

# RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta tese será disponibilizado somente a partir de 11/10/2023.



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
**“JÚLIO DE MESQUITA FILHO” – UNESP**  
**Instituto de Química de Araraquara**



**CAMILA RAIANE FERREIRA**

**Estrutura e propriedades térmicas de nanocompósitos PMMA-argilas  
contendo ferro**

Araraquara

2021

CAMILA RAIANE FERREIRA

**Estrutura e propriedades térmicas de nanocompósitos PMMA-argilas  
contendo ferro**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química de Araraquara, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Sandra Helena Pulcinelli

Araraquara

2021

FICHA CATALOGRÁFICA

F383e Ferreira, Camila Raiane  
Estrutura e propriedades térmicas de nanocompósitos  
PMMA-argilas contendo ferro / Camila Raiane Ferreira. –  
Araraquara-SP : [s.n.], 2021  
296 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,  
Instituto de Química  
Orientador: Sandra Helena Pulcinelli

1. Nanocompósitos (Materiais). 2. Argila. 3. Polímeros.  
4. Óxidos de ferro. 5. Análise térmica. I. Título.

**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

TÍTULO DA TESE: "Estrutura e propriedades térmicas de nanocompósitos PMMA-argilas contendo ferro"

**AUTORA: CAMILA RAIANE FERREIRA**

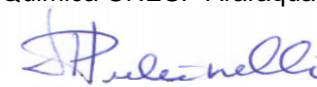
**ORIENTADORA: SANDRA HELENA PULCINELLI**

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:

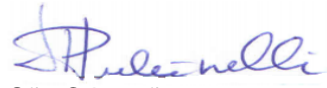
Profa.Dra. SANDRA HELENA PULCINELLI (Participação Virtual)  
Departamento de Química Analítica FísicoQuímica e Inorgânica / Instituto de Química UNESP Araraquara



Prof. Dr. RODRIGO FERNANDO COSTA MARQUES (Participação Virtual)  
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. VICTOR HUGO VITORINO SARMENTO (Participação Virtual)  
Departamento de Físico-Química / Universidade Federal de Sergipe - UFS - São Cristóvão



Prof. Dr. EDENIR RODRIGUES PEREIRA FILHO (Participação Virtual)  
Departamento de Química / Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia - UFSCAR - São Carlos



Prof. Dr. GIANCARLO ESPOSITO DE SOUZA BRITO (Participação Virtual)  
Departamento de Física Aplicada / Instituto de Física - USP - São Paulo



Araraquara, 11 de outubro de 2021

## **Identificação**

Nome: Camila Raiane Ferreira

Nome em citações bibliográficas: FERREIRA, C. R.

## **Endereço profissional**

Rua Prof. Francisco Degni, 55.

Bairro: Quitandinha

CEP:14800-060 - Araraquara, SP

E-mail: camilaraiane@yahoo.com.br

## **Formação acadêmica**

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

Mestre em Química pelo Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, Campus Araraquara (2015-2017).

Licenciatura plena em Química pela Universidade de Franca, UNIFRAN, Campus Araraquara (2017-2018).

## **Bolsas e Estágios**

Bolsa de Doutorado, no período de 01/03/2017 a 30/04/2017 pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e no período de 01/05/2017 a 28/02/2021 pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (Proc. 141828/2017-0) com o projeto de pesquisa “Estrutura e propriedades térmicas de nanocompósitos PMMA-argilas contendo ferro”, sob orientação da Profa. Dra. Sandra Helena Pulcinelli, no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus Araraquara.

Bolsa de doutorado sanduíche, no período de 01/09/2018 a 31/03/2019 pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (Proc. 202525/2018-0) com o projeto de pesquisa “Estrutura e propriedades térmicas de nanocompósitos PMMA-argilas contendo

ferro”, sob supervisão da Profa. Dra. Valerie Briois, no Laboratório Synchrotron Soleil, Paris-França.

Bolsa de Mestrado, no período de 02/03/2015 a 20/02/2017 pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) com o projeto de pesquisa “Estudo de propriedades físico-químicas de híbridos argila-PMMA: abordagem experimental por método *grafting* e abordagem teórica por cálculos *ab initio*”, sob a orientação da Profa. Dra. Sandra Helena Pulcinelli e coorientador Prof. Dr. Pablo Damasceno Borges, no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus Araraquara.

Bolsa de graduação sanduíche, no período de 19/08/2013 a 31/12/2014 pelo programa Ciência sem Fronteiras financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), no Colorado State University, Campus Pueblo-CO, Estados Unidos.

Iniciação Científica, no período de 21/08/2014 a 12/12/2014, sem remuneração, com o projeto de pesquisa “Thermal desorption gas chromatography mass spectrometry (TD-GC/MS)”, sob a supervisão do Prof. Dr. David W. Lehmpuhl, no Colorado State University, Campus Pueblo-CO, Estados Unidos.

Estágio de pesquisa, no período de 01/04/2014 a 31/07/2014, sem remuneração, com o projeto de pesquisa “Transport properties of tin dioxide studied via boltzmann semiclassical theory approach”, sob a supervisão do Prof. Dr. Pablo Damasceno Borges e Profa. Dra. Luísa Maria Ribeiro Scolfaro, no Texas State University, Campus San Marco-TX, Estados Unidos.

Iniciação Científica, no período de 01/03/2012 a 31/07/2013 pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) com projeto de pesquisa “Estudo de propriedades físico-químicas do composto hidróxido duplo lamelar por meio de cálculos de primeiros princípios.”, sob orientação do Prof. Dr. Pablo Damasceno Borges, na Universidade Federal de Viçosa, Campus Rio Paranaíba.

Monitoria voluntária, no período de 01/08/2010 a 31/12/2010 da disciplina Química Analítica, de 01/05/2011 a 31/07/2011 da disciplina fundamentos de química orgânica, sob a supervisão da profa. Dra. Fernanda Santiago Chaves Soares e Prof. Dr. Marcio Santos Soares, respectivamente. Na Universidade Federal de Viçosa – Campus Rio Paranaíba.

## Apresentação de Trabalhos em Congressos

FERREIRA, C. R.; PABLO D. BORGES; TAÍSE HELENA OLIVEIRA LEITE; JAIRO TRONTO. Ab initio calculations of the physicochemical properties of the compound LDH. 2012. Simpósio de Integração Acadêmica da UFV - Campus Rio Paranaíba.

FERREIRA, C. R.; PABLO D. BORGES; TAÍSE HELENA OLIVEIRA LEITE; JAIRO TRONTO; FREDERICO G. PINTO. Físico-Químicas do composto HDL: Estudos de primeiros princípios. 2012. XXVI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química.

FERREIRA, C. R.; PABLO D. BORGES; SCOLFARO, L. Transport Properties of Tin Dioxide studied via Boltzmann Semiclassic Theory Approach. 2014. Seminar at Texas State University - Campus San Marco.

FERREIRA, C. R.; PULCINELLI, S. H.; PABLO D. BORGES; SANTILLI, C. V. Ab initio calculations of the physicochemical properties of the compound montmorillonite (MMT). 2016. XV Brazilian MRS Meeting.

FERREIRA, C. R.; PULCINELLI, S. H.; PABLO D. BORGES; SANTILLI, C. V. Physicochemical properties of montmorillonite (MMT): first principles studies. 2016. 39ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.

FERREIRA, C. R.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H.; PABLO D. BORGES; PALACIO, G. Thermal stability of PMMA-clays nanocomposites. 2018. XVII Brazilian MRS meeting.

FERREIRA, C. R.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H.; BRIOIS, V.; PABLO D. BORGES. Thermal stability of PMMA/Fe-Clay nanocomposites: *in situ* XAS/Raman study. 2019. 6<sup>th</sup> International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials.

FERREIRA, C. R.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H.; BRIOIS, V.; PABLO D. BORGES. Estabilidade térmica de nanocompósitos PMMA-Laponita modificada com Fe(III). 2019. V Reunião Anual sobre Argilas Aplicadas.

FERREIRA, C. R. Nanocompósitos Polímero-argila: Um Enfoque na Inflamabilidade dos Polímeros. 2019. 6º Semana Acadêmica de Química da Universidade Federal de Viçosa - Campus Rio Paranaíba.

FERREIRA, CAMILA R.; PULCINELLI, S. H.; BRIOIS, V.; SANTILLI, C. V. PMMA/Nontronite nanocomposites thermal stability: experimental evidence of the diffusion



barrier and radical trapping effect. 2020. 7<sup>th</sup> ISGS Online Summer School on Hybrid Materials: From Basics to Cutting Edge Applications.

FERREIRA, CAMILA R.; PULCINELLI, S. H.; BRIOIS, V.; SANTILLI, C. V.; SILVEIRA, M. R. S. PMMA/Fe-Laponite nanocomposites thermal stability: experimental evidence of the diffusion barrier and radical trapping effect. 2021. XIX Brazilian MRS Meeting and the 2021 IUMRS ICEM.

### **Premiações**

Mensão Honrosa/Honorable Mention, Simpósio de Integração Acadêmica da Universidade Federal de Viçosa – Campus Rio Paranaíba pela apresentação do trabalho intitulado: “Ab initio calculations of the physicochemical properties of the compound LDH.” 2012.

Poster Prize at 6th International Conference on Multifuncional, Hybrid and Nanomaterials for presentation of work entitled: “Thermal stability of PMMA/Fe-Clay nanocomposites: in situ XAS/Raman study.” 2019.

Bernhard Gross Award at XIX B-MRS Meeting for presentation of work entitled: “PMMA/Fe-Laponite nanocomposites thermal stability: experimental evidence of the diffusion barrier and radical trapping effect.” 2021.

### **Publicações**

PABLO D. BORGES; FERREIRA, C. R.; JAIRO TRONTO; FREDERICO G. PINTO; SCOLFARO, L. Ab initio study of thermoelectric properties of doped SnO<sub>2</sub> superlattices. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 231, p. 123-131, 2015.

FERREIRA, CAMILA R.; PULCINELLI, SANDRA H.; SCOLFARO, LUISA; BORGES, PABLO D. Structural and Electronic Properties of Iron-Doped Sodium Montmorillonite Clays: A First-Principles DFT Study. *ACS Omega*, v. 4, p. 14369-14377, 2019.

## DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho aos meus  
amados pais José Donizete e Sônia  
pela compreensão, carinho e apoio  
incondicional.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus.

Aos meus pais que não pouparam esforços para minha formação, seja pessoal ou profissional, agradeço por todo apoio e amor. Ao meu irmão pela amizade, apoio e carinho.

Ao Félix, pelo amor, compreensão, incentivo, por fazer parte da minha vida e me apoiar durante esse percurso.

À minha orientadora Profa. Dra. Sandra Helena Pulcinelli pela oportunidade, dedicação, paciência e os valiosos conhecimentos que me passou durante o desenvolvimento desse trabalho.

Esse estudo não teria sido realizado sem a imensurável contribuição da Dra. Valérie Briois. Muito Obrigada.

Ao Prof. Dr. Celso Valentim Santilli por se mostrar sempre pronto para discussões e sugestões que foram fundamentais durante todo esse período.

Aos colegas do GFQM incluindo o Prof. Dr. Peter Hammer, pela amizade, conselhos, ensinamentos e momentos de descontração.

Aos meus amigos, Daniel, Maíra, Jéssica, Laís Galvão, Andreia, Almir, Adriana Maneira, Bárbara, Litiara, Agnelo, Addila, pela amizade, momentos de alegrias e boa convivência que compartilhamos durante esses quatro anos de doutorado.

Às funcionárias Marina e Danubia pela ajuda, amizade e alegria. A todos os funcionários do Instituto de Química, da biblioteca e da seção de pós-graduação pela receptividade, paciência e dedicação dispensada.

Muito obrigado Mme. Annie, pelo carinho e amizade.

