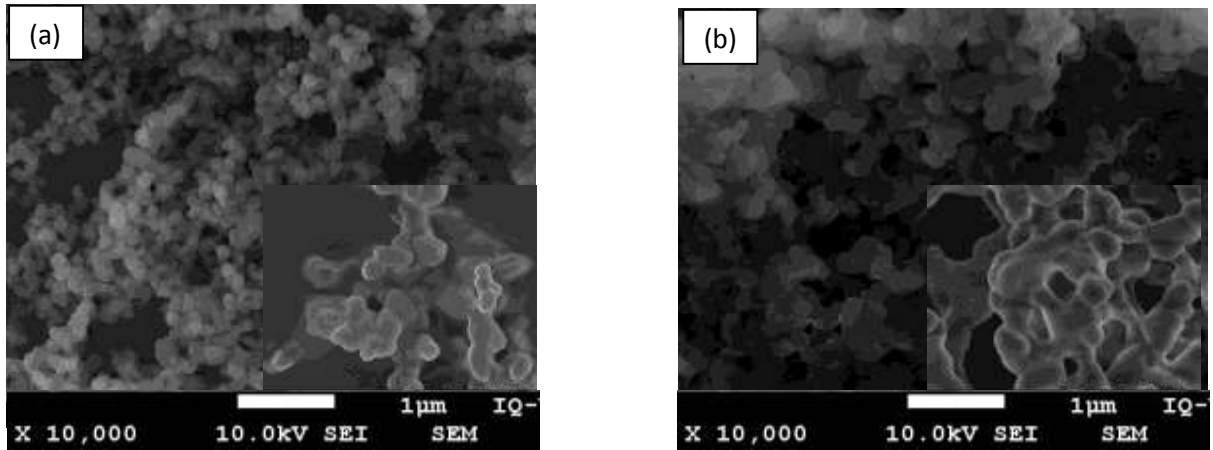
**Tabela XI.** Comportamento térmico dos híbridos comparado a amostra 15A-TMSM.

Amostra		$T_{10\%}$	$T_{50\%}$	$\Delta T_{10\%}$ (°C)	$\Delta T_{50\%}$ (°C)	Resíduo (%)
15A-TMSM	Atmosfera de $N_2$	100	323	-	-	-
PMMA-15A-1%		178	360	78	37	0,2
PMMA-15A-3%		173	361	73	38	3,0
PMMA-15A-5%		137	361	37	38	0,4
PMMA-15A-10%		105	366	5	43	2,9
15A-TMSM	Atmosfera de ar	90	299	-	-	-
PMMA-15A-1%		199	289	109	-10	0,4
PMMA-15A-3%		196	297	106	2	3,8
PMMA-15A-5%		143	335	53	36	0,5
PMMA-15A-10%		117	332	27	33	6,6

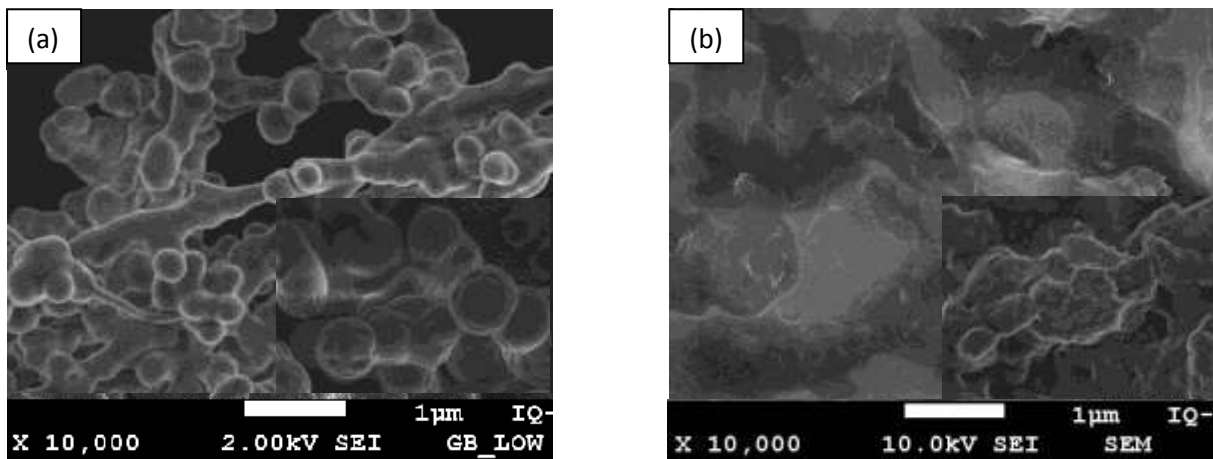
Amostras da argila organofílica 15A utilizada nesse trabalho foram observadas por Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução (FEG-MEV) juntamente com os materiais híbridos derivados. A Figura 24 apresenta micrografias de pó da argila Cloisite 15A. É evidente que as partículas são de forma irregular e contém muitas arestas com tamanhos diferentes, com as suas lamelas compactadas. A argila 15A consiste em partículas que se associam formando aglomerados contínuos de tamanhos maiores. Sabe-se que estes fatores desempenham um papel importante na interação entre o material de enchimento, a matriz, e as adesões interfaciais. As micrografias dos materiais híbridos apresentam mudanças significativas em relação às apresentadas pela argila 15A. As Figuras 25a e 25b, que ilustram as imagens dos híbridos com 5% e 10% de argila, mostram a presença de pequenas esferas oriundas da polimerização em solução. As esferas ficam mais visíveis com a ampliação da imagem e comprova-se a formação dessas pérolas em virtude da técnica de polimerização empregada. É possível observar que a polimerização do MMA ocorre entre as camadas da argila 15A, pois verifica-se que o espaço entre as camadas da argila 15A é expandido; este tipo de morfologia é revelado em estruturas intercaladas [78]. Para magnificações de 50.000X (imagem inserida) é possível observar a expansão das camadas da argila (folhas separadas), o que confirma a intercalação do PMMA nas camadas da argila; morfologia semelhante foi encontrada por Karim e Yeum [79,80]. Pode-se observar também a presença de estruturas globulares, características do PMMA, na superfície lamelar, o que nos remete a hipótese que além da intercalação do PMMA, já mostrado nos dados de difração de raios X e SAXS, ocorreu também o *grafting* na superfície. À medida que há maior concentração da argila a aglomeração do material aumenta conforme mostrado na Figura 25a e 25b.



**Figura 24.** Imagens de MEV da argila Cloisite 15A



**Figura 25.** Imagens de FEG-MEV dos híbridos (a) PMMA-15A-10% (b) PMMA-15A-5%.



**Figura 26.** Imagens de MEV dos híbridos (a) PMMA-15A-3% (b) PMMA-15A-1%.

Nos híbridos com 3% e 1% de argila observa-se uma morfologia um pouco diferente das anteriores. No caso de 3% não há uma distribuição homogênea das partículas, mas grãos de diversos tamanhos na forma de aglomerados de perfil irregular. É notável que nesse caso, temos aglomerados formados por esferas mais bem definidas e também alguns aglomerados mais distorcidos com aparência de bastonetes (Figura 26a). Na amostra PMMA-15A-1% ocorre a esfoliação da argila sobre a matriz polimérica confirmando os resultados obtidos por DRX e SAXS. A argila se distribui de forma mais homogênea por toda a estrutura do PMMA (Figura 26b).



## **CAPÍTULO IV**

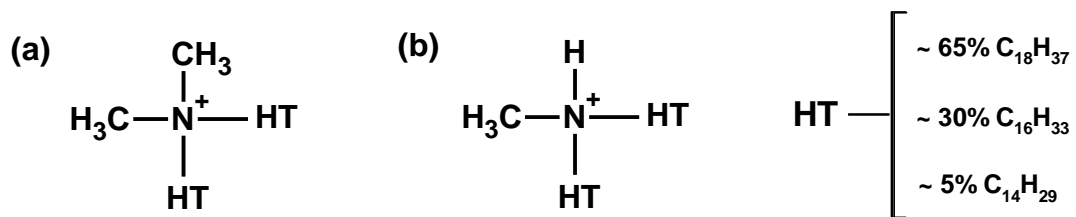
### **Aspectos estruturais e propriedades de materiais híbridos a base de Cloisite 93A: abordagem experimental**

Neste capítulo a estrutura e a estabilidade dos materiais híbridos a base da argila 93A produzidos durante esse trabalho de mestrado serão descritas. Nesta etapa da pesquisa procurou-se caracterizar todas as amostras de forma mais objetiva e clara possível, empregando todas as técnicas necessárias para uma descrição satisfatória dos sistemas tratados. Além disso, a influência do tratamento térmico na estabilidade desses materiais será discutida.

## IV.1 Uma análise detalhada dos materiais híbridos a base da Cloisite 93A

### IV.1.1 Caracterização estrutural da argila funcionalizada

Além da argila Cloisite 15A, outra argila modificada com um sal quaternário de amônio, Cloisite 93A, também foi utilizada para obtenção de materiais híbridos através do método *grafting*. A estrutura do cátion de troca que preenche cada uma das argilas está representado na Figura 27.

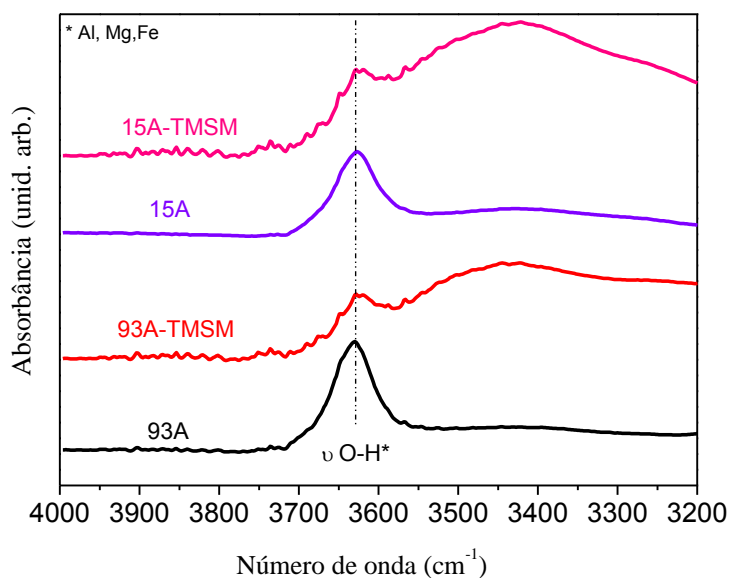


**Figura 27.** Cátions de troca que ocupam o espaço lamelar das respectivas argilas. (a) Cloisite 15A, (b) Cloisite 93A.

A Figura 28 mostra a espectroscopia na região do infravermelho da argila organofílica Cloisite 93A e da amostra 93A-TMSM para uma região específica. A argila 15A e 15A-TMSM foi incluída no espectro para comparação do grau de funcionalização de ambas as argilas. A principal banda responsável por mostrar a efetividade do método *grafting* é a banda em  $3630\text{ cm}^{-1}$ , proveniente do estiramento  $\text{—OH}$  ligado a átomos de alumínio, magnésio ou ferro; essa banda sofre uma diminuição expressiva em sua intensidade para as amostras funcionalizadas com TMSM, indicando que a reação entre a base e os grupos  $\text{—OH}$ , e posteriormente com o TMSM, aconteceram, ou seja, a superfície das argilas foram funcionalizadas. Como a banda em  $1018\text{ cm}^{-1}$  permanece inalterada antes e após a funcionalização nas amostras de argila, sua área pode servir de referência interna para cálculos semi-quantitativos. Um cálculo semi-quantitativo que pode ser realizado é a razão entre as áreas das bandas de OH isolado na argila e na argila funcionalizada

dividido pela área da banda de referência interna em  $1018\text{ cm}^{-1}$  (Figura 13, página 58). O cálculo da razão de área é uma normalização e pode ser considerado um método comparativo da redução da banda de OH isolado na parte sílica funcionalizada da argila, evidenciando a efetividade do *grafting* [81].

A Tabela XII mostra as razões entre as áreas das duas bandas mencionadas das argilas antes -  $(A_{3630}/A_{1018})_i$  - e após funcionalização -  $(A_{3630}/A_{1018})_F$  pelo método *grafting* e a diferença entre elas  $\Delta A$ . Primeiramente observa-se que há uma diferença entre os valores de  $(A_{3630}/A_{1018})_i$  das amostras de argila, mostrando que o número de grupos -OH não é homogêneo em argilas organofílicas. É notável também que após a funcionalização os valores da razão  $(A_{3630}/A_{1018})_F$  diminuíam. A redução deste valor pode ser atribuída a reação de superfície entre os grupos silanóis da argila M-OH e a molécula de TMSM. Além disso, o menor valor de  $\Delta A$  mostra que ocorreu maior funcionalização na argila Cloisite 15A.

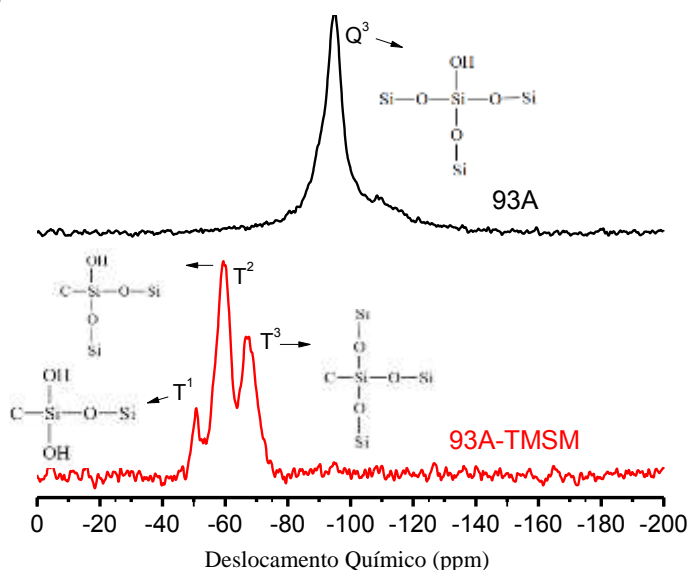


**Figura 28.** Espectros de FTIR das argilas antes e depois da funcionalização, da região de  $4000\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ .

**Tabela XII.** Razão entre as áreas das bandas de silanóis das argilas e das argilas funcionalizadas pela banda de referência interna ( $1018\text{ cm}^{-1}$ ).

Amostras	$(A_{3630}/A_{1018})_i$	$(A_{3630}/A_{1018})_F$	$\Delta A$
Cloisite 15A	1,10	0,59	0,51
Cloisite 93A	1,33	0,62	0,71

A Figura 29 mostra o espectro de RMN CP/MAS de  $^{29}\text{Si}$  da argila Cloisite 93A e dessa argila funcionalizada (93A-TMSM). A amostra 93A apresenta um pico importante relacionado ao ambiente químico do Si em -95 ppm, atribuído a espécies  $\text{Q}^3$ . Para a argila funcionalizada não ocorre o aparecimento de espécies Q advindas da argila, isso pode ser devido a alta concentração de ferro, que acaba interferindo no sinal. Outra explicação seria que esta argila não possui grupos silanóis geminais ( $\text{Q}^2$ ) e que grupos com um silanol ( $\text{Q}^3$ ) foram reduzidos a um número mínimo depois da funcionalização, causando, o desaparecimento do sinal. Ainda, há ausência de grupos siloxanos na parede interna da argila ( $\text{Q}^4$ ). É importante lembrar que a argila montmorilonita possui uma estrutura básica, mas não é um padrão para as argilas organofílicas. Por serem argilas naturais, elas podem sofrer modificações na sua formação. Depois da reação de *grafting*, três picos aparecem no espectro: um em -50,6 ppm, que representa a espécie  $\text{T}^1$ , outro em -59,4 que corresponde a espécie  $\text{T}^2$  e por último um em -67 conferido a espécies  $\text{T}^3$ . A presença de espécies T, advindas de ligações Si-C, referem-se às cadeias de TMSM incorporadas na reação de funcionalização.

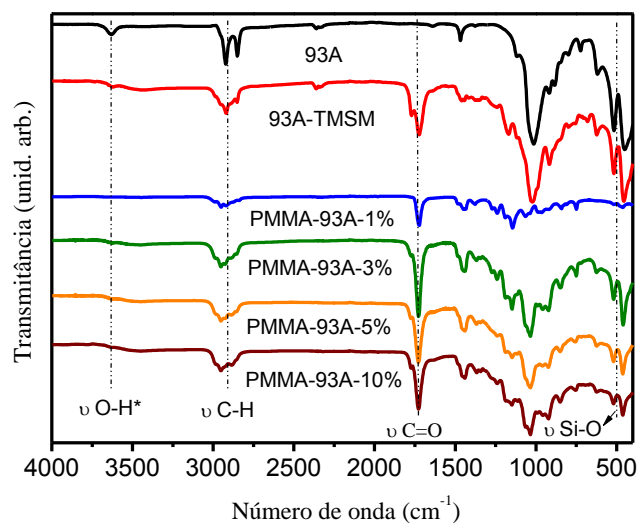


**Figura 29.** RMN de  $^{29}\text{Si}$  da argila Cloisite 93A e funcionalizada pelo método *grafting*.

#### IV.1.2 Polimerização de MMA entre as lamelas da argila funcionalizada

A Figura 30 mostra os espectros FTIR dos híbridos obtidos a partir da argila Cloisite 93A, assim como os FTIR da argila 93A funcionalizada com TMSM, para efeito de comparação. Todos os materiais híbridos obtidos apresentam bandas semelhantes independentemente das concentrações de argila inseridas. A banda característica de deformação axial da hidroxila ligada ao metal (Al, Fe ou Mg) em

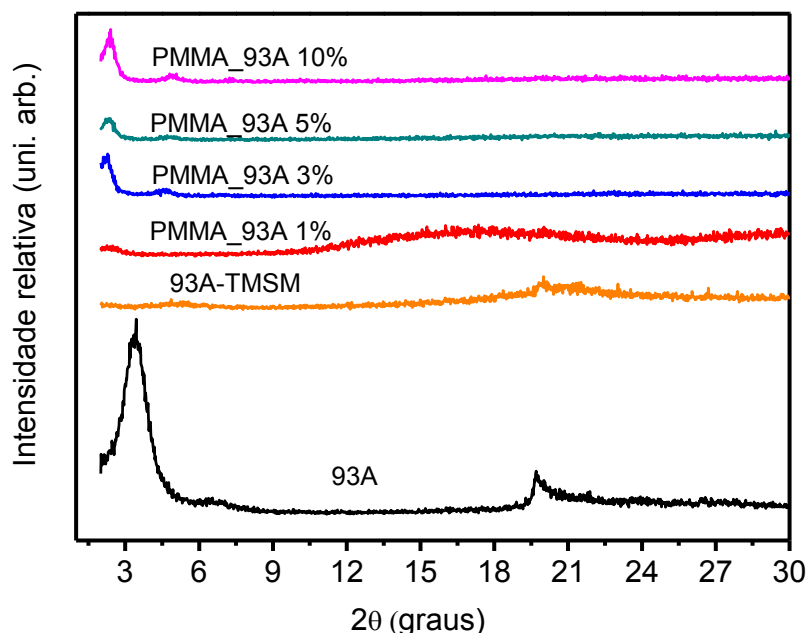
3630  $\text{cm}^{-1}$ , que apresentou baixa intensidade na amostra funcionalizada comparado à argila 93A, não aparece nos materiais híbridos. Entre 3000-2846  $\text{cm}^{-1}$  bandas decorrentes de vibrações da ligação C-H advindas da argila e, introduzidas pela matriz polimérica, são observadas em todos os híbridos. Uma banda importante que aparece nas amostras que caracterizam a polimerização é a banda em 1731  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento da carbonila dos grupos ésteres presentes no PMMA e na molécula de TMSM. A região de fingerprint (1500-500) é marcada pela presença de várias bandas advindas dos grupos orgânicos do sal quartenário de amônio (cátion de troca da argila) e do PMMA. Em 526 e 462  $\text{cm}^{-1}$  encontram-se as bandas originárias de ligações da parte lamelar da argila 93A. De acordo com Madejová [82,83] Yang [84] e Kuila [85] as principais bandas são: 462  $\text{cm}^{-1}$  referente à deformação da ligação de Si-O-Si, 524  $\text{cm}^{-1}$  referente à vibração da ligação Si-O-Al, onde o silício pertence ao sítio tetraédrico e o alumínio ao sítio octaédrico, 630  $\text{cm}^{-1}$  referente ao acoplamento, Si-O e Al-O, fora do plano de vibração; em 856  $\text{cm}^{-1}$  ocorre a flexão da ligação Al-Fe-O e em 918  $\text{cm}^{-1}$  foi identificada a frequência de vibração angular da hidroxila ligada ao alumínio no sítio octaédrico Al-O-Al. É notável também as deformações axiais de ligação Si-O da rede, fora do plano (1037  $\text{cm}^{-1}$ ) e no plano (1152  $\text{cm}^{-1}$ ). Essas bandas estão presentes em todos os híbridos apresentando um leve aumento de intensidade a medida que a concentração de argila nas amostras aumenta. Este comportamento pode ser melhor verificado quando compara-se as amostras PMMA-93A-1% e PMMA-93A-10%; nessa última as bandas da parte sílica da argila estão mais evidentes.



**Figura 30.** Espectros FTIR da argila 93A antes e depois da funcionalização e dos materiais híbridos.

As amostras foram examinadas por difração de raios X para verificar o grau de esfoliação ou intercalação do polímero na argila 93A. A amostra de argila foi analisada na forma de pó e os materiais híbridos argila/polímero na forma gel.

A análise de DRX da amostra Cloisite 93A (Figura 31) mostrou um espaçamento basal de 26,04 Å, bastante próximo da distancia basal informada pelo fabricante (*Southern Clay Products Inc.*, Texas, USA). A esfoliação é obtida quando o pico individual da argila 93A não é exibido na difração de raios X. O desaparecimento desse pico indica que as camadas estão pelo menos a 70 angstroms de separação, ou estão em completa desordem umas em relação às outras; nesta condição a superfície máxima está exposta e possui alto fator de aspecto. As amostras 93A-TSM e PMMA-93A-1% não apresentaram o pico de correlação  $d_{001}$  característico de argilas, evidenciando a obtenção de materiais híbridos esfoliados. As amostras contendo 3%, 5% e 10% de argila apresentaram picos  $d_{001}$  de baixa intensidade o que evidencia um certo grau de intercalação do polímero entre a camadas da argila, os espaçamentos basais correspondentes estão na média de 38Å, os valores podem ser verificados na Tabela XIII.

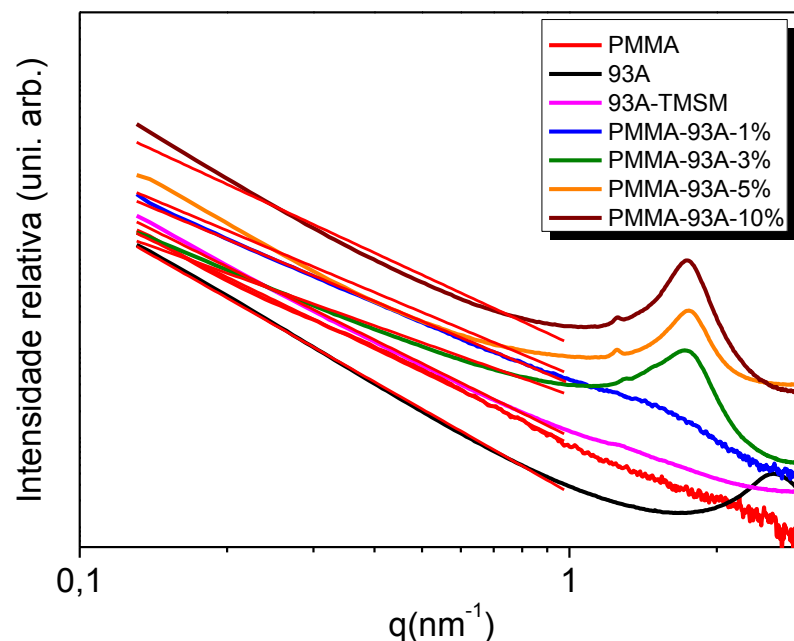


**Figura 31.** Difratograma de raios X da argila 93A, da argila 93A funcionalizada e dos materiais híbridos argila/polímero.

**Tabela XIII.** Valores dos parâmetros obtidos a partir dos difratogramas de raios X para a argila Cloisite 93A e para os materiais híbridos derivados.

Amostras	$2\theta$ (°)	$d(001)$ (Å)
93A	3,39	26,0
93A-TMSM	-	-
PMMA-93A-1%	-	-
PMMA-93A-3%	2,23	39,5
PMMA-93A-5%	2,32	38,1
PMMA-93A-10%	2,40	36,7

Na Figura 32 são apresentadas as curvas de SAXS para os materiais híbridos derivados da argila 93A e do PMMA; as curvas da argila 93A e a amostra 93A-TMSM também são mostradas para comparação com as demais. Conforme já discutido para as amostras contendo a argila 15A, a maioria das curvas mostra a presença de dois regimes bem definidos: o primeiro, evidenciado pelo pico alargado em valores de distância de correlação elevadas indicando uma correlação espacial forte entre espécies regularmente espaçadas, e o segundo pelo decaimento linear da intensidade na região de pequenos valores de  $q$ , característico de sistemas que não apresentam grandes diferenças de densidade eletrônica.



**Figura 32.** Espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS) para a argila Cloisite 93A, 93A-TMSM, os materiais híbridos derivado desta e para o PMMA.

A argila 93A apresenta um pico de correlação em  $2,48 \text{ nm}^{-1}$  correspondendo a um espaçamento basal de  $25,3 \text{ \AA}$ , enquanto as amostras 93A-TMSM e PMMA-93A-1% não apresentam picos de correlação por se tratar de amostras onde a parte cristalina encontra-se esfoliada, como já evidenciado nos difratogramas de raios X. Nos materiais híbridos PMMA-93A-3%, PMMA-93A-5% e PMMA-93A-10% o pico de correlação corresponde a um espaço interlamelar compatível com os valores observados por difratometria. É interessante ressaltar que todos os híbridos, exceto o com 1% de argila, apresentaram um grau de intercalação significativo do polímero entre as lamelas da argila 93A. A inclinação da região linear ( $q < 1 \text{ nm}^{-1}$ ) das curvas de SAXS também evidenciam a presença de fase polimérica mais alongadas a ligeiramente enovelada (PMMA-93A-5%), assim como a formação de nanocompósitos (Tabela XIV).