Quero também agradecer a equipe da linha de luz ROCK do Síncrotron SOLEIL por todo ensinamento e ajuda, Stephanie, Laurent, Camille.

Um ‘merci’ especial à Dr. Stephanie Blanchandin e a Karine pelo sempre solícito auxílio no laboratório.

Ao Dr. Mauro Ricardo da Silveira pelas análises de microcalorimetria de combustão e por contribuir com as discussões científicas.

À Universidade Estadual “Júlio de Mesquita Filho” juntamente com a CAPES, FAPESP e CNPQ (Proc. 141828/2017-0) pela estrutura e suporte para o desenvolvimento desse trabalho.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a elaboração e concretização desse trabalho.

## ΕΠΙΓΡΑΦΕ

**“The best way to find yourself is to lose  
yourself in the service of others”**

Mahatma Gandhi

## RESUMO

Os nanocompósitos polímero-argila apresentam melhores propriedades térmicas e de retardamento de chama em comparação com a matriz polimérica. A barreira física induzida pela argila e o aprisionamento de radicais livres auxiliado pela presença de átomos 3d na fase inorgânica são responsáveis por essas propriedades. Este último efeito é a base desse trabalho, que se concentra na compreensão da influência da presença do íon  $\text{Fe}^{3+}$ , inerente à estrutura da argila, durante o processo de decomposição térmica da matéria orgânica (polímero e acoplador orgânico). A partir de monitoramento *in situ* buscou-se compreender o efeito do ferro na decomposição da matriz de poli(metacrilato de metila) (PMMA) e as transformações químicas ocorridas sobre a totalidade da fase inorgânica com a finalidade de elucidar como os íons ferro retardam a decomposição de polímeros. Na primeira parte do estudo, a argila Laponita (Lap, da família das esmectitas) naturalmente isenta de ferro foi submetida a uma reação de troca iônica para inserção desse íon na estrutura, nas concentrações de 4%, 9% e 14% em massa de ferro (Fe-Lap). Por essa mesma reação, a argila ripidolita (Rip, da família das cloritas), que apresenta uma quantidade mínima de ferro, foi enriquecida com este íon. Amostras de nanocompósitos a base da argila nontronita (Non, da família das esmectitas) contendo 5,6% em massa de ferro também foram sintetizados. A segunda parte do estudo consistiu em compatibilizar a fase inorgânica mediante o método *grafting*, através da reação de superfície dos grupos silanóis/Si-OH com o agente acoplador TMSM (trimetoxisililpropilmetacrilato). Em seguida preparou-se nanocompósitos: PMMA-Lap, PMMA-Fe-Lap, PMMA-Rip, PMMA-Fe-Rip, PMMA-Non contendo diferentes proporções de argila. Para efeito de comparação nanocompósitos PMMA-óxido de ferro (óxido:  $\alpha\text{-FeOOH}$  e  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e PMMA-óxido-Laponita também foram sintetizados. A análise do conjunto de nanocompósitos permitiu verificar a evolução das propriedades térmicas de acordo com a carga inorgânica empregada, de forma a compreender o efeito de diferentes variáveis na estabilidade térmica do PMMA: quantidade de argila em escala nanométrica, atmosfera empregada, composição química das argilas, forma como o ferro está localizado no interior da argila e o grau de dispersão da argila na matriz polimérica. A evolução das propriedades térmicas foi analisada por termogravimetria (TG), espectroscopia de absorção de raios X (XAS) e Microcalorimetria de combustão (MCC). As argilas modificadas com ferro e os respectivos nanocompósitos foram caracterizados por DRX, FTIR, Raman, MEV/MET. Os resultados mostram que a estabilização térmica aumenta em função da quantidade de argila dispersa no polímero através do mecanismo de barreira de difusão. Os dados de caracterização mostram que a inserção de ferro e a funcionalização ocorreram de maneira eficiente. O mecanismo de estabilização por formação de uma barreira física à permeabilidade de gases é reforçado pela formação de carvão. O monitoramento do ambiente químico dos íons  $\text{Fe}^{3+}$ , por XAS, mostrou que os estágios de decomposição dos nanocompósitos são influenciados por diferentes espécies de ferro formadas durante a reação termo-oxidativa. Quando a carga inorgânica está dispersa no PMMA os íons  $\text{Fe}^{3+}$  são reduzidos a  $\text{Fe}^{2+}$ , sendo que nas amostras PMMA-Fe-Rip, PMMA-Fe-Lap e PMMA-Non houve uma maior redutibilidade chegando a ferro metálico. Os mecanismos de estabilização revelados por este estudo indicam que a argila também estabiliza o PMMA através do sequestro de radicais por parte dos íons  $\text{Fe}^{3+}$ . Um efeito sinérgico foi encontrado pela combinação de óxido de ferro e argila laponita (PMMA- $\alpha\text{-FeOOH}$ -Laponita), resultando em melhores propriedades térmicas devido ao reforço do efeito de barreira. Esse trabalho fornece uma visão minuciosa do efeito do ferro inerentemente presente em argilas sobre a termo-oxidação de nanocompósitos polímero-argila. Portanto, a estabilização térmica dos polímeros combinados com argilas ferruginosas se

dá através de uma combinação de mecanismos, dentre eles a barreira de difusão, formação de carvão e sequestro de radicais. De forma geral, esse estudo poderá contribuir com o desenvolvimento de retardantes de chama ecologicamente corretos com melhor desempenho, pois considerando o processo de combustão em materiais poliméricos, as argilas poderão atuar como aditivos inertes e através de ação física agir como barreira ao transporte de gases, ou/e ainda, como um aditivo reativo, que por reações químicas retardem o processo de combustão.

**Palavras-chave:** Nanocompósitos, polímero, argila, óxido de ferro, PMMA, XAS, TG, MCC.

## ABSTRACT

Polymer-clay nanocomposites have better thermal and flame retardant properties compared to polymer matrix. The physical barrier induced by clay layers and radical trapping by the presence of 3d atoms in the inorganic phase are responsible for these properties. This last effect is the basis of this work, which focuses on understanding the influence of the presence of the  $\text{Fe}^{3+}$  ion, inherent to the clay structure, during the thermal decomposition process of organic matter (polymer and organic coupler). From in situ monitoring, it was sought to understand the effect of iron on the decomposition of the poly(methyl methacrylate) (PMMA) matrix and the chemical transformations that occurred over the entire inorganic phase in order to elucidate how iron ions retard the decomposition of polymers. In the first part of the study, the Laponite clay (Lap, from the smectite family) naturally free of iron was subjected to an ion exchange reaction to insert this ion into the structure at concentrations 4%, 9% and 14% by mass of iron (Fe-Lap). By this same reaction, ripidolite clay (Rip, from the chlorite family), which previously had a minimal amount of iron, was enriched with this ion to amplify its concentration in the structure. Samples of nanocomposites based on nontronite clay (Non, from the smectite family) containing 5.6% by mass of iron were also synthesized. The second part of the study consisted of making the inorganic phase compatible using the grafting method, through the surface reaction of the silanols/Si-OH groups with the coupling agent TMSM (trimethoxysilylpropylmethacrylate). Then, nanocomposites were prepared: PMMA-Lap, PMMA-Fe-Lap, PMMA-Rip, PMMA-Fe-Rip, PMMA-Non containing different clay proportions. For comparison purposes, PMMA-iron oxide (oxide:  $\alpha\text{-FeOOH}$  and  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) and PMMA-oxide-Laponite nanocomposites were also synthesized. The analysis of the nanocomposites allowed us to verify the evolution of thermal properties according to the inorganic load used, in order to understand the effect of different variables on the thermal stability of PMMA: amount of clay on a nanometric scale, atmosphere used, chemical composition of the clays, how the iron is located inside the clay and the degree of dispersion of the clay in the polymer matrix. The evolution of thermal properties was analyzed by thermogravimetry (TGA), X-ray absorption spectroscopy (XAS) and combustion microcalorimetry (MCC). The iron-modified clays and their nanocomposites were characterized by XRD FTIR, Raman, SEM and TEM. The results show that thermal stabilization increases as a function of the amount of clay dispersed in the polymer through the diffusion barrier mechanism. Characterization data show that iron insertion and functionalization occurred efficiently. The stabilization mechanism by forming a physical barrier to gas permeability is reinforced by char formation. The monitoring of the chemical environment of  $\text{Fe}^{3+}$  ions by XAS showed that the decomposition stages of the nanocomposites are influenced by different iron species formed during the thermo-oxidative reaction. When the inorganic charge is dispersed in the PMMA, the  $\text{Fe}^{3+}$  ions are reduced to  $\text{Fe}^{2+}$ , and in the PMMA-Fe-Rip, PMMA-Fe-Lap and PMMA-Non samples there was a greater reducibility reaching metallic iron. The stabilization mechanisms revealed by this study indicate that clay also stabilizes PMMA through the scavenging of radicals by  $\text{Fe}^{3+}$  ions. A synergistic effect was found by the combination of iron oxide and Laponite clay (PMMA- $\alpha\text{-FeOOH}$ -Laponite), resulting in better thermal properties due to the reinforcement of the barrier effect. This PhD work provides a detailed view of the effect of iron inherently present in clays on the thermo-oxidation of polymer-clay nanocomposites. Therefore, the thermal stabilization of polymers combined with ferruginous clays occurs through a combination of mechanisms, including the

diffusion barrier, char formation and radical trapping effect. In general, this study may contribute to the development of ecologically correct flame retardants with better performance, as considering the combustion process in polymeric materials, clays may act as inert additives and through physical action act as a barrier to the transport of gases, or/and still, as a reactive additive, which by chemical reactions delay the combustion process.

**Keywords:** nanocomposites, polymer, clay, iron oxide, PMMA, XAS, TGA, MCC.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1.</b> Etapas de combustão em materiais poliméricos. <sup>46</sup> .....	40
<b>Figura 2.</b> Esquema de decomposição termo-oxidativa para materiais poliméricos. ....	41
<b>Figura 3.</b> Tipos de nanopartículas que podem ser empregadas na obtenção de nanocompósitos. .....	48
<b>Figura 4.</b> Estruturas esquemáticas de microcompósitos tradicionais e nanocompósitos intercalados, esfoliados e enxertados ( <i>grafting</i> ). <sup>80</sup> .....	49
<b>Figura 5.</b> Representação esquemática da estrutura de diferentes argilominerais. <sup>102</sup> .....	54
<b>Figura 6.</b> Representação esquemática da estrutura da argila Laponita em nanodiscos (a) e cela unitária (b). <sup>94,114</sup> .....	57
<b>Figura 7.</b> Representação da cela unitária do grupo das cloritas. <sup>123</sup> .....	59
<b>Figura 8.</b> “Caminho de difusão tortuoso” em nanocompósito de polímero-argila. <sup>136</sup> .....	64
<b>Figura 9.</b> Três locais possíveis para silanização, ou seja, a) superfície externa da argila, b) bordas lamelares da argila e c) superfície interna da argila. ....	67
<b>Figura 10.</b> Fórmula estrutural do poli(metacrilato de metila) – PMMA. ....	69
<b>Figura 11.</b> HRR médio de combustão versus rendimento de carbonáceo de polímeros. <sup>1</sup> .....	80
<b>Figura 12.</b> Estabilização térmica do PMMA a partir de reação química e sequestro de radicais. <sup>195</sup> .....	81
<b>Figura 13.</b> Representação da estrutura cristalina da hematita. ....	85
<b>Figura 14.</b> Representação da estrutura cristalina da maghemita. ....	85
<b>Figura 15.</b> Representação da estrutura cristalina da akaganeíta. ....	88
<b>Figura 16.</b> Esquema geral do procedimento experimental utilizado na obtenção dos nanocompósitos. ....	94
<b>Figura 17.</b> Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X.....	95
<b>Figura 18.</b> Representação esquemática da profundidade de penetração do feixe de elétrons na amostra.....	100
<b>Figura 19.</b> Descrição do setup experimental empregado nas medidas de absorção de raios X in situ (a), procedimento cronológico utilizado para cada amostra (b). ....	106
<b>Figura 20.</b> As principais regiões de um espectro XAS tomando o exemplo a borda de absorção do ferro. ....	107
<b>Figura 21.</b> Processo de interpretação dos dados de EXAFS a partir de um espectro de absorção de raios X.....	110

<b>Figura 22.</b> Normalização de espectros na borda K do Fe sobre rampa de temperatura usando “normal_gui”.....	111
<b>Figura 23.</b> Matriz quadrada de dados originais. ....	112
<b>Figura 24.</b> Representação dos 6 primeiros componentes PCA obtidos pela decomposição térmica do nanocompósito PMMA-ZCA. <sup>31</sup> .....	114
<b>Figura 25.</b> Representação logarítmica do "Scree plot" utilizada para determinar o número de componentes a serem retidos para a descrição da variância associada ao conjunto de dados XAS registrados na borda do Cu durante a decomposição térmica de PMMA-ZCA. <sup>31</sup> .....	114
<b>Figura 26.</b> Projeção de <i>scores</i> no espaço dos componentes principais para decomposição térmica do nanocompósito PMMA-ZCA. <sup>31</sup> .....	115
<b>Figura 27.</b> Representação do gráfico de <i>scores</i> usada para determinar o número de componentes a serem retidos para a descrição da variação associada ao conjunto de dados XAS registrado na borda do Cu durante a decomposição térmica de PMMA-ZCA. <sup>31</sup> .....	116
<b>Figura 28.</b> Representação esquemática da resolução multivariada dos dados de espectroscopia para amostra de PMMA-Nontronita. <sup>30</sup> .....	117
<b>Figura 29.</b> Representação esquemática da hidratação dos complexos aqua-metal ( $Mz^+ = Na^+$ , $Ca^{2+}$ , $Fe^{3+}$ ). <sup>246</sup> .....	120
<b>Figura 30.</b> Difratoograma de raios X das argilas antes e após a reação de troca iônica dos íons sódio por ferro. ....	121
<b>Figura 31.</b> Difratoograma de raios X das argilas antes e após a reação de troca iônica dos íons cálcio por ferro.....	122
<b>Figura 32.</b> Imagens de MEV e análise elementar por EDS da argila ripidolita (a) e Fe-ripidolita (b).....	124
<b>Figura 33.</b> Imagens de MEV e análise elementar por EDS da argila Laponita(a) e seus derivados de troca iônica (b, c, d) em 3 diferentes concentrações de sal adicionado.....	125
<b>Figura 34.</b> Imagens de MEV e análise elementar por EDS da argila Laponita modificada com goethita (a) e maghemita (b).....	126
<b>Figura 35.</b> Imagens de MEV e análise elementar por EDS da argila nontronita.....	127
<b>Figura 36.</b> Termogramas (a) e Derivadas das curvas termogravimétricas (b) para as argilas primitivas sob atmosfera de $N_2$ .....	129
<b>Figura 37.</b> Difratoograma de raios X do diluente nitreto de boro (BN). ....	130
<b>Figura 38.</b> Difratoogramas de raios X das argilas Laponita, Fe9%-Laponita antes e após o tratamento térmico sob atmosfera de $N_2$ e do diluente nitreto de boro (BN). ....	130

<b>Figura 39.</b> Difractogramas de raios X das argilas Laponita, Fe14%-Laponita antes e após o tratamento térmico sob atmosfera de N <sub>2</sub> e do diluente nitreto de boro (BN). .....	132
<b>Figura 40.</b> Difractogramas de raios X das argilas Laponita, Fe4%-Laponita antes e após o tratamento térmico sob atmosfera de N <sub>2</sub> e do diluente nitreto de boro (BN). .....	133
<b>Figura 41.</b> Difractogramas de raios X das argilas Laponita, Goethita e G-Laponita antes e após o tratamento térmico sob atmosfera de N <sub>2</sub> e do diluente nitreto de boro (BN). .....	133
<b>Figura 42.</b> Difractogramas de raios X das argilas Laponita, Maghemita e M-Laponita antes e após o tratamento térmico sob atmosfera de N <sub>2</sub> e do diluente nitreto de boro (BN). .....	134
<b>Figura 43.</b> Difractogramas de raios X das argilas Ripidolita, Fe-Ripidolita antes e após o tratamento térmico sob atmosfera de N <sub>2</sub> e do diluente nitreto de boro (BN). .....	135
<b>Figura 44.</b> Difractogramas de raios X da argila Nontronita antes e após o tratamento térmico sob atmosfera de N <sub>2</sub> e do diluente nitreto de boro (BN). .....	136
<b>Figura 45.</b> FTIR das argilas antes e após a inserção de ferro e organossilano.....	138
<b>Figura 46.</b> RMN de <sup>29</sup> Si para a argila Laponita e Laponita funcionalizada com TMSM.....	140
<b>Figura 47.</b> Mecanismo de enxerto do funcionalizante TMSM nas lamelas da argila Laponita. ....	141
<b>Figura 48.</b> Difractogramas das amostras de argila Ripidolita e Laponita modificadas com TMSM. ....	141
<b>Figura 49.</b> RMN de <sup>29</sup> Si para a argila Ripidolita e Ripidolita funcionalizada com TMSM. .	142
<b>Figura 50.</b> Espectro Raman dos nanocompósitos PMMA-Lap (a), PMMA-G-Lap (b), PMMA-Rip (c), PMMA-Fe-Rip (d), PMMA-Fe-Lap (e), PMMA-Non (f).....	146
<b>Figura 51.</b> Espectros vibracionais (FTIR) obtidos para os nanocompósitos a base do polímero PMMA. ....	147
<b>Figura 52.</b> Espectros vibracionais (FTIR) dos nanocompósitos PMMA-óxidos de ferro e PMMA-óxido de ferro-argila.....	148
<b>Figura 53.</b> Imagens de FEG-MEV dos nanocompósitos PMMA-Lap (a), PMMA-Fe9%-Lap (b), PMMA-Fe4%-Lap (c e c.1), PMMA-Rip (d), PMMA-Fe-Rip (e), PMMA-G (f) e PMMA-G-Lap (g). .....	150
<b>Figura 54.</b> Imagens de MET dos nanocompósitos (a) PMMA-Fe4%-Lap e (b)PMMA-Fe9%-Lap. ....	151
<b>Figura 55.</b> Curvas termogravimétricas (a) e (b) e suas derivadas (c) e (d) para os nanocompósitos obtidos com a argila Ripidolita, Fe-Ripidolita e para o polímero sob atmosfera de N <sub>2</sub> . ....	152

<b>Figura 56.</b> Termogramas (a), (b) e (c) e Derivadas das curvas termogravimétricas (d), (e) e (f) para os nanocompósitos a base de laponita, Fe9%-laponita e Fe14%-laponita e para o polímero, sob atmosfera de N <sub>2</sub> .....	156
<b>Figura 57.</b> Termogramas e Derivadas das curvas termogravimétricas para os nanocompósitos a base de laponita e óxido de ferro maghemita (a) e goethita (b), sob atmosfera de N <sub>2</sub> . ....	159
<b>Figura 58.</b> Curvas termogravimétricas (a) e suas derivadas (b) para os nanocompósitos PMMA-Nontronita e o polímero puro em atmosfera de N <sub>2</sub> .....	161
<b>Figura 59.</b> Curvas termogravimétricas (a) e (b) e suas derivadas (c) e (d) para os nanocompósitos obtidos com a argila Ripidolita e Fe-Ripidolita sob atmosfera de ar sintético. ....	163
<b>Figura 60.</b> Curvas termogravimétricas (a), (b) e (c) e suas derivadas (d), (e) e (f) para os nanocompósitos obtidos com a argila Laponita, Fe9%-Laponita e Fe14%-Laponita sob atmosfera de ar sintético. ....	165
<b>Figura 61.</b> Termogramas e Derivadas das curvas termogravimétricas para os nanocompósitos a base de laponita e óxido de ferro maghemita (a) e goethita (b), sob atmosfera de ar sintético. ....	167
<b>Figura 62.</b> Termograma e derivada da curva termogravimétrica para o nanocompósito a base de Fe4%-laponita, sob atmosfera de ar sintético. ....	167
<b>Figura 63.</b> Curvas termogravimétricas (a) e suas derivadas (b) para os nanocompósitos PMMA-Nontronita e o polímero puro em atmosfera de ar sintético. ....	168
<b>Figura 64.</b> Curvas de taxa de liberação de calor (HRR) do PMMA e seus nanocompósitos com diferentes cargas inorgânicas.....	169
<b>Figura 65.</b> Espectros EXAFS (a) e as respectivas Transformadas de Fourier (b) das argilas primitivas.....	175
<b>Figura 66.</b> Estrutura das argilas primitivas modelada com ferro substituído na posição cis octaedro. A substituição do local cis pode ser distinguido pela posição relativa diferente dos grupos hidroxila (OH <sup>-</sup> ) mostrados com esferas vermelhas. O restante dos octaedros Al, Mg, Li estão mostrados em verde, enquanto os tetraedros de sílica são laranja. ....	176
<b>Figura 67.</b> Espectros de XANES para os íons Fe <sup>2+</sup> presente na argila ripidolita e Fe <sup>3+</sup> presente na argila nontronita.....	179
<b>Figura 68.</b> Processo de hidrólise em soluções inorgânicas de Fe(III). <sup>301</sup> .....	180
<b>Figura 69.</b> Provável estrutura dos dímeros formados pela reação de hidrólise do sal FeCl <sub>3</sub> . 181	

<b>Figura 70.</b> A estrutura da goethita mostrando as três distâncias de Fe-Fe, duas de compartilhamento de borda ( $E_1$ e $E_2$ ) e um canto compartilhado (CS). <sup>307</sup> .....	182
<b>Figura 71.</b> Evolução da borda de absorção de raios X durante o tratamento térmico das argilas (a) Fe-Ripidolita e (b) Nontronita em atmosfera de $N_2$ . .....	183
<b>Figura 72.</b> Espectros de absorção de raios X das argilas Fe-Rip e Nontronita a 25°C, 550°C e resíduo obtido após o tratamento térmico e resfriamento: (a e b) parte XANES (c e d) parte EXAFS e (e e f) TF do espectro EXAFS.....	184
<b>Figura 73.</b> Evolução da borda de absorção de raios X durante o tratamento térmico das argilas (a) Fe4%-Laponita e (b) Fe9%-Lap, (c) Fe14%-Lap em atmosfera de $N_2$ .....	186
<b>Figura 74.</b> Espectros de absorção de raios X das argilas Fe4%-Lap, Fe9% e Fe14%-Lap a 25°C, 550°C e resíduo obtido após o tratamento térmico e resfriamento: (a, b, c) parte XANES (d, e, f) parte EXAFS.....	187
<b>Figura 75.</b> Evolução da borda de absorção de raios X durante o tratamento térmico dos óxidos de ferro (a) Maghemita e (b) Goethita.....	188
<b>Figura 76.</b> Espectros de absorção de raios X dos óxidos de ferro a 25°C, 550°C e resíduo obtido após o tratamento térmico e resfriamento: (a e b) parte XANES (c e d) parte EXAFS e (e e f) TF do espectro EXAFS.....	189
<b>Figura 77.</b> Resultados de PCA para decomposição da goethita em atmosfera de $N_2$ . (a) trajetória de <i>scores</i> , (b) projeções de <i>scores</i> , (c) <i>loadings</i> e (d) <i>scree plot</i> .....	190
<b>Figura 78.</b> Perfil de concentração obtido por MCR-ALS (a), Variação de energia da borda K de Fe, determinado pela absorbância normalizada com valor de coeficiente de 0,5, com a curva termogravimétrica da goethita (b), espectro de XANES (c) e EXAFS (d) experimental e hematita de referência.....	191
<b>Figura 79.</b> DRX da amostra goethita coletado ex situ após o tratamento térmico sob atmosfera de $N_2$ . .....	192
<b>Figura 80.</b> Evolução da borda de absorção de raios X durante o tratamento térmico das amostras (a) M-Lap e (b) G-Lap.....	193
<b>Figura 81.</b> Espectros de absorção de raios X dos óxidos de ferro a 25°C, 550°C e resíduo obtido após o tratamento térmico e resfriamento (a), variação de energia da borda K de Fe, determinado pela absorbância normalizada com valor de coeficiente de 0,5, com a curva termogravimétrica da G-Lap (b), projeções de <i>scores</i> (c) espectro de XANES experimental e hematita de referência (d).....	194