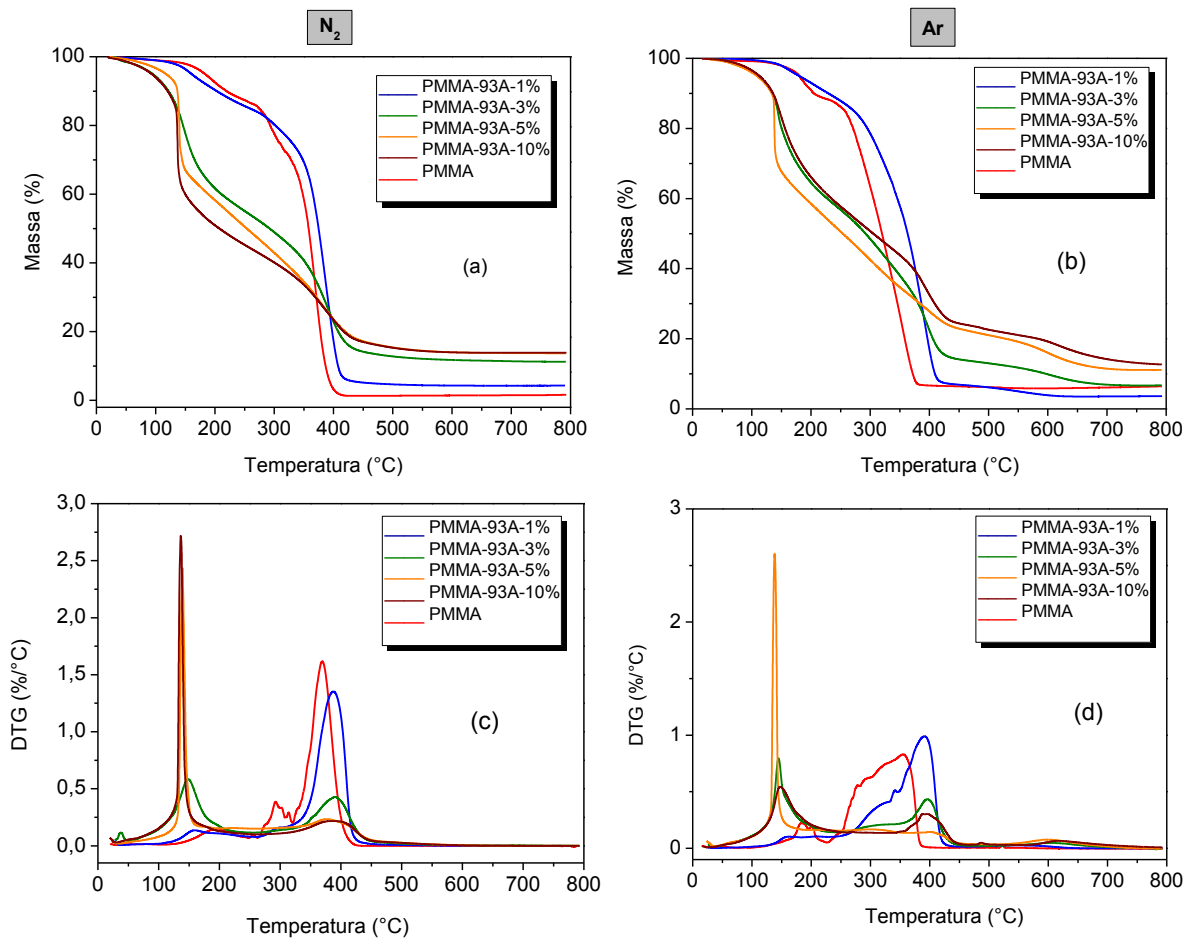
**Tabela VI.** Valores dos parâmetros obtidos por SAXS para a argila Cloisite 93A, a argila funcionalizada e para os materiais híbridos derivados.

Amostras	$q \text{ (nm}^{-1}\text{)}$	$d(001) \text{ (\AA)}$	Inclinação $\alpha \text{ (} q < 1 \text{ nm}^{-1}\text{)}$
93A	2,48	25,3	3,46
93A-TMSM	-	-	2,72
PMMA-93A-1%	-	-	1,97
PMMA-93A-3%	1,64	38,3	2,47
PMMA-93A-5%	1,74	36,1	2,61
PMMA-93A-10%	1,71	36,7	2,22

A Figura 33 mostra as curvas de TGA e suas derivadas para o polímero e para os materiais híbridos derivados, medidas sob atmosfera de  $\text{N}_2$  e de ar sintético antes do tratamento térmico, visando avaliar a cinética de degradação e estabilidade térmica dos materiais híbridos em relação ao polímero juntamente com a influência do tipo de atmosfera empregada. Deve-se levar em consideração duas situações, a que o polímero encontra-se esfoliado e a que o polímero encontra-se intercalado. Na atmosfera de  $\text{N}_2$  observa-se que o material híbrido formado possui menor estabilidade térmica bastante pronunciada em relação ao polímero nos casos com 3%, 5% e 10% de argila, que são as amostras em que houve um certo grau de intercalação, de acordo com o difratograma de raios X. Dessa forma, a argila em atmosfera inerte atua como sítio catalítico de degradação do polímero. Entretanto,



para a amostra em que ocorre a esfoliação do material a estabilidade térmica do nanocompósito é um pouco superior a do polímero acima de 300°C. Na atmosfera de ar observa-se que a estabilidade térmica da amostra PMMA-93A-1% é um pouco maior e que essa estabilidade térmica se inicia para valores de temperatura inferiores a 300°C. Observa-se também uma inversão na ordem de menor estabilidade em relação a porcentagem de argila nas amostras.



**Figura 33.** Curvas termogravimétricas (a) e (b) e suas derivadas (c) e (d) para os materiais híbridos antes do tratamento térmico e para o polímero sob atmosfera de N<sub>2</sub> e ar.

A Figura 33 (c) mostra a derivada da curva TG do PMMA, que apresenta 3 etapas de decomposição. A primeira e segunda etapa em 165,3 °C e 261,8 °C, respectivamente, são atribuídas a decomposição iniciada pelos segmentos tipo cabeça-cabeça e a terceira com máximo em 340 °C é atribuída à decomposição randômica do polímero [71]. Para os materiais híbridos PMMA-93A-3%, PMMA-93A-5%, PMMA-93A-10% verificamos uma maior perda de massa no primeiro evento, o

segundo evento é suprimido com a inserção da argila funcionalizada na matriz polimérica e na terceira etapa de decomposição térmica a intensidade é bem menor em relação a mesma etapa do polímero. Sob atmosfera de ar (Figura 33 (d)), a derivada da curva TG do PMMA apresenta apenas 2 etapas de decomposição como já discutido para o caso da argila 15A. Para os materiais híbridos ocorre comportamentos distintos para cada amostra. Para PMMA-93A-1% o primeiro evento é praticamente inexistente e o segundo se desloca para temperaturas superiores ao do PMMA. Para as amostras PMMA-93A-3% e PMMA-93A-5% o comportamento é similar ao observado sob atmosfera de N<sub>2</sub>, enquanto para a amostra PMMA-93A-10% os dois picos de decomposição estão presentes, porém o primeiro é menos pronunciado sob atmosfera de N<sub>2</sub>.

A Tabela XV apresenta os dados referentes aos principais eventos de decomposição: as temperaturas de onset, T<sub>10%</sub>, e T<sub>50%</sub> assim como a variação dessas temperaturas em relação ao PMMA ( $\Delta T_{10\%}$ ,  $\Delta T_{50\%}$ ), além dos dados sobre os resíduos advindos da decomposição térmica das amostras.

**Tabela XV.** Comportamento térmico dos híbridos comparado ao polímero PMMA.

Amostra		T <sub>10%</sub>	T <sub>50%</sub>	$\Delta T_{10\%}$ (°C)	$\Delta T_{50\%}$ (°C)	Resíduo (%)
PMMA	Atmosfera de N <sub>2</sub>	219	358	-	-	-
PMMA-93A-1%		203	375	- 16	17	4,30
PMMA-93A-3%		121	292	- 98	- 66	11,2
PMMA-93A-5%		136	254	- 83	- 104	13,8
PMMA-93A-10%		120	207	-99	-151	14,0
PMMA	Atmosfera de ar	205	320	-	-	-
PMMA-93A-1%		229	363	24	43	3,63
PMMA-93A-3%		134	292	-71	-28	6,7
PMMA-93A-5%		133	254	-72	-66	11,1
PMMA-93A-10%		136	305	-69	-15	12,6

Verifica-se que, os valores de  $\Delta T_{10\%}$  apresentam uma diferença expressiva para os materiais híbridos em comparação ao PMMA em atmosfera de N<sub>2</sub>: -16, -98, -83 e -99 °C para as amostras PMMA-93A-1%, PMMA-93A-3%, PMMA-93A-5%, PMMA-93A-10% respectivamente. Note que os valores obtidos para  $\Delta T_{50\%}$  também

são bastante significativos. Sob atmosfera de ar esses valores diminuem, sendo que para amostra PMMA-93A-1% os valores de  $\Delta T_{10\%}$  e  $\Delta T_{50\%}$  se tornam positivos. Os resíduos apresentam porcentagens um pouco maiores conforme o aumento da quantidade de fase da argila nas amostras, correspondendo à sílica restante em altas temperaturas (acima de 500 °C), com uma discrepância maior de valores quando comparado o resíduo obtido para o material esfoliado (1% de argila), apresentando valores menores para atmosfera oxidante. Os valores das áreas de cada pico das derivadas foram determinados através da integração de cada evento do gráfico DTG em atmosfera de N<sub>2</sub> e são apresentados na Tabela XVI .

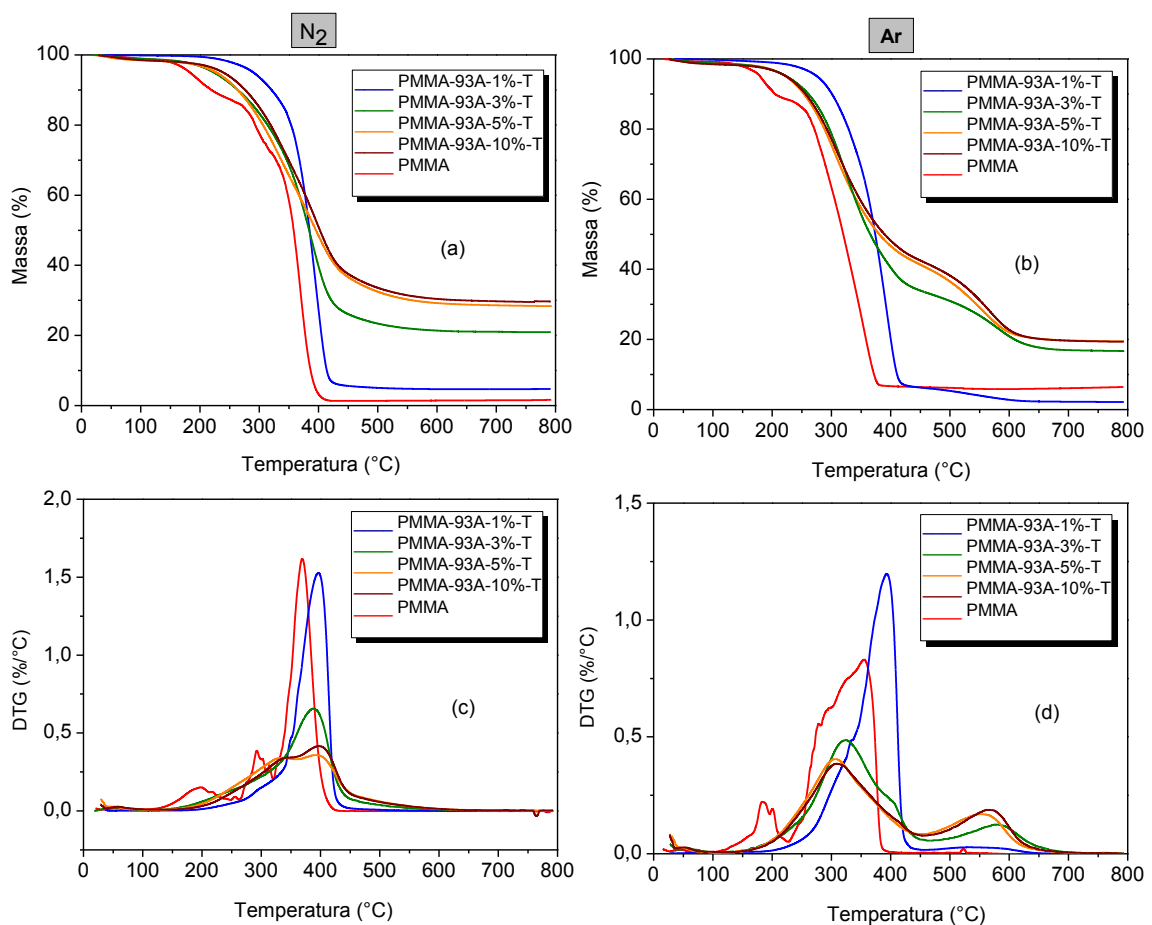
**Tabela XVI.** Área dos picos de cada etapa de decomposição do polímero e dos híbridos.

<b>Amostra</b>	<b>1° evento (%)</b>	<b>2° evento (%)</b>	<b>3° evento (%)</b>
PMMA	19,4	16,9	63,7
PMMA-93A-1%	14,8	9,20	76,0
PMMA-93A-3%	55,3	-	44,7
PMMA-93A-5%	81,5	-	19,0
PMMA-93A-10%	79,6	-	20,4

Como mencionado para a argila 15A, a soma dos três eventos deve ser igual a 100%. A área correspondente ao primeiro evento aumenta para as amostras PMMA-93A-3%, PMMA-93A-5% e PMMA-93A-10%, mas é menor que para o PMMA no caso da amostra que sofreu esfoliação (PMMA-15A-1%); note que esta amostra também apresentou a menor variação de temperatura (16°C) como mostrado na Tabela XV para  $\Delta T_{10\%}$  . Na segunda etapa o valor também diminui em relação ao polímero para a amostra PMMA-93A-1% e é inexistente para os demais híbridos. Na terceira etapa, as áreas dos picos também diminuem com o aumento de teor de argila no híbrido, apresentando maior variação quando a amostra está esfoliada em comparação ao polímero intercalado.

Após a primeira análise de TG submeteu-se as amostras a tratamento térmico em temperatura de 160°C por 3 horas, para verificar a influência desse tratamento na estabilidade térmica dos materiais híbridos. Os resultados, apresentados na Figura 34 indicam um ganho de estabilidade em relação ao polímero que está relacionada a porcentagem de argila na matriz.

Os gráficos de DTG (Figura 34) em ambas as atmosferas apresentam uma supressão da primeira etapa de degradação do PMMA, enquanto os materiais híbridos apresentam apenas a etapa de decomposição a 340°C. É interessante observar que, como antes do tratamento térmico, a amostra com 1% de argila possui um comportamento distinto das demais, além de maior estabilidade a temperaturas baixas e intermediárias. Por outro lado, nas outras amostras o ganho de estabilidade aparece em temperaturas elevadas. Esse comportamento pode estar relacionado aos obtidos por difração e espalhamento de raios X que mostram que nesta amostra a argila 93A se encontra esfoliada na matriz.