<b>Figura 82.</b> Evolução da borda de absorção de raios X registrada in situ durante o tratamento térmico do nanocompósito PMMA-Fe-Rip sob atmosfera de N <sub>2</sub> .....	197
<b>Figura 83.</b> Espectros de absorção de raios X do nanocompósito PMMA-Fe-Rip a 25, 250, 550°C e resíduo obtido após o tratamento térmico e resfriamento a 40°C: (a) XANES, (b) Transformada de Fourier (TF) das oscilações de EXAFS.....	197
<b>Figura 84.</b> Resultados de PCA para decomposição do nanocompósito PMMA-Fe-Rip em atmosfera de N <sub>2</sub> . (a)trajetória de <i>scores</i> , (b)projeções de <i>scores</i> , (c) <i>loadings</i> e (d) <i>scree plot</i> . .....	199
<b>Figura 85.</b> Comparação da curva termogravimétrica sob nitrogênio com as espécies determinadas por MCR-ALS (a) e espectros de XANES obtidos por MCR-ALS (b) durante a decomposição do nanocompósito PMMA-Fe-Rip. ....	199
<b>Figura 86.</b> DRX das argilas ripidolita, Fe-ripidolita e do seu respectivo nanocompósito antes e após o tratamento térmico sob atmosfera de N <sub>2</sub> . ....	200
<b>Figura 87.</b> Ilustração da argila ripidolita em diferentes estruturas irregulares. ....	201
<b>Figura 88.</b> FTIR do nanocompósito PMMA-Fe-Rip obtidos ex situ antes e após o tratamento térmico sob atmosfera de N <sub>2</sub> .....	201
<b>Figura 89.</b> Espectros Raman para o resíduo carbonáceo do nanocompósito PMMA-Fe-Rip obtidos durante a reação de decomposição (a). Evolução dos produtos da decomposição monitorada por espectrometria de massas (b). ....	202
<b>Figura 90.</b> Evolução da borda de absorção de raios X registrada in situ durante o tratamento térmico do nanocompósito PMMA-Rip sob atmosfera de N <sub>2</sub> .....	204
<b>Figura 91.</b> Evolução da borda de absorção de raios X registrada in situ durante o tratamento térmico do nanocompósito PMMA-Non sob atmosfera de N <sub>2</sub> .....	204
<b>Figura 92.</b> Espectros de absorção de raios X do nanocompósito PMMA-Non a 25, 250, 550°C e resíduo obtido após o tratamento térmico e resfriamento a 40°C: (a) XANES, (b) TF das oscilações de EXAFS. ....	205
<b>Figura 93.</b> Resultados de PCA para o nanocompósito PMMA-Non em atmosfera de N <sub>2</sub> . (a) trajetória de <i>scores</i> , (b) projeções de <i>scores</i> , (c) <i>loadings</i> e (d) <i>scree plot</i> . ....	206
<b>Figura 94.</b> Comparação da curva termogravimétrica sob nitrogênio com as espécies determinadas por MCR-ALS (a) e espectros de XANES obtidos por MCR-ALS (b) durante a decomposição do nanocompósito PMMA-Non. ....	207
<b>Figura 95.</b> Difratoogramas de raios X (a) e FTIR (b) do nanocompósito PMMA-Non obtidos ex situ antes e após o tratamento térmico sob atmosfera de N <sub>2</sub> . ....	208

<b>Figura 96.</b> Espectros Raman para o resíduo carbonáceo do nanocompósito PMMA-Non obtido durante a reação de decomposição (a). Evolução dos produtos da decomposição monitorada por espectrometria de massas (b).....	209
<b>Figura 97.</b> Evolução da borda de absorção de raios X registrada in situ durante o tratamento térmico do nanocompósito PMMA-Fe9%-Lap sob atmosfera de N <sub>2</sub> .....	210
<b>Figura 98.</b> Espectros de absorção de raios X do nanocompósito PMMA-Fe9%-Lap a 25, 250, 550°C e resíduo obtido após o tratamento térmico e resfriamento a 40°C: (a) XANES, (b) Transformadas de Fourier (TF) das oscilações de EXAFS. ....	211
<b>Figura 99.</b> Resultados de PCA para o nanocompósito PMMA-Fe9%-Lap em atmosfera de N <sub>2</sub> . (a) trajetória de <i>scores</i> , (b) projeções de <i>scores</i> , (c) <i>loadings</i> e (d) <i>scree plot</i> .....	212
<b>Figura 100.</b> Comparação da curva termogravimétrica sob nitrogênio com as espécies determinadas por MCR-ALS (a) e espectros de XANES obtidos por MCR-ALS (b) durante a decomposição do nanocompósito PMMA-Fe9%-Lap. ....	212
<b>Figura 101.</b> DRX das argilas laponita, Fe9%-laponita e do seu respectivo nanocompósito antes e após o tratamento térmico sob atmosfera de N <sub>2</sub> . ....	213
<b>Figura 102.</b> Espectros Raman para o resíduo carbonáceo do nanocompósito PMMA-Fe9%-Lap obtido durante a reação de decomposição (a). Evolução dos produtos da decomposição monitorada por espectrometria de massas (b). ....	214
<b>Figura 103.</b> Evolução da borda de absorção de raios X registrada in situ durante o tratamento térmico do nanocompósito PMMA-Fe14%-Lap sob atmosfera de N <sub>2</sub> .....	215
<b>Figura 104.</b> Espectros de absorção de raios X do nanocompósito PMMA-Fe14%-Lap a 25, 250, 550°C e resíduo obtido após o tratamento térmico e resfriamento a 40°C: (a) XANES, (b) Transformadas de Fourier (TF) das oscilações de EXAFS. ....	216
<b>Figura 105.</b> Comparação da curva termogravimétrica sob nitrogênio com as espécies determinadas por MCR-ALS (a) e espectros de XANES obtidos por MCR-ALS (b) durante a decomposição do nanocompósito PMMA-Fe14%-Lap. ....	217
<b>Figura 106.</b> Difrátogramas de raios X (a) e FTIR (b) do nanocompósito PMMA-Fe14%-Lap obtidos <i>ex situ</i> antes e após o tratamento térmico sob atmosfera de N <sub>2</sub> .....	217
<b>Figura 107.</b> Espectros Raman para o resíduo carbonáceo do nanocompósito PMMA-Fe14%-Lap obtido durante a reação de decomposição (a). Evolução dos produtos da decomposição monitorada por espectrometria de massas (b). ....	218
<b>Figura 108.</b> Evolução da borda de absorção de raios X registrada in situ durante o tratamento térmico do nanocompósito PMMA-M-Lap sob atmosfera de N <sub>2</sub> .....	219

<b>Figura 109.</b> Espectros de absorção de raios X do nanocompósito PMMA-M-Lap a 25, 250, 550°C e resíduo obtido após o tratamento térmico e resfriamento a 40°C: (a) XANES, (b) Transformadas de Fourier (TF) das oscilações de EXAFS. ....	220
<b>Figura 110.</b> Resultados de PCA para o nanocompósito PMMA-M-Lap em atmosfera de N <sub>2</sub> . (a) trajetória de <i>scores</i> , (b) projeções de <i>scores</i> , (c) <i>loadings</i> e (d) <i>scree plot</i> . ....	221
<b>Figura 111.</b> Comparação da curva termogravimétrica sob nitrogênio com as espécies determinadas por MCR-ALS (a) e espectros de XANES obtidos por MCR-ALS (b) durante a decomposição do nanocompósito PMMA-M-Lap. ....	222
<b>Figura 112.</b> Combinação linear do espectro de XANES para o nanocompósito PMMA-M-Lap após a rampa de temperatura (MCR3).....	223
<b>Figura 113.</b> Difratogramas de raios X do nanocompósito PMMA-M-Lap obtidos ex situ antes e após o tratamento térmico sob atmosfera de N <sub>2</sub> . ....	223
<b>Figura 114.</b> Espectros Raman para o resíduo carbonáceo do nanocompósito PMMA-M-Lap obtido durante a reação de decomposição (a). Evolução dos produtos da decomposição monitorada por espectrometria de massas (b). ....	225
<b>Figura 115.</b> Evolução da borda de absorção de raios X registrada in situ durante o tratamento térmico do nanocompósito PMMA-M sob atmosfera de N <sub>2</sub> . ....	226
<b>Figura 116.</b> Espectros de absorção de raios X do nanocompósito PMMA-M a 25, 250, 550°C e resíduo obtido após o tratamento térmico e resfriamento a 40°C: (a) XANES, (b) Transformadas de Fourier (TF) das oscilações de EXAFS. ....	227
<b>Figura 117.</b> Resultado de PCA - <i>scree plot</i> (a) e combinação linear do espectro de XANES obtido por MCR-ALS (b) para o nanocompósito PMMA-M em atmosfera de N <sub>2</sub> . ....	228
<b>Figura 118.</b> Evolução dos produtos da decomposição do nanocompósito PMMA-M monitorada por espectrometria de massas sob atmosfera de N <sub>2</sub> . ....	228
<b>Figura 119.</b> Evolução da borda de absorção de raios X registrada in situ durante o tratamento térmico do nanocompósito PMMA-G-Lap sob atmosfera de N <sub>2</sub> . ....	229
<b>Figura 120.</b> Espectros de absorção de raios X do nanocompósito PMMA-G-Lap a 25, 250, 550°C e resíduo obtido após o tratamento térmico e resfriamento a 40°C: (a) XANES, (b) Transformadas de Fourier (TF) das oscilações de EXAFS. ....	230
<b>Figura 121.</b> Resultados de PCA para o nanocompósito PMMA-G-Lap em atmosfera de N <sub>2</sub> . (a) trajetória de <i>scores</i> , (b) projeções de <i>scores</i> , (c) <i>loadings</i> e (d) <i>scree plot</i> . ....	231
<b>Figura 122.</b> Comparação da curva termogravimétrica sob nitrogênio com as espécies determinadas por MCR-ALS (a) e espectros de XANES obtidos por MCR-ALS (b) durante a	



decomposição do nanocompósito PMMA-G-Lap. Combinação linear dos espectros de XANES utilizando espectros de referências (c), (d), (e), (f). .....	232
<b>Figura 123.</b> Difrátogramas de raios X (a) e FTIR (b) do nanocompósito PMMA-G-Lap obtidos ex situ antes e após o tratamento térmico sob atmosfera de N <sub>2</sub> .....	233
<b>Figura 124.</b> Evolução dos produtos da decomposição do nanocompósito PMMA-G-Lap monitorada por espectrometria de massas sob atmosfera de N <sub>2</sub> .....	234
<b>Figura 125.</b> Evolução da borda de absorção de raios X registrada in situ durante o tratamento térmico do nanocompósito PMMA-G sob atmosfera de N <sub>2</sub> .....	235
<b>Figura 126.</b> Espectros de absorção de raios X do nanocompósito PMMA-G a 25, 250, 550°C e resíduo obtido após o tratamento térmico e resfriamento a 40°C: (a) XANES, (b) Transformadas de Fourier (TF) das oscilações de EXAFS. ....	235
<b>Figura 127.</b> Resultados de PCA para o nanocompósito PMMA-G em atmosfera de N <sub>2</sub> . (a) scree plot, (b) loadings.....	236
<b>Figura 128.</b> Comparação da curva termogravimétrica sob nitrogênio com as espécies determinadas por MCR-ALS para o nanocompósito PMMA-G. ....	236
<b>Figura 129.</b> Combinação linear dos espectros de XANES obtidos por MCR-ALS durante a decomposição do nanocompósito PMMA-G. ....	237
<b>Figura 130.</b> Evolução dos produtos da decomposição do nanocompósito PMMA-G monitorada por espectrometria de massas sob atmosfera de N <sub>2</sub> .....	237
<b>Figura 131.</b> Comparação da energia da borda K de Fe, determinado pela absorbância normalizada com valor de coeficiente de 0,5, com a curva termogravimétrica dos nanocompósitos. ....	241
<b>Figura A3. 1.</b> Difrátogramas de raios X das cargas inorgânicas coletadas ex situ após o tratamento térmico a 550 °C sob atmosfera de ar sintético.....	280
<b>Figura A3. 2.</b> Espectro Raman dos nanocompósitos PMMA-óxido de ferro.....	280
<b>Figura A3. 3.</b> Imagens de FEG-MEV dos nanocompósitos PMMA-Fe14%-Lap (a), PMMA-Non (b).....	281
<b>Figura A5. 1.</b> Refinamento estrutural da primeira e segunda esferas de coordenação apresentadas sob a Transformada de Fourier (espaço R e q) do espectro de EXAFS mensurado a temperatura ambiente para argila nontronita.....	281
<b>Figura A5. 2.</b> Refinamento estrutural da primeira e segunda esferas de coordenação apresentadas sob a Transformada de Fourier (espaço R e q) do espectro de EXAFS mensurado a temperatura ambiente para argila ripidolita (modelo I e modelo II).....	282

<b>Figura A5. 3.</b> Refinamento estrutural da primeira e segunda esferas de coordenação apresentadas sob a Transformada de Fourier (espaço R e q) do espectro de EXAFS mensurado a temperatura ambiente para argila Fe-ripidolita.....	283
<b>Figura A5. 4.</b> Refinamento estrutural da primeira e segunda esferas de coordenação apresentadas sob a Transformada de Fourier (espaço R e q) do espectro de EXAFS mensurado a temperatura ambiente para argila Fe4%-laponita. ....	284
<b>Figura A5. 5.</b> Refinamento estrutural da primeira e segunda esferas de coordenação apresentadas sob a Transformada de Fourier (espaço R e q) do espectro de EXAFS mensurado a temperatura ambiente para argila Fe9%-laponita. ....	285
<b>Figura A5. 6.</b> Refinamento estrutural da primeira e segunda esferas de coordenação apresentadas sob a Transformada de Fourier (espaço R e q) do espectro de EXAFS mensurado a temperatura ambiente para argila Fe14%-laponita. ....	286
<b>Figura A5. 7.</b> Refinamento estrutural da primeira e segunda esferas de coordenação apresentadas sob a Transformada de Fourier (espaço R e q) do espectro de EXAFS mensurado a temperatura ambiente para argila M-laponita. ....	287
<b>Figura A5. 8.</b> Refinamento estrutural da primeira e segunda esferas de coordenação apresentadas sob a Transformada de Fourier (espaço R e q) do espectro de EXAFS mensurado a temperatura ambiente para argila G-laponita.....	288
<b>Figura A5. 9.</b> Evolução da borda de absorção de raios X durante o tratamento térmico das Fe-argilas e nontronita em atmosfera de ar sintético. ....	289
<b>Figura A5. 10.</b> Evolução da borda de absorção de raios X durante o tratamento térmico dos óxidos de ferro e óxido de ferro-Laponita em atmosfera de ar sintético. ....	290
<b>Figura A6. 1.</b> Resultados de PCA para o nanocompósito PMMA-Fe14%-Lap em atmosfera de N <sub>2</sub> . (a) trajetória de <i>scores</i> , (b) projeções de <i>scores</i> , (c) <i>loadings</i> e (d) <i>scree plot</i> .....	291
<b>Figura A6. 2.</b> Evolução da borda de absorção de raios X durante o tratamento térmico dos nanocompósitos PMMA-argila em atmosfera de ar sintético. ....	292
<b>Figura A6. 3.</b> Evolução da borda de absorção de raios X durante o tratamento térmico dos nanocompósitos PMMA-óxido de ferro e PMMA-óxido de ferro-argila em atmosfera de ar sintético.....	293
<b>Figura A6. 4.</b> Difratogramas de raios X das cargas inorgânicas coletadas ex situ após o tratamento térmico a 550 °C sob atmosfera de ar sintético. ....	293
<b>Figura A6. 5.</b> Evolução da borda de absorção de raios X registrada in situ durante o tratamento térmico do nanocompósito PMMA-Fe4%-Lap sob atmosfera de N <sub>2</sub> .....	294

<b>Figura A6. 6.</b> Espectros de absorção de raios X do nanocompósito PMMA-Fe4%-Lap a 25, 250, 550°C e resíduo obtido após o tratamento térmico e resfriamento a 40°C: (a) XANES, (b) Transformadas de Fourier (TF) das oscilações de EXAFS. ....	294
<b>Figura A6. 7.</b> Resultados de PCA para o nanocompósito PMMA-Fe4%-Lap em atmosfera de N <sub>2</sub> . (a) trajetória de scores, (b) projeções de scores, (c) loadings e (d) scree plot.....	295
<b>Figura A6. 8.</b> Comparação da curva termogravimétrica sob nitrogênio com as espécies determinadas por MCR-ALS (a) e espectros de XANES obtidos por MCR-ALS (b) durante a decomposição do nanocompósito PMMA-Fe4%-Lap. ....	295
<b>Figura A6. 9.</b> Difrátogramas de raios X do nanocompósito PMMA-Fe4%-Lap obtidos ex situ antes e após o tratamento térmico sob atmosfera de N <sub>2</sub> . ....	296
<b>Figura A6. 10.</b> Comparação da energia da borda K de Fe, determinado pela absorbância normalizada com valor de coeficiente de 0,5, com a curva termogravimétrica dos nanocompósitos PMMA-Fe4%-Lap e PMMA-Lap. ....	296

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Alguns nanocompósitos polímeros-argila/óxido comercializados. <sup>25</sup> .....	35
<b>Tabela 2.</b> Estatísticas de incêndios domésticos entre 2003-2006 nos EUA. <sup>38</sup> .....	38
<b>Tabela 3.</b> Principais impulsionadores em pesquisa e desenvolvimento de retardantes de chama para polímeros. <sup>51</sup> .....	43
<b>Tabela 4.</b> Possíveis morfologias para nanocompósitos polímero-argila. <sup>83,89</sup> .....	51
<b>Tabela 5.</b> Classificação dos filossilicatos. <sup>103</sup> .....	54
<b>Tabela 6.</b> Fórmulas estruturais ideais de alguns argilominerais do grupo das esmectitas. <sup>96</sup> ...	55
<b>Tabela 7.</b> Distribuição de carga em esmectitas, sem substituição isomórfica. <sup>94</sup> .....	56
<b>Tabela 8.</b> Agentes de acoplamento silanos mais usados para funcionalizar a superfície de argilas. <sup>84</sup> .....	66
<b>Tabela 9.</b> Teor dos principais produtos gerados na decomposição térmica do PMMA em diferentes temperaturas sob atmosfera oxidativa. <sup>44</sup> .....	72
<b>Tabela 10.</b> Parâmetros de combustão do polímero PMMA. <sup>1,176</sup> .....	74
<b>Tabela 11.</b> Critérios para a avaliação de amostras para o teste de chama baseado na norma UL94. <sup>1</sup> .....	98
<b>Tabela 12.</b> Raio iônico, distância íon-oxigênio e constante de dissociação ácida reportado para complexos aqua-metálicos.....	120
<b>Tabela 13.</b> Concentração dos metais presentes nas argilas (valores em % em massa: mg/kg) medidas por ICP-OES. ....	124
<b>Tabela 14.</b> Bandas Raman observadas e suas atribuições. <sup>282</sup> .....	146
<b>Tabela 15.</b> Comparação dos resultados termogravimétricos do PMMA e nanocompósitos obtidos com as argilas Ripidolita e Fe-Ripidolita em atmosfera de N <sub>2</sub> .....	153
<b>Tabela 16.</b> Comparação dos resultados termogravimétricos do PMMA e nanocompósitos a base da argila laponita, Fe9%-Laponita e Fe14%-Laponita em atmosfera de N <sub>2</sub> . ....	158
<b>Tabela 17.</b> Comparação dos resultados termogravimétricos do PMMA e nanocompósitos obtidos com argila Nontronita em atmosfera de N <sub>2</sub> . ....	161
<b>Tabela 18.</b> Comparação dos resultados termogravimétricos do PMMA e nanocompósitos obtidos com as argilas Ripidolita e Fe-Ripidolita em atmosfera de ar sintético. ....	164
<b>Tabela 19.</b> Comparação dos resultados termogravimétricos do PMMA e nanocompósitos a base da argila laponita, Fe9%-Laponita e Fe14%-Laponita em atmosfera de ar sintético.....	166

<b>Tabela 20.</b> Comparação dos resultados termogravimétricos do PMMA e nanocompósitos obtidos com argila Nontronita em atmosfera de ar sintético. ....	168
<b>Tabela 21.</b> Dados obtidos no ensaio de MCC, para o PMMA e os nanocompósitos com diferentes cargas inorgânicas.....	170
<b>Tabela 22.</b> Parâmetros estruturais determinados pelo ajuste dos espectros de EXAFS da borda K do Fe. ....	178
<b>Tabela 23.</b> Parâmetros estruturais para as amostras de Fe-Laponita determinados pelo ajuste dos espectros de EXAFS da borda K do Fe.....	180
<b>Tabela 24.</b> Parâmetros estruturais para as amostras de M-Lap e G-Lap determinados pelo ajuste dos espectros de EXAFS da borda K do Fe.....	181

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	American Society for Testing Materials
ATH	Alumina tri-hidratada
ATR	Attenuated total reflectance
BN	Boron nitride
BPO	Benzoyl peroxide
CEC	Cation exchange capacity
d001	Distância interplanar para o plano cristalino (001)
DRX	Difração de raios X
dTG	Derivada da curva termogravimétrica
DTMA	Dodecil trimetilamônio
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
EVA	Ethylene Vinyl Acetate
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
FAA	Federal Aviation Administration
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy
G	Goethita
HRC	Heat release capacity
HRR	Heat release rate
IBC	Intermediate Bulk Containers
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
Lap	Laponita
LOI	Limiting oxygen index
M	Maghemita
MCC	Micro Combustion Calorimetry
MCR-ALS	Multivariate Curve Resolution-Alternating Least Squares
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MMA	Metacrilato de metila
MS	Mass spectrometry
Mt/MMT	Montmorilonita
NCP	Nanocompósitos polímero-argila

Non	Nontronita
PCA	Principal Component Analysis
pHRR	Peak heat release rate
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PU	Poliuretano
PVC	Cloreto de polivinila
Rip	Ripidolita
RMN	Ressonância magnética nuclear
RT	Room temperature
TF	Transformada de Fourier
TG	Termogravimetria
Tg	Temperatura de transição vítrea
THF	Tetraidrofurano
THR	Total heat release
TMSM	(Trimetoxisilil)propil metacrilato
TTI	Time to ignition
UL94	Teste Underwriters Laboratories
UV-Vis	Espectrofotometria na região do ultravioleta e visível
XANES	X-ray absorption near edge structure
XAS	X-ray absorption spectroscopy