**Figura 34.** Curvas termogravimétricas (a) e (b) e suas derivadas (c) e (d) para os metriais híbridos e o polímero puro em atmosfera de N<sub>2</sub> e ar após o tratamento térmico.

Na DTG em atmosfera de ar a amostra com 1% de argila apresenta apenas um evento de degradação, como apresentado sob atmosfera de nitrogênio, porém nas outras amostras ocorre o aparecimento de um evento entre 500-600°C. Aparentemente, o primeiro evento foi deslocado para uma temperatura 123°C mais

alta (de 184°C para o polímero para 307°C para os materiais híbridos) e conseqüentemente, ocorre o deslocamento da segunda etapa de decomposição para temperaturas ente 500-600°C.

A Tabela XVII apresenta os principais eventos de decomposição dos híbridos nas atmosferas estudadas juntamente com os resíduos, como para as amostras sem tratamento térmico. Verifica-se que sob atmosfera de N<sub>2</sub>, os valores da temperatura de onset ( $\Delta T_{10\%}$ ), apresentam uma diferença expressiva para os híbridos em relação ao PMMA: 102, 45, 45, 57 para as amostras PMMA-93A-1%-T, PMMA-93A-3%-T, PMMA-93A-5%-T, PMMA-93A-10%-T, respectivamente. A diferença observada para os valores de  $\Delta T_{50\%}$  é menor: 26, 26, 38, 44°C.

**Tabela VII.** Comportamento térmico dos híbridos após tratamento térmico comparado ao polímero PMMA.

Amostra		T <sub>10%</sub>	T <sub>50%</sub>	$\Delta T_{10\%}$ (°C)	$\Delta T_{50\%}$ (°C)	Resíduo (%)
PMMA	Atmosfera de N <sub>2</sub>	219	358	-	-	-
PMMA-93A-1%-T		321	384	102	26	4,71
PMMA-93A-3%-T		264	384	45	26	20,2
PMMA-93A-5%-T		264	396	45	38	28,3
PMMA-93A-10%-T		276	402	57	44	29,7
PMMA	Atmosfera de ar	205	320	-	-	-
PMMA-93A-1%-T		301	374	96	54	2,17
PMMA-93A-3%-T		261	365	56	45	16,7
PMMA-93A-5%-T		256	381	51	61	19,3
PMMA-93A-10%-T		256	390	51	70	19,3

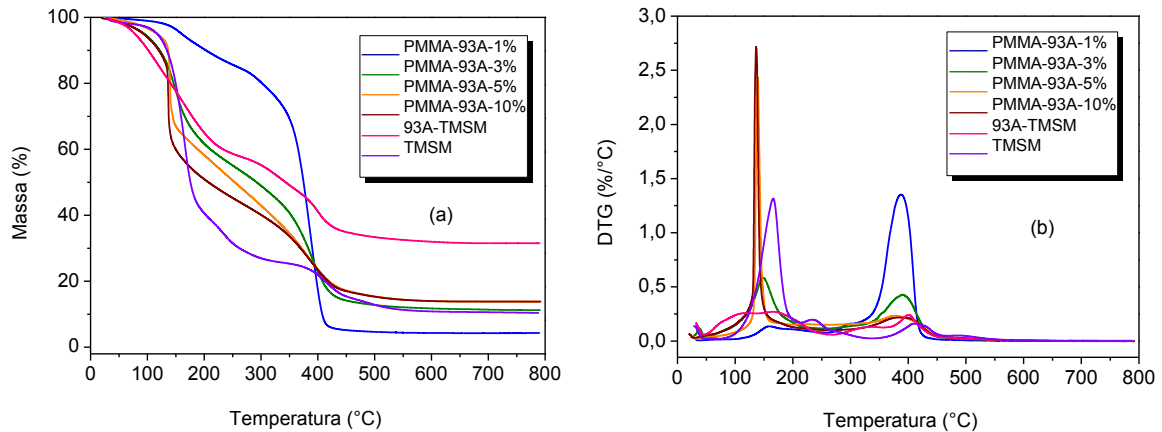
Sob atmosfera de ar há uma diferença mais significativa no deslocamento das temperaturas nos eventos de degradação dos materiais híbridos em relação ao PMMA: os valores de  $\Delta T_{10\%}$  são de 96,56,51,51°C,  $\Delta T_{50\%}$ : 54, 45, 61, 70°C para as amostras PMMA-93A-1%-T, PMMA-93A-3%-T, PMMA-93A-5%-T, PMMA-93A-10%-T respectivamente. Os valores dos resíduos são elevados e proporcionais à maior quantidade de argila nas amostras, pois correspondem à sílica restante em altas temperaturas (acima de 600°C). O alto valor desses resíduos pode ser devido a argila não só agir como barreira na difusão de gases formados durante a decomposição do polímero, mas também reagir com os seguimentos da cadeia

polimérica formando novos produtos, como por exemplo, espécies carbonáceas que se degradam em altas temperaturas ou espécies siloxanos que são estáveis termicamente.

A estabilidade térmica do TMSM e da amostra 93A-TMSM também foram estudados por termogravimetria em atmosfera de N<sub>2</sub>. As curvas de perda de massa (TG) e suas derivadas são mostradas na Figura 35. Observa-se maior estabilidade em relação ao TMSM, e essa estabilidade diminui proporcionalmente com o aumento da porcentagem de argila nos nanocompósitos, ou seja, até 3% de argila. A partir do momento que o material deixa de ser nano e passa a ser apenas compósito nas quantidades de 5% e 10% de argila a estabilidade térmica é reduzida em relação ao monômero TMSM e ao precursor 93A-TMSM, sendo negativa (-14°C) para a amostra PMMA-93A-10% em comparação com TMSM, como mostrado na Tabela XIII.

As Tabelas XIII e XIX apresentam dados referentes aos eventos de decomposição de maior relevância: T<sub>10%</sub>, T<sub>50%</sub>, ΔT<sub>10%</sub> e ΔT<sub>50%</sub> do monômero TMSM e da amostra 93A-TMSM em relação aos materiais híbridos. Nota-se que a estabilidade térmica dos híbridos aumenta em relação ao precursor TMSM (Tabela XVIII) principalmente para a amostra PMMA-93A-1% e um leve aumento para amostra PMMA-93A-5%. Na coluna do ΔT<sub>50%</sub> o aumento é bastante significativo para todas as amostras híbridas, com maior estabilidade (ΔT<sub>50%</sub>= 200°C), como já esperado, na amostras contendo 1% de argila. Os dados relacionados a amostra 93A-TMSM (Tabela XIX), mostram que a estabilidade térmica é melhorada em todas as amostras híbridas para ΔT<sub>10%</sub> e ΔT<sub>50%</sub>, adquirindo valores maiores em PMMA-93A-1%. Isso significa que obter um composto nanoestruturado é determinante para a estabilidade térmica. As derivadas das curvas termogravimétricas mostram que a amostra 93A-TMSM também apresenta 3 eventos de degradação não muito pronunciados e que o primeiro e o terceiro evento ocorrem em uma região próxima ao desse precursor para os materiais híbridos, enquanto o segundo evento de degradação é suprimido para amostras contendo quantidade de argila superior a 3%. Comparando as curvas das derivadas dos híbridos com as do TMSM, verifica-se uma similaridade, pois há maior perda de massa no primeiro evento enquanto as outras etapas são menos pronunciadas para as amostras PMMA-93A-3%, PMMA-93A-5%, PMMA-93A-10%. Na amostra PMMA-93A-1% a curva da derivada é semelhante a da a argila 93A-TMSM; ocorre uma inversão e o primeiro e segundo

evento são discretos, com a maior perda de massa ocorrendo apenas na terceira etapa, isto é, temperatura em torno 386 °C.



**Figura 35.** Termogramas (a) e suas derivadas (b) dos materiais híbridos, do monômero TMSM e da amostra 93A-TMSM sob atmosfera de N<sub>2</sub>.

**Tabela XIII.** Comportamento térmico dos híbridos a base da argila 93A comparado aoTMSM.

Amostra	T <sub>10%</sub>	T <sub>50%</sub>	ΔT <sub>10%</sub> (°C)	ΔT <sub>50%</sub> (°C)	Resíduo (%)
TMSM	134	175	-	-	-
PMMA-93A-1%	203	375	69	200	4,30
PMMA-93A-3%	121	292	-13	117	11,2
PMMA-93A-5%	136	254	2	79	13,8
PMMA-93A-10%	120	207	-14	32	14,0

**Tabela VIII.** Comportamento térmico dos híbridos comparado a amostra 93A-TMSM.

Amostra	T <sub>10%</sub>	T <sub>50%</sub>	ΔT <sub>10%</sub> (°C)	ΔT <sub>50%</sub> (°C)	Resíduo (%)
93A-TMSM	97	343	-	-	-
PMMA-93A-1%	203	375	106	32	4,30
PMMA-93A-3%	121	292	24	-51	11,2
PMMA-93A-5%	136	254	39	-89	13,8
PMMA-93A-10%	120	207	23	-136	14,0

A Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução (FEG-MEV) foi utilizada para análise morfológica da argila 93A juntamente com os materiais híbridos derivados. A Figura 36 apresenta micrografias de pó da argila Cloisite 93A.

É evidente que as partículas são irregulares e contém muitas arestas com tamanhos diferentes, e lamelas compactadas. A argila 93A consiste de partículas que se associam formando aglomerados contínuos de maiores dimensões. Sabe-se que estes fatores desempenham um papel importante na interação entre o material de enchimento, a matriz polimérica, e as adesões interfaciais. As micrografias dos materiais híbridos apresentam mudanças significativas em relação às apresentadas pela argila 93A. As Figuras 37(a) e 37(b) apresentam a morfologia dos materiais híbridos contendo 5% e 10% de argila, evidenciando uma estrutura granulada compactada com grãos de diferentes tamanhos na superfície, provavelmente oriundos da polimerização em solução. É notável que parte da polimerização do MMA ocorre entre as lamelas da argila 93A, pois verifica-se que o espaço entre as camadas da argila 93A é expandido não tanto como apresentado na argila 15A; este tipo de morfologia está presente em estruturas intercaladas [78]. Outro fato é que essas estruturas globulares na superfície lamelar são advindas do PMMA, o que remete à hipótese de que além da intercalação do PMMA como mostrado nos dados de difração de raios X e SAXS, ocorreu também o *grafting* na superfície. Conforme aumenta a concentração de argila no material mais pronunciada se torna a irregularidade da superfície.

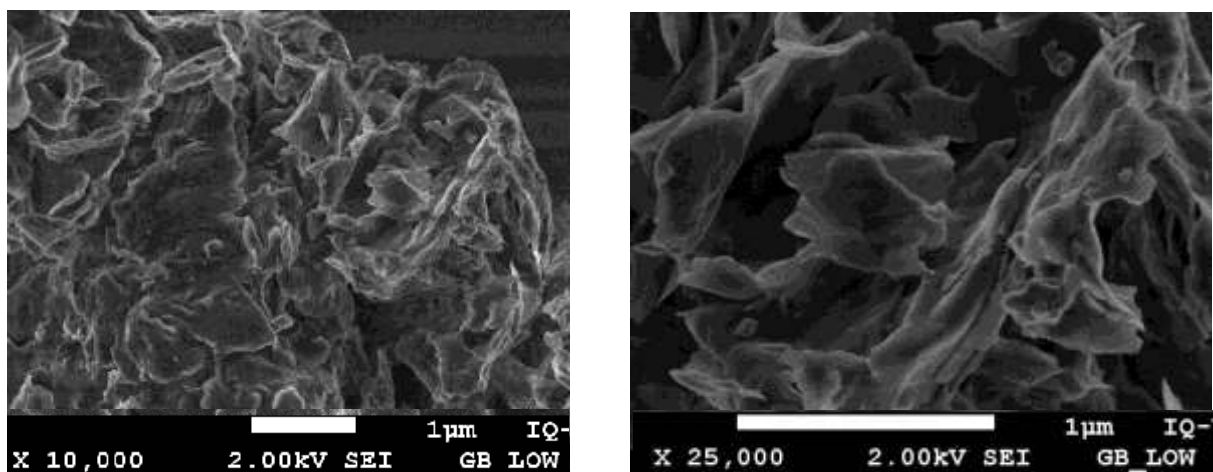
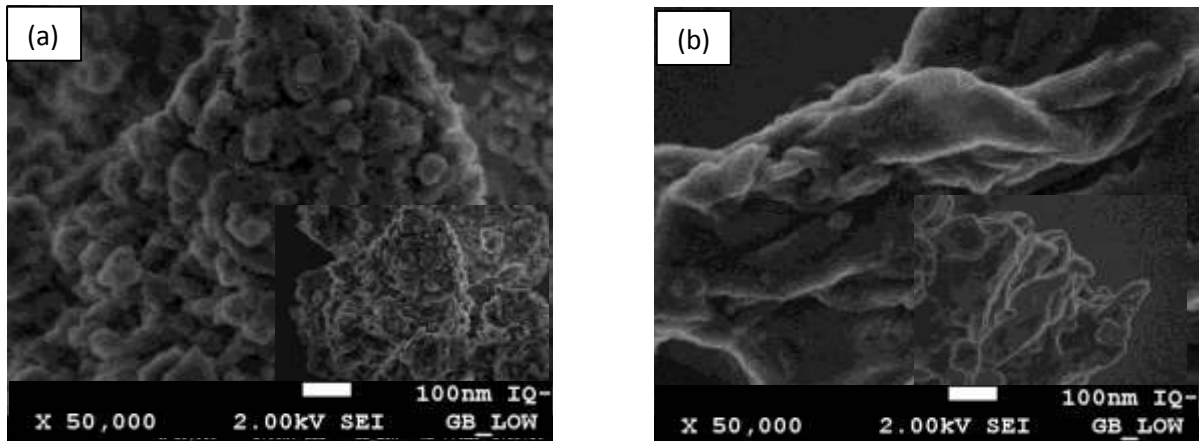
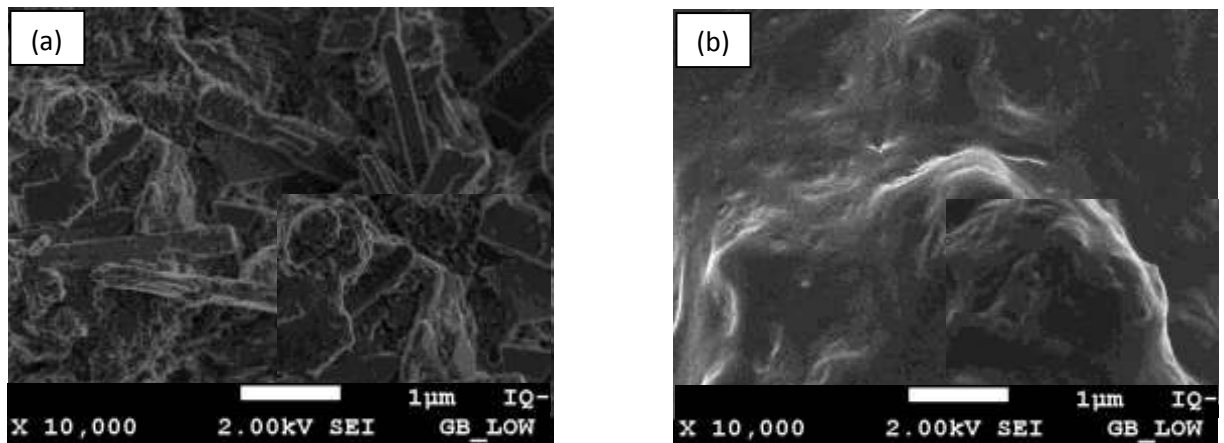


Figura 36. Imagens de MEV da argila Cloisite 93A.