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL .....	33
<b>CAPÍTULO 1. Estudo Bibliográfico.....</b>	<b>36</b>
1.1 Introdução ao Capítulo 1 .....	37
1.2 Problemas relacionados a baixa estabilidade térmica de polímeros.....	37
1.3 Processo de combustão em polímeros .....	39
1.3.1 Retardantes de chama .....	42
1.3.2 Funcionamento dos retardantes de chama .....	43
1.4 Nanocompósitos polímero-argila .....	47
1.5 Morfologia dos nanocompósitos polímero-argila.....	49
1.6 Argilas .....	52
1.6.1 Estrutura e classificação dos argilominerais.....	52
1.6.2 Grupo das Esmeclitas: Laponita e Nontronita.....	55
1.6.3 Grupo das Cloritas: Ripidolita.....	58
1.6.4 Propriedades dos argilominerais.....	59
1.6.4.1 Capacidade de troca catiônica (CEC).....	60
1.6.4.2 Inchamento ( <i>Swelling</i> ).....	61
1.6.4.3 Estabilidade térmica e a propriedade de barreira.....	63
1.7 Compatibilidade de nanocompósitos polímero-argila.....	64
1.8 Poli(metacrilato de metila) (PMMA) .....	68
1.8.1 Propriedades de combustão do PMMA .....	72
1.9 Nanocompósitos de PMMA .....	74
1.10 Mecanismos de estabilização térmica de nanocompósitos PMMA-argila .....	77
1.10.1 Mecanismo de sequestro de radicais ( <i>radical trapping</i> ) .....	80
1.11 Óxidos de ferro .....	84
1.11.1 Hematita.....	84



1.11.2 Maghemita.....	85
1.11.3 Magnetita.....	86
1.11.4 Goethita.....	87
1.11.5 Akaganeíta.....	87
1.12 Motivação e objetivos.....	88
<b>CAPÍTULO 2. Parte experimental.....</b>	<b>90</b>
2.1 Introdução ao Capítulo 2.....	91
2.2 Materiais.....	91
2.3 Métodos de preparação.....	91
2.4 Caracterização.....	94
2.4.1 Difração de raios X.....	94
2.4.2 Análise termogravimétrica.....	95
2.4.3 Microcalorimetria de combustão.....	96
2.4.4 Espectroscopia na região do infravermelho.....	99
2.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	99
2.4.6 Espectroscopia de raios X por dispersão de energia.....	100
2.4.7 Ressonância magnética nuclear.....	101
2.4.8 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.....	102
2.4.9 Espectroscopia Raman.....	103
2.4.10 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	104
2.4.11 Espectroscopia de absorção de raios X (borda K do Fe).....	105
2.4.11.1 Fundamentos de espectroscopia de absorção de raios X.....	106
2.4.11.2 Tratamento dos dados de XAS.....	110
2.4.11.3 Métodos quimiométricos.....	111
<b>CAPÍTULO 3. Propriedades e decomposição das argilas antes e após troca iônica.....</b>	<b>118</b>
3.1 Introdução ao capítulo 3.....	119
3.2 Aspectos estruturais das argilas modificadas com ferro.....	119

3.3 Análise quantitativa e qualitativa da concentração dos metais presentes nas argilas percussoras.....	122
3.4 Estabilidade térmica das argilas primitivas .....	128
3.5 Influência da temperatura (atmosfera de N <sub>2</sub> ) nas argilas primitivas: uma análise da ordem a médio alcance por difração de raios X .....	129
3.6 Análises espectroscópica na região do infravermelho das Fe-argilas sem e com funcionalizante.....	136
3.7 Caracterização estrutural da argila funcionalizada .....	138
3.8 Conclusões parciais .....	142
<b>CAPÍTULO 4. Caracterização e estabilidade térmica dos nanocompósitos PMMA-argilas e PMMA-Fe-argilas sob atmosfera de N<sub>2</sub> e ar sintético .....</b>	<b>144</b>
4.1 Introdução ao capítulo 4 .....	145
4.2 Caracterização por espectroscopia Raman .....	145
4.3 Caracterização por espectroscopia na região do infravermelho .....	147
4.4 Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura .....	149
4.5 Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de transmissão.....	151
4.6 Estabilidade térmica dos nanocompósitos PMMA-Ripidolita e PMMA-Fe-Ripidolita sob atmosfera de N <sub>2</sub> .....	152
4.7 Estabilidade térmica dos nanocompósitos PMMA-Laponita, PMMA-Fe9%-Lap, PMMA-Fe14%-Lap, PMMA-G -Lap e PMMA- M-Lap sob atmosfera de N <sub>2</sub> .....	155
4.8 Estabilidade térmica dos nanocompósitos PMMA-Nontronita sob atmosfera de N <sub>2</sub> .....	160
4.9 Estabilidade térmica dos nanocompósitos PMMA-Ripidolita e PMMA-Fe-Ripidolita sob atmosfera de ar sintético. ....	161
4.10 Estabilidade térmica dos nanocompósitos PMMA-Laponita, PMMA-Fe9%-Lap, PMMA-Fe14%-Lap, PMMA-G-Lap e PMMA-M-Lap sob atmosfera de ar sintético .....	164
4.11 Estabilidade térmica dos nanocompósitos PMMA-Nontronita sob atmosfera de ar sintético.....	168
4.12 Propriedades de combustão .....	169
4.13 Conclusões parciais .....	171

<b>CAPÍTULO 5. Estudos por XAS das argilas primitivas.....</b>	<b>173</b>
5.1 Introdução ao capítulo 5 .....	174
5.2 Estudo da ordem local dos íons Fe nas argilas primitivas a temperatura ambiente .....	174
5.3 Evolução térmica da ordem local dos íons Fe na argila Fe-Ripidolita e nontronita.....	182
5.4 Evolução térmica da ordem local dos íons Fe nas argilas Fe4%-Lap, Fe9%-Laponita, Fe14%-Laponita .....	186
5.6 Evolução térmica da ordem local dos íons Fe nos óxidos de ferro goethita, maghemita e nas amostras M-Lap, G-Lap .....	188
<b>CAPÍTULO 6. Estudo por XAS/Raman/MS acoplado in situ durante a decomposição térmica dos nanocompósitos PMMA-argilas .....</b>	<b>195</b>
6.1 Introdução ao capítulo 6 .....	196
6.2 Nanocompósitos PMMA-Ripidolita e PMMA-Fe-Ripidolita .....	196
6.3 Nanocompósito PMMA-Nontronita .....	204
6.4 Nanocompósitos PMMA-Fe9%-Laponita e PMMA-Fe14%-Laponita.....	210
6.5 Nanocompósitos PMMA-M-Lap e PMMA-M.....	219
6.6 Nanocompósitos PMMA-G-Lap e PMMA-G .....	229
6.7 Elucidação dos mecanismos envolvidos na estabilidade térmica dos nanocompósitos ...	238
6.8 Conclusões parciais .....	242
<b>CAPÍTULO 7. Conclusões .....</b>	<b>244</b>
7.1 Conclusões Finais .....	245
7.2 Perspectivas futuras .....	249
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>251</b>
<b>APÊNDICE – Capítulo 3 .....</b>	<b>280</b>
<b>APÊNDICE – Capítulo 5 .....</b>	<b>281</b>
<b>APÊNDICE – Capítulo 6 .....</b>	<b>291</b>

## 1 INTRODUÇÃO GERAL

O uso massivo de materiais poliméricos no cotidiano é impulsionado por sua facilidade de processamento, relação custo-benefício, baixo peso, e numerosa aplicabilidade. No entanto, esses materiais à base de hidrocarbonetos também são conhecidos por sua inflamabilidade relativamente alta; mais frequentemente acompanhada pela produção de gases tóxicos durante a combustão, o que condiciona o seu uso. A inflamabilidade, isto é, a propensão de uma substância de se inflamar facilmente e queimar rapidamente com chama, é um indicador de risco de incêndio.<sup>1</sup>

Os plásticos (polímeros) são uma fração grande e crescente da carga de incêndio em residências, ambientes comerciais e transportes.<sup>1-4</sup> Um incêndio devastador na discoteca de Saint-Laurent-du-Pont na França em 31 de outubro de 1970 causou a morte de 146 pessoas. Mesmo considerando o bloqueio das saídas e a ineficiência de resgate de emergência, entre outros fatores, a causa predominante das mortes foi a presença de gás tóxico e fumaça gerada a partir dos plásticos presentes no teto, paredes e assentos.<sup>5</sup> Em outro incidente de incêndio, ocorrido em novembro de 2002, no navio Norwegian Minesweeper Orkla, o fogo foi iniciado pela falha do sistema de combate a incêndio; no entanto, o cloreto de polivinila (PVC), altamente inflamável, e o material plástico reforçado com vidro utilizados na construção da embarcação contribuíram para a disseminação do fogo e geração de gases tóxicos.<sup>6</sup> Os componentes plásticos de um contêiner para transporte a granel (IBC) contribuíram para outro incêndio em North Shield, Reino Unido em 2002. O incêndio teve origem em uma faísca, no entanto, o fogo se espalhou rapidamente devido a mistura de produtos químicos que facilitaram a fusão do IBC.<sup>7</sup> O incêndio, em 2013, que matou pelo menos 231 pessoas em uma casa noturna de Santa Maria (Boate Kiss), no interior do Rio Grande do Sul, Brasil, teve como principal causa o revestimento do teto em poliuretano (PU), que ao entrar em combustão libera o gás cianeto que é altamente tóxico.<sup>8</sup> Uma característica comum para todos os incidentes mencionados acima é que materiais poliméricos estavam presentes e contribuíram para a propagação do fogo e disseminação de gases tóxicos.

Uma das técnicas utilizadas para reduzir a inflamabilidade de materiais poliméricos é o uso de aditivos, denominados retardantes de chama que, devido a uma ação química ou física, reduzem o risco de incêndio.<sup>5,9</sup> Dependendo das aplicações finais, diferentes classes de retardantes de chama são usados, no entanto, cada classe está associada a certas desvantagens.<sup>10-13</sup> Por exemplo, retardantes halogenados, embora considerados os melhores,

são materiais tóxicos e podem ser um risco para a saúde humana e para o meio ambiente. Esses componentes bromados e clorados são bioacumulativos e estão associados a diversas doenças, que podem conduzir a morte.<sup>14</sup> Como consequência, os retardantes de chama halogenados comumente usados como bifenilos policlorados (PCB), éteres penta-/octa- /deca-bromodifenílicos (BDE) foram eliminados da Américas e da União Européia.<sup>12,15</sup> Como alternativa, retardantes de chamas a base de fósforo (fosfatos e fosfinatos) estão sendo usados, embora estudos toxicológicos recentes forneçam evidências desfavoráveis ao seu uso. Por exemplo, trifenil-fosfato (TPhP), dicresil-fosfato (DCP) e fosfato de tricresila (TCP) são considerados toxinas para organismos aquáticos.<sup>11</sup> Isso desencadeou pesquisas dedicadas ao desenvolvimento de um sistema eficiente e ecologicamente viável de aditivos retardantes de chamas. A temperatura de decomposição de determinado polímero pode ser aumentada pela adição de nanopartículas altamente dispersas, como nanopartículas de óxidos e argilas, colaborando assim na prevenção de incêndios.<sup>16-18</sup> Com isso, uma alternativa viável foi encontrada em novos materiais conhecidos como compósitos e nanocompósitos. Compósitos tradicionais (microcompósitos) contêm componentes com uma dimensão mínima em microescala, enquanto em nanocompósitos poliméricos, pelo menos um dos componentes deve ter dimensões em nanoescala, ou seja, 1-100 nm.

Os nanocompósitos receberam muito interesse nas últimas décadas devido a vantagens significativas sobre os microcompósitos.<sup>17</sup> A melhora nas propriedades dos nanocompósitos poliméricos, quando comparado aos compósito convencionais, é atribuída à elevada razão de aspecto (relação entre comprimento e a espessura da partícula) e a grande área superficial das nanocargas. Nanocompósitos poliméricos se beneficiam da sinergia entre as nanopartículas e as cadeias de polímeros.<sup>19</sup> Recentemente, Cheng *et. al.*<sup>20</sup> demonstraram que nanopartículas menores (1,8 nm) afetam as propriedades dos polímeros mais drasticamente do que as nanopartículas maiores (10–50 nm), nos casos em que as interações partícula-polímero são satisfatórias. Com a dispersão de cargas inorgânicas em escala nanométrica, há uma melhoria notável nas propriedades do material, incluindo transporte de massa, efeitos de barreira de difusão de calor, retardância de chama e resistência ao desgaste sem significativa elevação na densidade.<sup>16,17,19,21</sup> As estruturas e propriedades dos nanocompósitos podem ser significativamente influenciadas pela forma, propriedades interfaciais e grau de dispersão dos aditivos na matriz polimérica. O material, em escala nanométrica, mais investigado é a argila em camadas, incluindo principalmente silicatos em camadas, sendo que a montmorilonita (Mt) é o membro mais estudado desta família.<sup>22</sup>

Nanocompósitos polímero-argila (NCP), além de suas propriedades mecânicas e de barreira superiores,<sup>16</sup> exibem retardamento de fogo aprimorado com uma redução significativa nas taxas de liberação de calor (HRR) (até 70%) em até 30% de carga inorgânica.<sup>23,24</sup> Além disso, os NCP já são empregados no desenvolvimento comercial como em indústrias automotiva e aeroespacial; algumas aplicações dos NCP são listadas na Tabela 1.<sup>25</sup> O desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos está em ascensão, como mostrado em um relatório da BCC Research,<sup>19,26</sup> que prevê que o consumo de 2 bilhões de dólares em 2017 aumente para 7,3 bilhões em 2022, dos quais 60,2% são estimados para nanocompósitos polímero-argila. Os NCP trazem simultaneamente o incremento de muitas propriedades, sendo visto como uma alternativa potencial de retardantes de chama.

**Tabela 1.** Alguns nanocompósitos polímeros-argila/óxido comercializados.<sup>25</sup>

Polímero	Argila/óxido	Processo	Aplicação/propriedade	Referência
Poli(metacrilato de metila) - acrílico (PMMA)	Nanopartículas de TiO <sub>2</sub> , ZnO cobertas com silanos	Moldagem por injeção, sopro, extrusão e fundição de filme	Selante, adesivos com resistência de longo prazo a exposição de luz ultravioleta	<a href="http://www.kanekatexas.com/KanAce_AcryliC-Capping-Compound.html">http://www.kanekatexas.com/KanAce_AcryliC-Capping-Compound.html</a>
Poliuretano (PU)	Cloisites®(SouthernClay Products, BYK, Inc.)	Moldagem em folha	Carcaça e forro da Yamaha WaveRunners®	Yamaha Motor Corp. (NanoXcel®)
Álcool polivinílico	Vermiculita	Moldagem por injeção, sopro, extrusão e fundição de filme	Filmes de barreira de gás para embalagem de alimentos.	NanoPack Inc (nanoSEAL™)
Blendas de Polipropileno /poliestireno (PP/PS)	Montmorilonita (Nanofilms from Southern Clay Products Inc.)	Moldagem por injeção, sopro e extrusão	Pés aquecedor de ventilação para vários Volkswagen e Audi modelos	Putsch Kunststoffe GmbH (Elan XP)
Poliamida (Nylon 6/ Nylon MXD6 /Nylon 6,66/ Nylon 6,12)	Argilas organomodificadas (Montmorilonita esfoliada/ principalmente nanômeros série T da Nanocor Inc.)	Moldagem por injeção, sopro, extrusão e fundição de filme	Filmes de barreira de gás para embalagem de alimentos e bebidas; retardante de chama para peças automotivas.	Bayer AG (Durethan® KU 2-2601) RTP Company (RTP 299 X series) Toyota Nanocor (Nanomer® series E)

A importância de avaliar a estabilidade térmica de nanocompósitos polímero-argila está conectada não apenas à segurança pessoal, mas também à segurança de processos industriais. Polímeros altamente inflamáveis como cloreto de polivinila, poliestireno e poli(metacrilato de metila) são usados para construir edifícios, para tubos e acessórios, isolamento, vidro de janelas

e portas, cuja queima em caso de incêndio produz calor, fumaça e gases nocivos. Indústrias petroquímicas destinaram 4,5 bilhões de dólares em danos materiais resultantes de incêndios entre 1970 e 1999.<sup>27</sup> Embora os polímeros usados nas unidades de processo não sejam os únicos responsáveis, estes podem ter contribuído para a propagação da chama. Aspectos da segurança do processo de diversos produtos petroquímicos e de outras indústrias dependem da aplicação de material retardador de chama como um meio de proteção passiva contra incêndio.

O desenvolvimento de nanocompósitos polímero-argila e a compreensão dos fenômenos que ocorrem durante a estabilidade térmica de polímeros, requerem estreita colaboração entre várias técnicas de análise físico-química. Vários mecanismos foram invocados para explicar a melhor estabilidade térmica de nanocompósitos polímero-argila. Uma justificativa seria a alta razão de aspecto das argilas que pode contribuir para os efeitos de barreira de difusão e transferência de calor, impedindo também a entrada de oxigênio e o escape de componentes voláteis.<sup>27</sup> Além disso, o nanoconfinamento criado pelas camadas de argila pode induzir a recombinação radicalar e, conseqüentemente, atrasar a despolimerização.<sup>28</sup> A presença de metais de transição, como Fe, Cu, Zn, Ti, nas argilas pode aumentar a estabilidade térmica de polímeros,<sup>18,28-31</sup> e várias interpretações podem ser encontradas para o papel desempenhado por esses metais. A presença de ferro em argilas favorece o chamado mecanismo de sequestro de radicais, como proposto por Wilkie *et al.*<sup>32</sup>, mas há uma falta de consenso na literatura sobre qual mecanismo é predominante quando considera-se também o mecanismo de barreira de difusão pelas lamelas da argila, barreira de difusão pela camada de carvão, recombinação de radicais e diluente gasoso. Além disso, o mecanismo envolvido na presença de óxidos de ferro e destes combinados com argilas sobre o PMMA não é bem conhecido, conforme mostram os resultados da literatura.<sup>18,33</sup>

Neste trabalho propõe-se a preparação de nanocompósitos, tendo como matriz polimérica o PMMA com diferentes argilas contendo ferro e óxido de ferro em sua estrutura, a fim de obter melhores propriedades de térmicas. Os estudos aqui apresentados buscam desvendar as contribuições dos diferentes efeitos sugeridos para explicar a melhor estabilidade térmica de nanocompósitos PMMA-argila contendo ferro, de forma a otimizar medidas, processos que podem ser feitos para controle da estabilidade térmica, diminuindo risco de incêndios. Portanto, serão testadas nanopartículas, nomeadamente argilas catiônicas contendo o metal de transição ferro, como possível alternativa ao uso dos retardantes de chama tradicionais. Os estudos aqui apresentados permitirão compreender a informação molecular que

envolve as mudanças estruturais e os processos de decomposição e oxidação ocorridos durante a exposição de determinado nanocompósito polímero-argila a mudanças de temperatura.



## **CAPÍTULO 7.**

### **Conclusões**

## 7.1 Conclusões Finais

O método de troca iônica empregado permitiu a obtenção das argilas contendo  $\text{Fe}^{3+}$ , mais precisamente, um ambiente rico em íons cloreto levou a formação de dímeros de akaganeita na estrutura da argila e os óxidos de ferro entre as lamelas. A obtenção dos nanocompósitos via método *grafting* se mostrou promissor na compatibilização das fases através do estabelecimento de uma ligação covalente entre polímero e argila. Todos os nanocompósito apresentaram eficiência na polimerização *in situ*.

A combinação de análises térmicas, absorção e difração de raios X juntamente com análise multivariada de dados permitiu correlacionar as sucessivas transformações térmicas (em curto e longo alcance) dos óxidos de ferros e das Fe-argilas antes e após adição de PMMA, levando ao esclarecimento do mecanismo de decomposição e estabilização da matriz polimérica.

A estabilização do PMMA com adição de argilas não envolve um único mecanismo. O que ocorre de fato é a cooperação de vários efeitos: a formação de uma barreira de difusão ocasionada pela estrutura lamelar da fase inorgânica que retarda a evolução de gases, notadamente fontes de propagação de chamas geradas durante a combustão; o efeito de formação de carvão demonstrado pelos espectros Raman reforça os efeitos de barreira além de dificultar a transmissão do calor na matriz polimérica; e o sequestro de radicais, através da redução dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  e provavelmente efeito do diluente gasoso. Isso significa que as argilas Nontronita, Fe-Ripidolita, Fe-Laponitas e óxidos-Laponita podem aumentar a temperatura de decomposição sem alterar o mecanismo de degradação do PMMA, nesse caso elas são agentes inertes, ou o mecanismo pode ser modificado, sendo assim classificadas como partículas reativas.

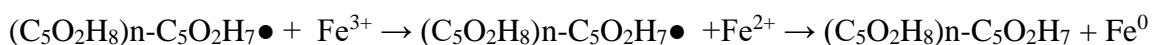
As análises térmicas dos nanocompósitos PMMA-argilas mostraram que a barreira de difusão é um dos mecanismos mais importantes na estabilização térmica do polímero. Os nanocompósitos estudados conferiram maior estabilidade em atmosfera de ar sintético. As argilas estimularam a formação de carvão durante a degradação do polímero em ambas as atmosferas estudadas, essas espécies reforçariam os efeitos de barreira além de dificultar a transmissão do calor na matriz polimérica.

Uma análise sistemática foi realizada para presença ou não de ferro na estrutura e a forma como este se encontrava na estrutura para entender o efeito destas diferentes variáveis nas propriedades de decomposição e combustão de nanocompósitos. Por isso, abordou-se a

questão importante de retardância a chama, relacionada as propriedades de combustão de nanocompósitos de PMMA-argila, PMMA-Fe-argila, PMMA-óxido de ferro e PMMA-óxido de ferro-argila. O material com melhor potencial de retardância a chama foi gerado (PMMA-G-Lap) ao associar os diferentes mecanismos de estabilização com diferentes estágios da decomposição e o desempenho frente a combustão; menor pico da taxa de liberação de calor. O possível material retardante de chama também incorporou o impacto do sinergismo proporcionado pela combinação de duas cargas inorgânicas e a localização da fase de ferro na estrutura.

É estabelecido que a presença do ferro na composição da argila, assim como a forma com que ele é adicionado são igualmente importantes, pois governam os tipos de mecanismos de estabilização presentes como a intensidade com que estes aumentam a temperatura de decomposição do PMMA. Sendo que, polaridade do polímero, comportamento de carbonização, composição da argila, superfície da argila, funcionalização da argila são alguns parâmetros a serem considerados antes de extrapolar estudos de inflamabilidade.

As medidas de absorção de raios X *in situ* durante a reação de decomposição confirmaram que os íons  $Fe^{3+}$  sofrem redução a  $Fe^{2+}$  e  $Fe^0$ ; quando as argilas estão dispersas no PMMA essa redução permanece até o final da reação sob atmosfera de  $N_2$ , e é responsável pelo aumento da estabilidade térmica do PMMA. Os íons  $Fe^{3+}$ , ao abstrair o elétron desemparelhado do radical, param a reação de despolimerização, retardando a degradação do polímero, conforme proposto abaixo:



Os estudos dos nanocompósitos PMMA Fe-argilas mostrou que além de conhecer como o ferro se localiza na estrutura é importante conhecer as transformações de fase em função da temperatura que se seguem no nanocompósito. Uma vez que a temperatura de degradação do PMMA foi dependente da incorporação de ferro, e das mudanças sobre a fase de ferro incorporada. O acompanhamento da evolução da ordem local dos íons  $Fe^{3+}$  em função da temperatura, revelou uma série de transformações químicas sob a akaganeita, maghemita ou goethita. Por exemplo, a fase  $FeOOH$  parte de um ambiente de hidróxido de  $Fe^{3+}$  em estrutura octaédrica e são convertidos em função do tratamento térmico em magnetita, óxido de estrutura em espinélio invertido contendo  $Fe^{2+}$ , seguindo em  $550^\circ C$  para fase  $FeO$ . Sendo que, essa sequência de transformações só ocorre quando a fase de G-Lap esta dispersa no PMMA.