**Figura 37.** Imagens de FEG-MEV dos híbridos (a) PMMA-93A-10% (b) PMMA-93A-5%.



**Figura 38.** Imagens de MEV dos híbridos (a) PMMA-93A-3% (b) PMMA-93A-1%.

Nos híbridos contendo 3% e 1% de argila há uma morfologia um pouco diferente das anteriores. No caso do 3% não há uma distribuição homogênea das partículas, com grãos de diversos tamanhos na forma de aglomerados de perfil irregular. É notável que nesse caso, temos aglomerados mais distorcidos com aparência de bastonetes (Figura 38a). Na amostra PMMA-93A-1% ocorre a esfoliação da argila sobre a matriz polimérica confirmando os resultados obtidos por DRX e SAXS. A argila se distribui de forma mais homogênea por toda a estrutura do PMMA (Figura 38b).

## **CAPÍTULO V**

### **Aspectos estruturais e propriedades da montmorilonita: abordagem teórica**

Neste capítulo são mostrados os resultados teóricos obtidos por cálculos de primeiros princípios. Segue-se a comparação entre os resultados dos estudos empírico e teórico, que permite o estabelecimento de linhas de conexão entre as duas abordagens metodológicas.

### V.1 Uma análise teórica da argila MMT, a base dos materiais híbridos

Dentre os componentes dos materiais híbridos estudados a argila montmorilonita (MMT), que é a base fundamental das argilas organofílicas utilizadas, é a de estrutura mais simples, sendo assim uma boa estratégia para compreender as características de sistemas mais complexos como desses nanocompósitos formados é fazer um estudo preliminar da montmorilonita.

A argila montmorilonita (MMT) é um silicato mineral lamelar facilmente encontrado na natureza, em sua forma hidratada ou anidra. Cada lamela é composta por duas camadas tetraédricas de sílica que envolvem uma camada octaédrica de alumina unidas entre si por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas. O alumínio  $\text{Al}^{3+}$  da camada octaédrica pode eventualmente ser substituído por outros cátions (tipicamente  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ ), gerando cargas negativas que são revertidas com a inclusão de cátions de troca entre as lamelas da argila. Quando os cátions sódio estão presentes entre as lamelas, a argila é chamada de montmorilonita sódica (MMT- $\text{Na}^+$ ). Esse sistema apresenta rede cristalina C2/m e cela unitária de 41 átomos para ambas as situações de substituição isomórfica, primeiro com magnésio e depois com ferro.

O estudo da estrutura da montmorilonita foi realizado a partir do método da supercela. A Tabela XX mostra os vetores de rede usados para simulação do cristal MMT.

**Tabela XX.** Vetores usados para obtenção da supercela do cristal MMT.

<i>VETOR</i>	<i>CELA 4x2x2</i>
$V_1$	a, 0, 0
$V_2$	0, b, 0
$V_3$	-a/3, 0, c

A partir das ferramentas teóricas apresentadas na introdução foram realizados os cálculos da estrutura eletrônica do seguinte sistema  $M_x^{2+}Al_3Si_8O_{24}H_4Na$ , onde  $M_x^{2+}$  representa o cátion magnésio ou o cátion ferro que devem substituir um alumínio ocasionando uma carga residual negativa, que precisa ser contrabalanceada com íons sódio para que a estrutura da montmorilonita adquira neutralidade. A simulação desse sistema foi realizada com uma cela contendo 4 átomos de hidrogênio, 24 átomos de oxigênio, 3 alumínio, 8 átomos de silício, 1 átomo de sódio e por fim 1 átomo de magnésio ou ferro, dependendo do sistema montado. A configuração eletrônica de cada átomo da supercela pode ser vista na Tabela XXI. O modelo monoclinico da cela possui configuração de empilhamento 2:1, ou seja, 2 camadas tetraédricas para uma camada octaédrica, como mostrado na Figura 7.

**Tabela XXI.** Configuração eletrônica de cada átomo utilizado no cálculo.

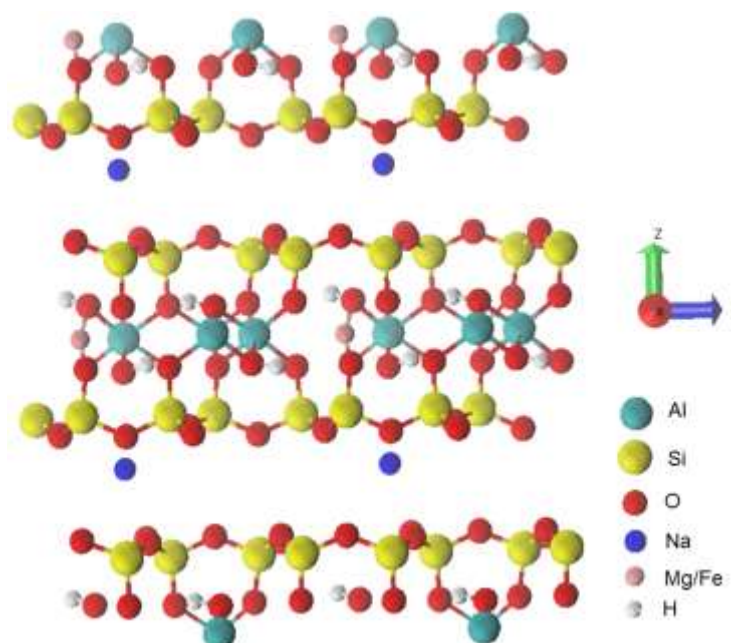
Átomos	Eletrônica
H	1s <sup>1</sup>
O	2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>
Al	3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>
Mg	3s <sup>2</sup>
Si	3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>
Na	3s <sup>1</sup>
Fe	3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>

Para realização do cálculo foram feitos os seguintes passos: i) escolha adequada do pseudopotencial (PAW), ii) construção da supercela a partir de dados de raios X, iii) utilização do conjunto de pontos k's 1x1x1 (ponto gama), iv) determinação dos parâmetros de rede, v) relaxação iônica com convergência de energia e força. Após esses passos modificou-se o valor de pontos k's para 4x2x2 valor geralmente utilizado para esse tipo de sistema, e a supercela otimizada foi obtida como mostrado na Figura 39.

Após a relaxação foi verificado que os íons sódio são estáveis na região central do domínio interlamelar mais próximo dos átomos de  $Mg^{2+}$  ou  $Fe^{2+}$ . A explicação para esse efeito está relacionada ao excesso de carga negativa -1 ao redor de cada sítio de  $Mg^{2+}/Fe^{2+}$ , ressaltando que há dois átomos desses por folha

em cada sistema. Desta forma, este caráter negativo deixa a MMT tratada com carga -2. Para que ocorra a compensação de cargas na molécula e se estabeleça a eletroneutralidade do sistema são necessários 2 íons sódio intercalados que contribuem no total com carga +2.

Todos os parâmetros geométricos foram minimizados produzindo uma cela unitária compatível com a experimental. Os desvios observados são pequenos e não são suficientes para ocasionar uma distorção significativa na rede. A comparação entre os parâmetros de rede e parâmetros estruturais calculados e experimentais da montmorilonita desidratada podem ser visualizados da Tabela XXII.



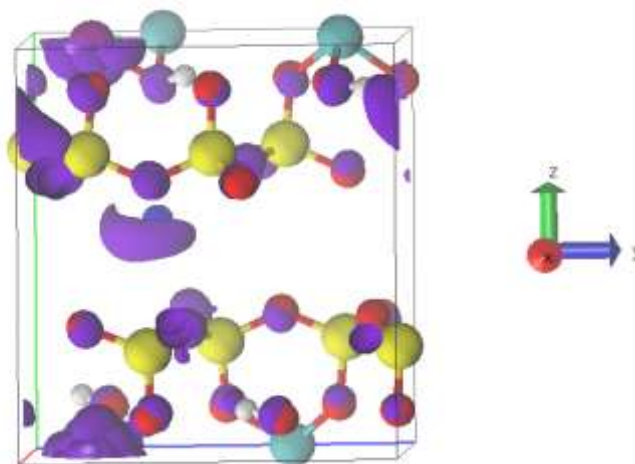
**Figura 39.** Supercela alongada do composto  $M_x^{2+}Al_3Si_8O_{24}H_4Na$  com 82 átomos.

**Tabela IX.** Dados estruturais da montmorilonita sódica.

MMT- $Na^+$		
	Dados literatura <sup>87,88</sup>	Dados calculados
<b>a/Å</b>	5.20	5.41
<b>b/Å</b>	9.02	9.00
<b>c/Å</b>	10.13	10.08
<b>Si-O/Å</b>	1.63	1.65
<b>Al-O/Å</b>	1.91	1.94
<b>H-O/Å</b>	0.98	0.96
<b>O-Si-O°</b>	109.5	108.6

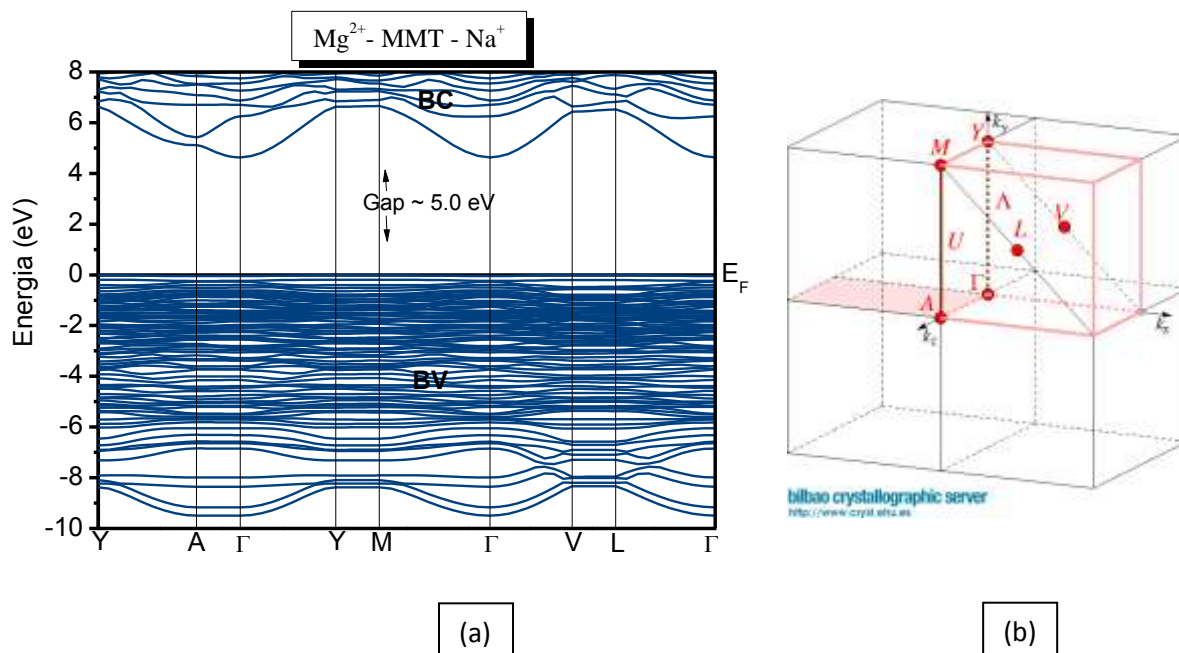
Com o cristal de MMT- $\text{Na}^+$  devidamente montado, determinou-se o espaçamento basal (parâmetro  $c$ ) da cela de 10,08 Å, que desviou do valor experimental ( $\sim 9.55$  Å) [86], em 5,54%. Esta diferença pode ser explicada por dois motivos: a) pela possível presença de pequenas quantidades de moléculas de água advindas do ar e intercaladas nas amostras de MMT sintéticas que não foram levados em conta na simulação e b) possível diferença entre as concentrações de íons sódio da amostra em relação e a da cela simulada.

A Figura 40 mostra a densidade de carga dos sítios dos átomos que influenciam na região do gap de energia. Com a densidade de carga é possível verificar onde está localizada a carga no topo da banda de valência e a probabilidade de carga conferida a banda de condução, pois esta acaba sendo a região de maior relevância para o presente trabalho. A densidade de carga dos níveis da região do topo da banda de valência são originalmente características dos orbitais  $p$  do oxigênio e a densidade de probabilidade possui mais características dos orbitais  $s$  do sódio. Quando ferro é adicionado ao composto, este acaba tornando-se responsável por grande parte da densidade de carga, tanto com níveis  $d$  ocupados na região de valência, quanto com níveis  $d$  e  $s$  desocupados na região de condução.



**Figura 40.** Densidade de carga na região de alguns sítios da célula de MMT isomorficamente substituída por  $\text{Fe}^{2+}$  (esfera roxa).

A Figura 41 (a) mostra a estrutura de bandas do sistema  $\text{Mg}^{2+}$ -MMT- $\text{Na}^+$  ao longo dos pontos de alta simetria na zona de Brillouin (ZB). O caminho escolhido (Y-A- $\Gamma$ -Y-M- $\Gamma$ -V-L- $\Gamma$ ) na primeira zona de Brillouin pode ser visto na Figura 41 (b).

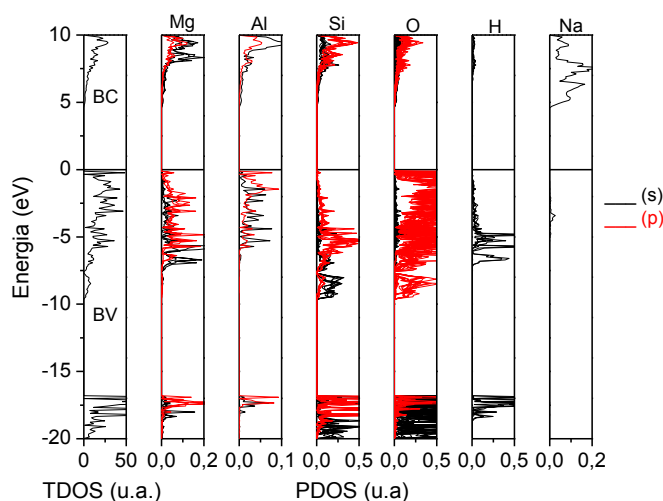


**Figura 41.** (a) Estrutura de bandas da montmorilonita com magnésio substituído. BV assinala a banda de valência e BC a banda de condução. (b) Descrição dos pontos: Y(0,5;0,5;0), A(0;0;0,5),  $\Gamma$ (0;0;0), M(0,5;0,5;0,5), V(0,5;0;0) e L (0,5;0;0,5) na primeira zona de Brillouin.

No gráfico da estrutura de bandas observa-se o mínimo da banda de condução (LUMO) e o máximo da banda de valência (HOMO) no ponto  $\Gamma$  (gamma). Então, a montmorilonita isomorficamente substituída com  $Mg^{2+}$  possui um band gap em torno de 5 eV, o que significa que trata-se de um material com características isolantes. Este resultado é coerente com a literatura [87,88].

O estudo das propriedades eletrônicas da  $Mg^{2+}$ -MMT- $Na^+$  foi realizado a partir da análise da densidade de estados total (TDOS) e projetada (PDOS). As Figura 42 mostra a PDOS para os átomos de magnésio, alumínio, oxigênio, hidrogênio, silício e sódio que compõem o sistema juntamente com a TDOS.

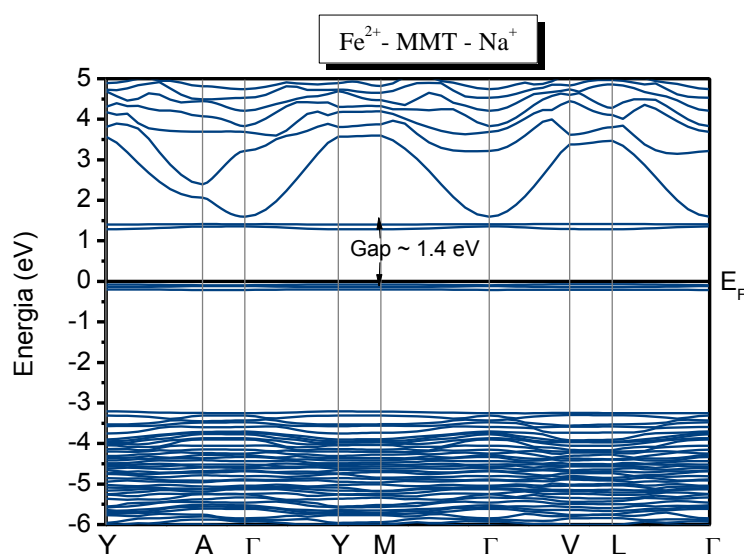
Nos gráficos que seguem, como o da estrutura de bandas, o nível de Fermi ( $E_F$ ) encontra-se no zero de energia e, como mencionado anteriormente, a presença de um gap de energia de valor significativo prevê um comportamento isolante para o material. Verifica-se que a banda de valência possui maior carácter de orbitais  $p$  do oxigênio, enquanto a banda de condução maior presença de orbitais  $s$  do sódio e do magnésio. Este último orbital se localiza na BC porque os 2 elétrons desse nível acabam sendo doados para ligação do magnésio e com isso o orbital vazio sobe, ou seja, esvazia eletronicamente. A transição eletrônica direta deve ocorrer entre o átomo de magnésio e os átomos de oxigênio.



**Figura 42.** Densidades de estado projetada (PDOS) e densidade de estados total (TDOS) do composto  $\text{MgAl}_3\text{Si}_8\text{O}_{24}\text{H}_4\text{Na}$ .

Uma conclusão parcial é que a abordagem de cálculo GGA-PBE descreveu muito bem o nosso sistema, gerando resultados teóricos pertinentes com resultados experimentais e outros teóricos já presentes na literatura.

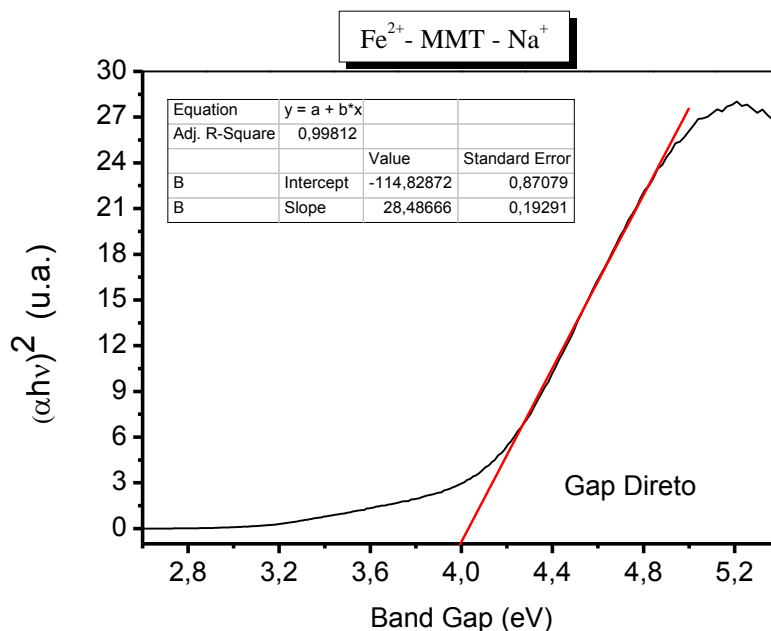
A Figura 43 mostra a estrutura de bandas para o sistema  $\text{Fe}^{2+}\text{-MMT-Na}^+$ , o ferro modifica o gap do material, pois atua como uma impureza e insere níveis de defeito populado acima do nível de Fermi. O band gap nesse material é em torno de 1,4 eV. Há também o aparecimento de um gap interno de 2,6 eV, na região da banda de valência.



**Figura 43.** Estrutura de bandas da montmorilonita com ferro substituído. Cálculo com GGA-PBE.

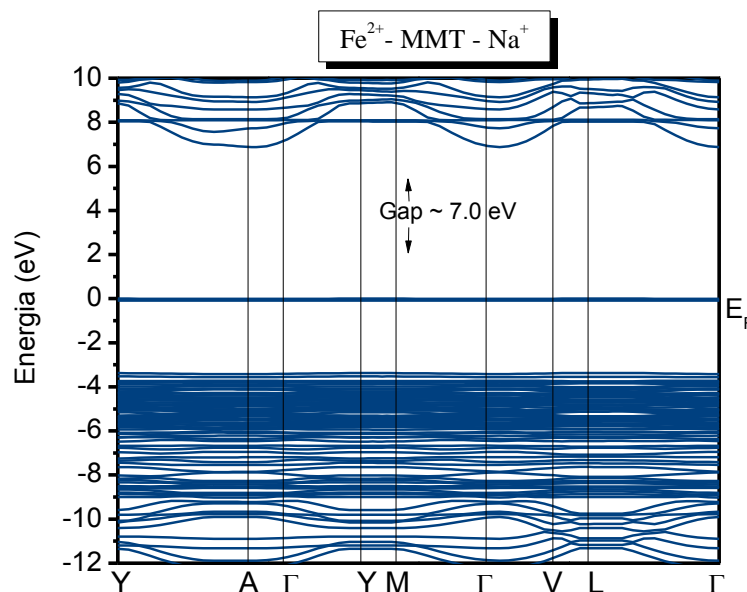


Para verificar a veracidade do gap de energia desse material obtido pelo cálculo GGA-PBE realizou-se um estudo por espectroscopia na região do ultravioleta e visível. A partir dos dados extraídos por espectroscopia de absorbância, o bandgap ( $E_g$ ) do material foi determinado usando o método de Tauc [89, 90]: o band gap é estimado a partir da extrapolação da região linear de  $(\alpha h\nu)^2$  versus energia do fóton (Figura 44). O valor extrapolado resultou em um band gap de 4,0 eV. Como esperado o gap de energia calculado está incoerente com o valor experimental, ou seja, a abordagem GGA-PBE utilizada nesse cálculo não foi suficiente para descrever o sistema  $\text{Fe}^{2+}$ -MMT- $\text{Na}^+$ .



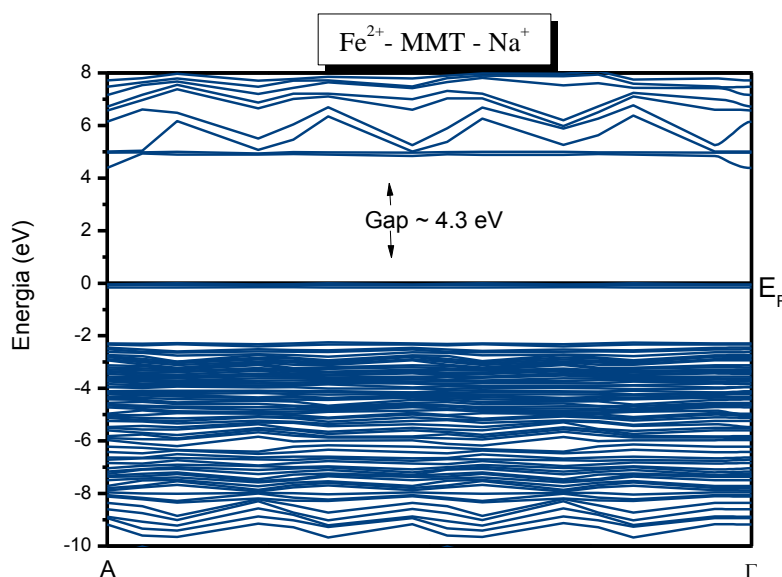
**Figura 44.** Determinação do band gap do material  $\text{Fe}^{2+}$ -MMT- $\text{Na}^+$  pelo método de Tauc.

O segundo passo para tentar determinar o band gap do material  $\text{Fe}^{2+}$ -MMT- $\text{Na}^+$  foi realizar o cálculo com o novo potencial mBJ (modified-Becke-Johnson) o valor encontrado foi de 7.0 eV (Figura 45), que é um valor que não corresponde ao resultado experimental encontrado pelo método de Tauc. Novamente, a abordagem utilizada no cálculo não satisfaz o valor experimental obtido para o band gap.



**Figura 45.** Estrutura de bandas da montmorilonita com ferro substituído. Cálculo com mBJ.

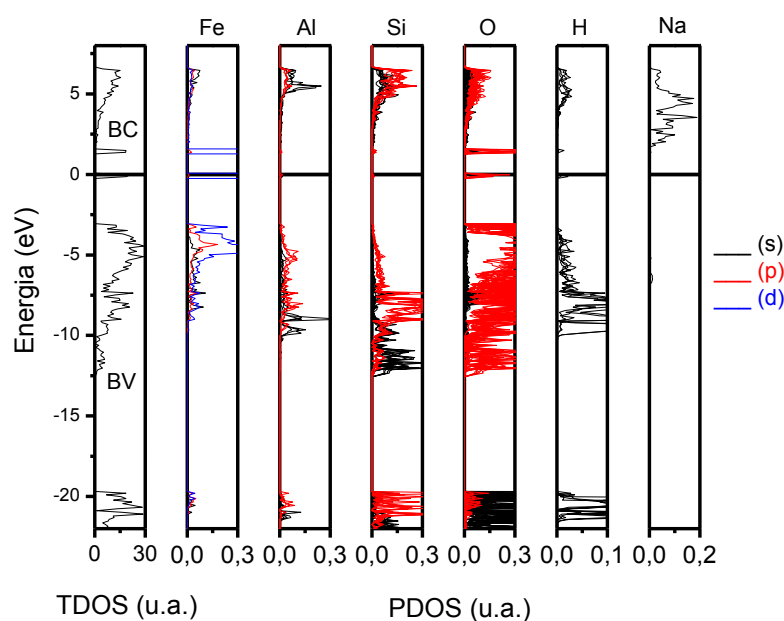
Dificuldades em expressar a parte da energia de troca podem ser contornadas incluindo a componente exata da energia de troca calculada via método de Hartree-Fock. Estes tipos de funcionais são conhecidos como funcionais híbridos. O passo seguinte foi, então, a adição de funcionais híbridos ao cálculo da montmorilonita isomorficamente substituída com ferro. Como pode ser observado na Figura 46 o band gap encontrado foi de 4,3 eV, esse valor concorda com o encontrado experimentalmente. Portanto, o cálculo com a abordagem híbrida é o mais indicado para o sistema Fe<sup>2+</sup>-MMT-Na<sup>+</sup>, pois é onde o gap de energia fica mais próximo do real. O problema de usar funções híbridas é que o cálculo é demorado e dispendioso, requerendo um grande custo computacional. O funcional GGA-PBE descreve muito bem o sistema de forma geral, há apenas o problema em estimar o gap de energia que no caso foi resolvido empregando os funcionais híbridos. Devido a isso o cálculo híbrido foi feito com poucos pontos k's adotando o caminho de A → Γ. Mesmo minimizando o conjunto de pontos k's o cálculo levou em torno de 5 dias e as bandas apresentaram algumas distorções. A tentativa de aumentar os pontos nos cálculos apresentaram diferentes tipos de erros tornando inviável esse tipo de cálculo para a determinação da densidade de estados.



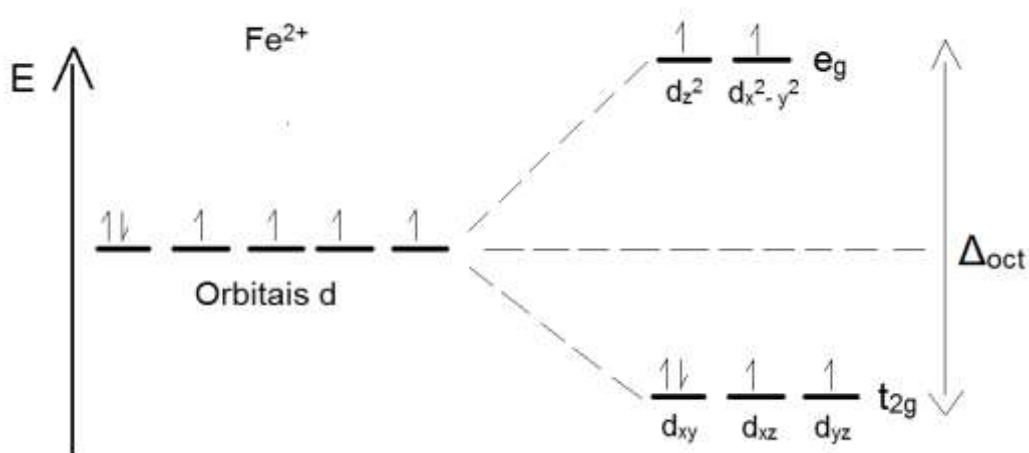
**Figura 46.** Estrutura de bandas da montmorilonita com ferro substituído. Cálculo com funções híbridas.

A fim de entender a distribuição de elétrons no interior da lamela a densidade de estados total (TDOS) e densidade de estados projetada (PDOS) do sistema Fe<sup>2+</sup>-MMT-Na<sup>+</sup> foram calculadas. Para este estudo o nível de Fermi foi igualado a 0 eV. Devido a complexibilidade de realizar os cálculos com funções híbridas, os cálculos de densidade da argila montmorilonita com ferro foram realizados utilizando o potencial GGA-PBE, pois o cálculo para o gap, embora menor, é confiável qualitativamente para discriminar os orbitais correspondentes a cada banda eletrônica do material. A Figura 47 mostra a densidade de estados para os átomos de Fe, Al, Si, O, H e Na, respectivamente. É possível observar que, como no sistema Mg<sup>2+</sup>-MMT-Na<sup>+</sup>, a banda de valência na qual a energia vai de  $-12\text{eV} < E < E_F$ , está predominantemente composta de orbitais *p* do oxigênio (2 $p_x$ , 2 $p_y$  e 2 $p_z$ ) e com a presença do ferro há o aparecimento de orbitais *d* nessa região. Como o ferro introduz elétrons de maior energia na região HOMO, isso provoca repulsão dos elétrons do oxigênio e leva ao deslocamento dos elétrons do ferro para níveis mais altos, gerando assim um gap interno de aproximadamente 2 eV (valor referente ao cálculo híbrido). O Fe<sup>2+</sup> impõe o efeito de campo cristalino no material, ocasionado pela presença de orbitais *d* (Figura 48). Nesse caso ocorre um desdobramento octaédrico de campo fraco, gerando orbitais na molécula,  $e_g$  e  $t_{2g}$ , ou seja, os orbitais *d* do ferro perdem a degenerescência, provocando um *splitting* na região do band gap. O spin alto (spin desemparelhado) nesse caso deixa o ferro com características

paramagnéticas, fato que foi observado nas análises de RMN (sessão III.1.1). Os orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  ganham estabilidade em relação aos orbitais  $d_{z^2}$  e  $d_{x^2-y^2}$  que estão localizados no eixo da ligação. Assim os orbitais  $t_{2g}$  isolados se localizam no topo da banda de valência e os orbitais  $e_g$  na região do band gap. Esperava-se que os orbitais  $e_g$  estivessem misturados mais homogêaneamente com os orbitais vazios do magnésio e do sódio na banda de condução, porém esses níveis introduzidos pelo ferro são níveis de defeito populado.



**Figura 47.** Densidades de estado projetada (PDOS) e densidade de estados total (TDOS) do composto  $\text{FeAl}_3\text{Si}_8\text{O}_{24}\text{H}_4\text{Na}$ .



**Figura 48.** Representação esquemática do desdobramento dos orbital d do átomo de ferro no campo octaédrico.

## **CAPÍTULO VI**

### **Conclusões**

## VI.1 Conclusões

O método de síntese empregado permitiu a obtenção dos materiais híbridos: em uma primeira fase, a funcionalização do TMSM na argila foi verificada através de FTIR, DSC e RMN. Os compósitos e nanocompósitos de PMMA com argila 15A ou 93A foram analisados por técnicas de DRX, SAXS, FTIR, MEV e TG.

A caracterização estrutural dos materiais híbridos PMMA-15A e PMMA-93A via DRX indica uma provável esfoliação nas amostras com 1% de argila e um aumento no espessamento basal nas demais amostras, indicando que parte da fase orgânica (PMMA e TMSM) foi intercalada. Nos materiais híbridos que apresentaram algum grau de intercalação observa-se baixa intensidade do pico de difração  $d_{001}$ , que desloca-se para as regiões de menores valores de ângulo  $2\theta$ .

Nos espectros de FTIR, os híbridos PMMA-argila apresentaram bandas características do PMMA, e as principais vibrações 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, indicando um alto grau de polimerização.

As análises morfológicas via FEG-MEV foram realizadas para os materiais híbridos derivados da argila 15A e 93A. Os resultados obtidos mostraram boa concordância com as informações estruturais obtidas por difratometria de raios X e SAXS. Dessa forma, obteve-se materiais híbridos esfoliados e com certo teor de intercalação.

Por meio das termogravimétricas em atmosferas de nitrogênio e ar sintético (TG) determinou-se a influência da argila sobre os eventos de decomposição do polímero antes e após o tratamento térmico das amostras. Para amostras com a argila 15A antes do tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio verifica-se uma maior variação de temperatura na primeira etapa de decomposição, sendo que os materiais híbridos apresentaram temperatura de degradação inferior, chegando a  $114\text{ }^\circ\text{C}$  menor para amostra com 10% de argila. Os materiais híbridos apresentaram uma pequena estabilidade térmica ou temperatura próxima de degradação do polímero, considerando-se a região de decomposição correspondente aos outros dois eventos. É notável que antes do tratamento térmico das amostra, modificando a atmosfera para ar sintético ocorrem variações nas temperaturas de onset dos híbridos tendendo a valores menos negativos; a temperatura inferior de degradação torna-se  $88\text{ }^\circ\text{C}$  menor que a do polímero para a amostra contendo 10% de argila.

Após o tratamento térmico as curvas de TG exibem outro comportamento, todas as amostras que tem como composição a argila 15A adquirem estabilidade térmica em relação ao PMMA em atmosfera de N<sub>2</sub>, exceto a amostra contendo 1% de argila (ar sintético) que perde estabilidade no evento T<sub>50%</sub>. O primeiro evento de degradação é praticamente inexistente nestas amostras, evidenciando que após o tratamento térmico a presença da argila na matriz polimérica melhora consideravelmente as propriedades térmicas do polímero.

Em relação aos híbridos obtidos a partir da argila 93 A, também fica evidente que a presença da argila na matriz polimérica em ambas as atmosferas antes do tratamento térmico, diminui a temperatura da primeira etapa de decomposição do PMMA, chegando a 99 °C menor para amostra com 10% de argila. O único material híbrido que apresentou pequena estabilidade no segundo e terceiro eventos foi o PMMA-93A-1%, os demais todos ficaram com temperatura inferior ao valor real de decomposição do PMMA. Após o tratamento térmico todas as amostras apresentaram temperaturas de decomposição superiores às do PMMA em ambas as atmosferas: a amostra esfoliada, contendo 1% de argila, apresenta uma variação de 102 °C na temperatura de onset em relação ao PMMA (atmosfera de N<sub>2</sub>).

Observou-se que a estabilidade térmica nos materiais híbridos só foi alcançada com maior êxito para as amostras relacionadas a argila-TMSM e individualmente para o monômero TMSM quando não se realiza tratamento térmico.

Portanto, a otimização das propriedades térmicas foi influenciada pelo nível de esfoliação/intercalação obtido de acordo com a porcentagem de argila empregada. Dessa forma é possível alterar por várias ordens de grandeza a resistência térmica do PMMA com baixas concentrações de argilas organofílicas. A melhora dessa propriedade torna o PMMA altamente indicado para aplicações em que o vidro é substituído por sua baixa resistência a intempéries. Como exemplo este tipo de material poderia ser usado na área automobilística ou de aeronaves. Outras aplicações interessantes são esperadas nas áreas de revestimentos como filmes protetores de superfícies, aditivos de carga e reforço ou concentrados (*masterbatch*) que requerem estabilidade a altas temperaturas.

Este trabalho apresenta uma alternativa de baixo custo e baixa complexibilidade de obtenção de materiais híbridos empregando-se o método *grafting*.

Quanto à análise teórica, fica evidente que o cálculo o band gap real do material com potencial GGA-PBE é mais adequado para materiais com magnésio isomorficamente substituído e cálculos com funções híbridas são mais adequados quando há ferro na camada octaédrica. O íon  $\text{Fe}^{2+}$  coloca níveis de defeito populado na região proibida do material, diminuindo a largura do gap e tornando o material menos isolante em comparação com o material composto de magnésio. Essa pode ser uma explicação para os menores valores de temperatura encontrados no primeiro evento de decomposição dos materiais híbridos em comparação com o PMMA . Outra explicação coerente seria que a primeira etapa de decomposição dos materiais está localizado em torno da temperatura de transição vítrea do polímero ( $T_g$ ), de forma que todos os materiais híbridos apresentaram  $T_g$  acima do PMMA de controle, indicando alguma melhoria das propriedades térmicas do polímero devido a presença de argilas.

Em relação as propriedades ópticas, foi possível concluir por embasamento teórico, que a argila MMT- $\text{Na}^+$  pode chegar a possuir propriedades semicondutoras com determinada concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  em sua estrutura sem comprometer seu arranjo estrutural. Permitindo aplicabilidade como isolante elétrico quando conveniente ou até semicondutores utilizados em computadores. Esse conhecimento pode ser usado para direcionar a síntese de materiais híbridos com diferentes propriedades.



**CAPÍTULO VII**  
**Sugestões para trabalhos futuros**

## VII.1 Sugestões para trabalhos futuros

- Estudar o efeito das propriedades reológicas no híbrido argila-PMMA;
- Determinar das propriedades mecânicas por DMA (módulo elástico) e ensaios de tração (resistência a ruptura);
- Investigar o uso de nanoargilas com baixo índice de cristalinidade em materiais híbridos de PMMA visando alta transmitância na luz visível para aplicação em optoeletrônica, por exemplo;
- Determinar de propriedades como flamabilidade, resistência ao risco, resistência a impacto dos híbridos sintetizados;
- Utilizar extrusora para aumentar o grau de homogeneidade das amostras, como também uma forma de otimização da produção;
- Realizar estudos similares com nanoargilas nacionais de menor custo e verificar se as influências são semelhantes às encontradas nesse trabalho.

## REFERÊNCIAS

- 1 CALLISTER, W. D. Jr. **Ciência e engenharia de materiais**: uma introdução. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000. 589 p.
- 2 OLPHEN, H. V. Maya blue: a clay-organic pigment? **Science**, v. 154, p. 645-646, 1966.
- 3 POLETTE-NIEWOLD, L. A.; MANCIU, F. S.; TORRES, B.; ALVARADO, M. Jr.; CHIANELLI, R. R. Organic/inorganic complex pigments: ancient colors Maya Blue. **Journal Inorganic Biochemistry**, v. 101, p. 1958-1973, 2007.
- 4 SANCHEZ, C.; JULIÁN, B.; BELLEVILLE, P.; POPALL, M. Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 35/36, p. 3559-3592, 2005.
- 5 JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.
- 6 ESTEVES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 798-806, 2004.
- 7 LI, X. et al. Nanoscale structural and mechanical characterization of natural nanocomposite material: the shell of red abalone. **Nano Letters**, v. 4, p. 613-617, 2004.
- 8 SANCHEZ, C.; BELLEVILLE, P.; POPALL, M.; NICOLE, L. Applications of advanced hybrid organic–inorganic nanomaterials: from laboratory to market. **Chemical Society Reviews**, v. 40, p. 696-753, 2011.
- 9 GOMEZ-ROMERO, P.; SANCHEZ, C. Hybrid materials functional applications. An introduction. In: \_\_\_\_\_. (Ed.). **Functional hybrid materials**. Weinheim: Wiley-VCH, 2004. Chap. 1, p. 1-14.
- 10 JUDEINSTEIN, P.; SANCHEZ, C. H. Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary. **Journal of Materials Chemistry**, v. 6, n. 4, p. 511-525, 1996.
- 11 USUKI, A.; KOJIMA, Y. et al. Synthesis of nylon 6-clay hybrid. **Journal Materials Research**, v. 8, n. 5, p. 1179-1184, 1993.
- 12 CASERI, W. Nanocomposites of polymer and inorganic particles. In: KICKELBICK, G. (Ed.). **Hybrid materials**: synthesis, characterization, and applications. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2007. Chap. 2, p. 49-83.
- 13 GINTERT, M. J.; JANA, S. C.; MILLER, C. G. A novel strategy for nanoclay exfoliation in thermoset polyimide nanocomposite systems. **Polymer**, v. 48, p. 4166-4173, 2007.

- 14 YEh, J. M.; CHIN, C. P.; CHANG, S. J. Preparation and mechanical properties of polychloroprene-montmorillonite composites. **Journal Applied Polymer Science**, v. 88, p. 6847-6854, 2003.
- 15 DOMNKOVICS, 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.
- 16 OLPHEN, H. V. **An introduction to clay colloid chemistry**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1977. 311 p.
- 17 SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas: fundamentos**. 2. ed. São Paulo: Edgar Blucher, 1989. 408 p.
- 18 GRIM, R. E. Structure of the clay minerals. In: \_\_\_\_\_. **Clay mineralogy**. New York: McGraw-Hill, 1953. Chap. 4, p. 43-69.
- 19 MITCHELL, J. K. Soil mineralogy. In: \_\_\_\_\_. **Fundamentals of soil behavior**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1976. Chap. 3, p. 24-46.
- 20 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 Mineral**, v. 19, p. 177-193, 1984.
- 21 UTRACKI, L. A. History of commercial polymer alloys and blends (from a perspective of the patent literature). **Polymer Engineering and Science**, v. 35, n. 1, p. 2-16, 1995.
- 22 BRINDLEY, G. W. Order-disorder in clay mineral structures. In: \_\_\_\_\_. **Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification**. London: Mineralogical Society, 1984. Chap. 2, p.125-195.
- 23 CHO, J. W.; PAUL, D. R. Nylon 6 nanocomposites by melt compound. **Polymer**, v. 42, p. 1083-1094, 2000.
- 24 PAIAVA, L. B.; MORALES, A. R.; VALENZUELA DÍAZ, F. R. Organoclays: properties, preparation and applications. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 8-24, 2008.
- 25 LIU, P. Polymer modified clay minerals: a review. **Applied Clay Science**, v. 38, p. 64-76, 2007.
- 26 BERGAYA, F.; LAGALY, G. Surface modifications of clay minerals. **Applied Clay Science**, v. 19, p. 1-3, 2001.
- 27 XI, Y.; FROST, R. L.; HE, H. Modification of the surfaces of wyoming montmorillonite by the cationic surfactants alkyl trimethyl, dialkyl dimethyl, and trialkyl methyl ammonium bromides. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 305, p. 150-158, 2007.
- 28 KOO, J. H. **Polymer nanocomposites: processing, characterization, and applications**. New York: McGraw-Hill, 2006. 272 p.

- 29 IJDO, W. L.; PINNAVAIA, T. J. Staging of organic and inorganic gallery cations in layered silicate heterostructures. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 139, p. 281-289, 1998.
- 30 WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. G. **Clay surface: fundamentals and applications**. Amsterdam: Elsevier Academic Press, 2004. v. 1, p. 2-56.
- 31 SAYILKAN, H.; ERDEMOGLU, S.; SENER, S.; AYILKAN, F.; AKARSU, M.; ERDEMOGLU, M. Surface modification of pyrophyllite with amino silane coupling agent for the removal of 4-nitrophenol from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 273, p. 530-538, 2004.
- 32 MENEGHETTI, P.; QUTUBUDDIN, S. Synthesis, thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites. **Thermochimica Acta**, v. 442, n. 1, p. 74-77, 2006.
- 33 MANSOORI, Y.; ATGHIA, S. V.; SANAEI, S. S.; ZAMANLOO, M. R.; IMANZADEH, Gh. PMMA-clay nanocomposite materials: free-radically grafting of PMMA onto organophilic montmorillonite (20A). **Macromolecular Research**, v. 18, n. 12, p. 1174-1181, 2010.
- 34 BOIS, L.; BONHOMMÉ, A.; RIBES, A.; PAIS, B.; RAFFIN, G.; TESSIER, F. Functionalized silica for heavy metal ions adsorption. **Colloids and Surfaces**, v. 221, p. 221-230, 2003.
- 35 CELIS, R.; HERMASÍN, M. C.; CORNEJO, J. Heavy metal adsorption by functionalized clays. **Environmental Science Technology**, v. 34, p. 4593-4599, 2000.
- 36 MOUSTY, C. Sensors and biosensors based on clay-modified electrodes-new trends. **Applied Clay Science**, v. 27, n. 3, p. 159-177, 2004.
- 37 PARK, K. W.; KWON, O. Y. Interlamellar silylation of montmorillonite with 3-aminopropyl-triethoxysilane. **Korean Chemistry Society**, v. 25, n. 7, p. 965-968, 2004.
- 38 MANO, E. B; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1999. 191 p.
- 39 CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Ciência dos polímeros**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006. 277 p.
- 40 KASHIWAGI, T.; INABI, A.; HAMINS, A. Behavior of primary radicals during thermal degradation of poly(methyl methacrylate). **Polymer Degradation Stability**, v. 26, n. 2, p. 161-184, 1989.
- 41 MANRING, L. E.; SOGAH, D. Y.; COHEN, G. M. Thermal degradation of poly(methyl methacrylate). 3. Polymer with head-to-head linkages. **Macromolecules**, v. 22, n. 12, p. 4652-4654, 1989.
- 42 JENSEN, F. **Introduction to computational chemistry**. 2nd ed. Chichester: John Wiley e Sons, 1999. 583 p.

- 43 SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern quantum chemistry**: introduction to advanced electronic structure theory. New York: Dover, 1996. 480 p.
- 44 BORGES, P. D. **Propriedades físicas do SnO<sub>2</sub>**: defeitos, impurezas, ligas e super-redes. 2011. 244 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
- 45 HOHEMBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physics Review**, v. 136, p. B864-B871, 1964.
- 46 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physics Review**, v. 140, p. A1133-A1138, 1965.
- 47 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physics Review Letters**, v. 77, p. 38-65, 1996.
- 48 ATKINS, P. W.; FRIEDMAN, R. S. **Molecular quantum mechanics**. New York: Oxford University Press. 1997. 529 p.
- 49 TRAN, F.; BLAHA, P. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. **Physics Review Letters**, v. 102, p. 226-401, 2009.
- 50 BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **Journal Chemistry Physics**, v. 98, p. 56-48, 1993.
- 51 LEE, C.; YANG; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physics Review B**, v. 37, p. 785-789, 1988.
- 52 MONKHORST, H.; PACK, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. **Journal Physics Review B**, v. 13, p. 5188-5192, 1976.
- 53 BLOCH, P. Projector augmented-wave method. **Physics Review B**, v. 50, n. 24, p. 17953-17979, 1994.
- 54 FEYNMAN, R. P. Forces in molecules. **Physics Review**, v. 56, p. 285-340, 1939.
- 55 MULLIKEN, R. S. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. **Journal of Chemical Physics**, v. 23, p. 1833-1840, 1955.
- 56 HAMMAN, D.; SCHLUTER, M.; CHIANG, C. Norm-conserving pseudopotentials. **Physics Review Letters**, v. 43, n. 20, p. 1494-1497, 1979.
- 57 CARVALHO, H. W. P. et al. Synthesis, structure, and thermal stability of poly(methyl methacrylate) - poly(3-tri(methoxysilyl)propyl methacrylate)/montmorillonite nanocomposites. **Polymer Engineer Science**, v. 53, p. 1253-1261, 2013.
- 58 LUCKHAM, P. F.; ROSSI, S. The colloidal and rheological properties of bentonite suspension. **Advanced in Colloid and Interface Science**, v. 82, p. 43-92, 1999.

59 KRESSE, G.; FURTHMULLER, J. **Vasp the guide**. Vienna, 2007. Disponível em: <cms.mpi.univie.ac.at/VASP/>. Acesso em: 20 mar. 2016.

60 KRESSE, G.; FUTHMULLER, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. **Computational Material Science**, v. 6, p. 15-50, 1996.

61 KRESSE, G.; FUTHMULLER, J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. **Physics Review B**, v. 54, n. 16, p. 11169-11186, 1996.

62 PURSCH, M.; BRINDLE, R.; ELLVANGER, A.; SANDER, L. C.; BELL, C. M.; HAENDEL, H.; ALBERT, K. Stationary interphases with extended alkyl chains: a comparative study on chain order by solid-state NMR spectroscopy. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 9, p. 191-201, 1997.

63 LEGRAND, A. P.; HOMMEL, H.; D'ESPIROSE DE LA CAILLERIE, J. B. On the silica edge, an NMR point of view. **Colloids and Surface A: Physicochemistry**, v. 158, p. 157-163, 1999.

64 PESEK, J. J.; MATYSKA, M. T.; YU, R. J. Synthesis and characterization of endcapped C<sup>18</sup> stationary phases using a silica hydride intermediate. **Journal of Chromatography A**, v. 947, p. 195-203, 2002.

65 BRUCH, M. D.; FATUNMBI, H. O. Nuclear magnetic resonance analysis of silica gel surfaces modified with mixed, amine-containing ligands. **Journal Chromatography A**, v. 1021, p. 61-70, 2003.

66 CAPEL-SANCHEZ, M. C.; BARRIO, L.; CAMPOS-MARTIN, J. M.; FIERRO, J. L. G. Silylation and surface properties of chemically grafted hydrophobic silica. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 277, p. 146-153, 2004.

67 VANSAT, E. F.; VAN DER VOORT, P.; VRANCKEN, K. C. **Characterization and chemical modification of the silica surface**. Amsterdam: Elsevier Science, 1995. 553 p.

68 BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. Boston: Academic Press, 1990. 912 p.

69 SARMENTO, V. H. V. **Estrutura e propriedades de materiais híbridos siloxanos-PMMA preparados pelo processo sol-gel**. 2005. 168 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.

70 HAMMOUDA, B. A new Guinier-Porod model. **Journal of Applied Crystallography**, v. 43, p. 716-719, 2010.

71 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, 1989.

- 72 RAMOS FILHO, F. G.; MELO, T. J. A.; RABELLO, M. S.; SILVA, S. M. L. Thermal stability of nanocomposites based on polypropylene and bentonite. **Polymer Degradation and Stability**, v. 89, p. 383-392, 2005.
- 73 LEITE, I. F.; SOARES, A. P. S.; CARVALHO, L. H.; RAPOSO, C. M. O.; MALTA, O. M. L.; SILVA, S. M. L. Characterization of pristine and purified organobentonites. **Journal Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 100, p. 563-569, 2010.
- 74 CHAVARRIA, F.; PAUL, D. R. Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites: effect of organoclay structure. **Polymer**, v. 47, p. 7760-7773, 2006.
- 75 MATAYABAS, J. J.; TURNER, S. **Polymer-clay nanocomposites**. New York: John Wiley & Sons, 2001. 370 p.
- 76 LEE, J. W.; LIM, Y. T.; PARK, O. O. Thermal characteristics of organoclay and the effects upon the formation of polypropylene/organoclay nanocomposites. **Polymer Bulletin**, v. 45, p. 191-198, 2000.
- 77 ELSHEREKSI, N. W.; MOHAMED, S. H.; ARIFIN, A.; ISHAK, Z. A. M. Thermal characterization of poly(methyl methacrylate) filled with barium titanate as denture base material. **Journal of Physical Science**, v. 25, p. 15-27, 2014.
- 78 ÇELİK, M.; ÖNAL, M. Synthesis, characterization, and properties of conducting polypyrrole/Na-montmorillonite nanocomposites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 25, n. 4, p. 505-520, 2011.
- 79 KARIM, M. R.; YEUM, J. H. In situ intercalative polymerization of conducting polypyrrole/montmorillonite nanocomposites. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 46, n. 21, p. 2279-2285, 2008.
- 80 SASIKALA, S.; MEENAKSHI, S.; BHAT, S. D.; SAHU A. K. Functionalized bentonite clay-sPEEK based composite membranes for direct methanol fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 135, p. 232-241, 2014.
- 81 GARDCLLA, J. A.; JIANG, D. Z.; EYRING, E. M. Quantitative determination of catalytic surface sites by fourier transform infrared photoacoustic spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 37, p. 131-133, 1983.
- 82 MADEJOVÁ, J. FTIR techniques in clay mineral studies. **Vibrational Spectroscopy**, v. 31, p. 1-10, 2003.
- 83 MADEJOVÁ, J.; JANKOVIC L.; PENTRAK M.; KOMADEL P. Benefits of near-infrared spectroscopy for characterization of selected organo-montmorillonites. **Vibrational Spectroscopy**, v. 57, p. 8-14, 2011.
- 84 YANG, D.; YUAN, P.; ZHU, J. X.; HE, H. P. Synthesis and characterization of antibacterial compounds using montmorillonite and chlorhexidine acetate. **Journal of Thermal analysis and Calorimetry**, v. 89, n. 3, p. 847-852, 2007.



85 KUILA, B. K.; NANDI, A. K. Physical, mechanical, and conductivity properties of poly (3-hexylthiophene)-montmorillonite clay nanocomposites produced by the solvent casting method. **Macromolecules**, v. 37, p. 8577-8584, 2004.

86 BÉREND I.; CASES. J.-M.; FRANÇOIS, M.; URIOT. J.-P.; MICHOT, L.; MASON, A.; THOMAS, F. Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonites: 2. The Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, and Cs<sup>+</sup>- exchanged forms. **Clays and Clay Minerals**, v. 43, n. 3, p. 324-336, 1995.

87 HE, M.-C.; FANG, Z.-J.; ZHANG, P. Atomic and electronic structures of montmorillonite in soft rock. **Chinese Physics B**, v. 18, p. 2933-2935, 2009.

88 WUNGU, D. K.; ASPERA, M. S.; DAVID, Y. M.; DIPOJONO K. H.; NAKANISHI H.; KASAI H. Absorption of lithium in montmorillonite: a density functional theory (DFT) study. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 11, p. 2793-2801, 2011.

89 TAUC, J. **Optical properties of solids**. Amsterdam: North-Holland, 1972. 277 p.

90 TAUC, J.; GRIGOROVIC, R.; VANCU, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. **Physica Status Solidi B: Basic Solid State Physics**, v. 15, p. 627-637, 1966.