Essa contribuição sinérgica de mecanismos envolvendo a redução dos íons ferro induzida pela eliminação de radicais do PMMA e pela estabilização por barreira oriunda da

estrutura lamelar foi evidenciada pela comparação da curva termogravimétrica com a evolução da posição da borda K crescente do ferro. A superposição das curvas caracteriza o efeito de barreira e a não superposição o efeito de *radical trapping* combinado aos resultados obtidos por análise multivariada.

A originalidade deste trabalho foi estabelecida pelo aumento do grau de complexibilidade dos materiais PMMA-argila, decorrentes da inserção de ferro em estruturas argilosas de diferentes origens, no intuito de melhor compreender o papel das Fe-argilas na estabilidade térmica dos nanocompósitos. O entendimento aprofundado das transformações dos óxidos de ferro presentes nas estruturas das argilas foi baseado em técnicas avançadas de resolução temporal combinadas com análise de dados multivariada; esta análise permitiu o estudo da especiação de fases obtidas durante a decomposição *in situ* dos nanocompósitos.

A localização na estrutura e o ambiente químico do átomo de ferro tem um papel determinante sobre estado de oxidação atingido durante a queima do material e sobre o resíduo obtido. A maior redutibilidade dos óxidos de ferro foi obtida na presença da argila. A alta entropia e maior contato do ferro com a cadeia polimérica levando a uma maior estabilidade dos nanocompósitos por combinação dos mecanismo de *radical trapping* e barreira de difusão foi alcançado para os nanocompósitos contendo polímero, óxido de ferro e argila.

A formação de estruturas carbonáceas durante a degradação térmica depende da natureza da argila e ocorre para todos os nanocompósitos. A presença de carvão de ferro foi observada apenas para os nanocompósitos submetidos à reação de troca iônica. Uma proporção maior de cementita foi observada para o nanocompósito PMMA-Fe14%-Lap. Nesse contexto, os resultados apresentados são inovadores, pois a produção de cementita a partir de nanocompósitos ricos em ferro foi mostrada pela primeira vez. Este é um material de grande interesse na indústria metalúrgica como um processo alternativo de produção de ferro, pois a obtenção de da FeO em temperaturas inferiores a 670 °C é considerável nesse seguimento industrial. De forma geral, esse resultado mostra que argilas podem ser usadas como precursores na obtenção de nanopartículas metálicas. Mais que isso, estruturas lamelares permitem evolução de fases de ferro em baixas temperaturas e possuem potencial de estabilização de fases metaestáveis.

Os métodos quimiométricos utilizados neste trabalho permitiram extrair perfis de concentração de espécies de ferro envolvidas durante a decomposição dos nanocompósitos. Inicialmente, a argila e os dímeros de ferro perdem moléculas de água que hidratam a estrutura. Esse processo leva uma sutil mudança na forma da borda de absorção do ferro que reduz sua

amplitude. Para os nanocompósitos contendo maghemita observa-se a ocorrência de uma transformação topotática para fase intermediária de magnetita, que apresenta  $Fe^{2+}$  em ambiente químico tetraédrico, na medida que o aquecimento prossegue, ou seja, o ferro começa a ser reduzido a  $Fe^{2+}$  em função dos radicais advindos da decomposição do polímero. Esse fenômeno ocorre com e sem a presença da argila, porém na presença da argila laponita ocorre uma transformação adicional de  $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ . Essa transformação se inicia por volta de  $350^\circ C$ - $400^\circ C$  em um ambiente onde a despolimerização randômica do PMMA já se iniciou. É importante salientar que as transformações envolvidas na reação de decomposição não reduzem os efeitos de barreira de difusão das lamelas de argila. Desta forma, os íons  $Fe^{3+}$  inseridos preservam os efeitos de barreira e sequestram os radicais já formados resultando na diminuição da taxa de despolimerização. Para as amostras Fe-argilas o ferro se mantém no estado de oxidação +2 e 0 através das espécies  $Fe_3O_4$  e  $Fe_3C$ , respectivamente, após o resfriamento. Portanto, as temperaturas nas quais espécies intermediárias ou óxidos, foram detectadas, dependeram tanto da localização do óxido de ferro na estrutura da argila, como do grau de dispersão da parte inorgânica no PMMA, indicando mais uma vez, que as lamelas reagem com o polímero em decomposição.

Quanto à análise sobre a estabilidade térmica gerada no PMMA em relação à porcentagem de ferro presente na estrutura, uma primeira comparação deve ser feita entre a argila Fe-Rip e Fe-Lap que possuem aproximadamente 9% de ferro na estrutura e agregam estabilidades distintas ao PMMA. Portanto, nesse caso o fator predominante na estabilidade do polímero seria o tipo de argila, de estrutura lamelar presente que vai atuar como barreira física. A argila ripidolita apresenta uma camada extra, tipo brucita, entre as galerias compostas por tetraedros de silício e octaedros de alumina que confere um obstáculo extra ao transporte de gases.

Ao se comparar os nanocompósitos derivados das Fe-Lap na qual foi adicionado diferentes quantidades de ferro, não se observa incremento significativo na estabilidade, concluindo que o adicional de estabilidade proporcionado pelo ferro é mais qualitativo que quantitativo. A quantidade interfere no menor estado de agregação das partículas e melhor compatibilidade entre a fase orgânica e inorgânica, que assim, eleva o grau de estabilidade do PMMA. Portanto, a quantidade de ferro influenciou apenas na maior quantidade de carvão de ferro obtido como resíduo.

Comparando as Fe-argilas com a argila nontronita que concentra uma menor quantidade de ferro (5,2% em massa de Fe) na camada octaédrica, a estabilidade térmica está relacionada

à quantidade de ferro e também a sua posição na estrutura da argila, porque é muito mais fácil para os íons  $\text{Fe}^{3+}$  fora das folhas da argila se movimentarem até as cadeias poliméricas e atacarem um radical, do que para um átomo de ferro que compõe a folha de octaedros da argila. Assim a formação de carvão de ferro nos nanocompósitos PMMA-Non foi abordado pensando em um mecanismo no qual os íons ferro saem da estrutura da argila.

Conclui-se que as argilas exploradas nesse estudo estabilizam o PMMA através de uma combinação de mecanismos, inertes e reativos, recebendo destaque para as argilas modificadas com íons ferro. Para que uma argila seja um bom aditivo estabilizante ou mesmo retardante de chama é preciso que, esta mantenha as propriedades de barreira de difusão, estimule a formação de carvão, atue como diluente gasoso e promova a estabilização ou extinção dos radicais formados durante o aquecimento. A propriedade de sinergia seja na compatibilização das fases inorgânica e orgânica, na atuação dos mecanismos ou mesmo na combinação de cargas inorgânicas é mandatória para modular um sistema com alta resistência térmica.

estabilização. Portanto, a avaliação do efeito de diferentes íons metálicos, seja originalmente presente ou adicionado, sobre a decomposição de nanocompósitos pode revelar informações valiosas sobre o incremento de estabilidade térmica e das propriedades de combustão.

Outra vertente interessante é a presença dos íons Fe ou mesmo outros íons, que podem interferir no processo de síntese ou reciclagem da matriz polimérica. A quantidade destes íons pode acelerar a síntese do polímero ou dispensar o uso do reagente iniciador da polimerização radicalar, facilitar a reciclagem ou mesmo acelerar a decomposição de plásticos descartados no meio ambiente.

## REFERÊNCIAS

1. LYON, R. E.; JANSSENS, M. L. Polymer flammability. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, p. 1–70, 2002.
2. BABRAUSKAS, V. *Plastics flammability handbook: Principles, regulations, testing, and approval*, 3rd Ed., Jürgen Troitzsch, (Ed.), Hanser Publishers, Munich/Hanser Gardner Publications, Inc., Cincinnati, 2004, Hardbound, sewn, 748 pp.
3. HARPER, C. A. *Handbook of building materials for fire protection*. (McGraw-Hill New York, 2004).
4. MACSKÁSY, H.; PALYI, G. *Plastics: their behaviour in fires*. (Elsevier, 2012).
5. AHMED, L.; ZHANG, B.; HATANAKA, L. C.; MANNAN, M. S. Application of polymer nanocomposites in the flame retardancy study. **Journal of loss prevention in the process industries**, v. 55, p. 381–391, 2018.
6. CREUS, G. J. Residual strength of composite pipes under fire. Part 1: Restfestigkeit von Verbundrohren unter Feuereinwirkung. Teil 1. **Materialwissenschaft und Werkstofftechnik**, v. 45, n. 5, 2014.
7. HSE. Fire performance of composite IBCs. 2007.
8. ATIYEH, B. Desastre na boate kiss, Brasil. **Revista Brasileira de Cirurgia Plástica**, v. 27, n. 4, p. 502, 2012.
9. ALAEE, M.; ARIAS, P.; SJÖDIN, A.; BERGMAN, Å. An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release. **Environment international**, v. 29, n. 6, p. 683–689, 2003.
10. LEVCHIK, S. Phosphorus-based FRs. **Non-Halogenated Flame Retardant Handbook**, p. 17–74, 2014.
11. VAN DER VEEN, I.; DE BOER, J. Phosphorus flame retardants: properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. **Chemosphere**, v. 88, n. 10, p. 1119–1153, 2012.
12. HENDRIKS, H. S.; WESTERINK, R. H. S. Neurotoxicity and risk assessment of brominated and alternative flame retardants. **Neurotoxicology and teratology**, v. 52, p. 248–269, 2015.
13. HORROCKS, A. R.; PRICE, D.; PRICE, D. *Fire retardant materials*. (Woodhead Publishing, 2001).



14. SCHECTER, A.; SZABO, D. T.; MILLER, J.; GENT, T. L.; MALIK-BASS, N.; PETERSEN, M.; PAEPKE, O.; COLACINO, J. A.; HYNAN, L. S.; HARRIS, T. R. Hexabromocyclododecane (HBCD) stereoisomers in US food from Dallas, Texas. **Environmental health perspectives**, v. 120, n. 9, p. 1260–1264, 2012.
15. LUNDER, S.; HOVANDER, L.; BERGMAN, Å. Polybrominated diphenyl ethers in serum from Californian mother–child pairs. **In Dioxin**, p. 2726–2730, 2009.
16. KOTAL, M.; BHOWMICK, A. K. Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges. **Progress in Polymer Science**, v. 51, p. 127–187, 2015.
17. WANG, L.; HE, X.; WILKIE, C. A. The utility of nanocomposites in fire retardancy. **Materials**, v. 3, n. 9, p. 4580–4606, 2010.
18. LAACHACHI, A.; COCHEZ, M.; FERRIOL, M.; LOPEZ-CUESTA, J. M.; LEROY, E. Influence of TiO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fillers on the thermal properties of poly(methyl methacrylate) (PMMA). **Materials Letters**, v. 59, n. 1, p. 36–39, 2005.
19. RAY, S. S.; OJIJO, V. *Processing of Polymer-based Nanocomposites*. (Springer, 2018).
20. CHENG, S.; XIE, S.-J.; CARRILLO, J.-M. Y.; CARROLL, B.; MARTIN, H.; CAO, P.-F.; DADMUN, M. D.; SUMPTER, B. G.; NOVIKOV, V. N.; SCHWEIZER, K. S. Big effect of small nanoparticles: a shift in paradigm for polymer nanocomposites. **ACS nano**, v. 11, n. 1, p. 752–759, 2017.
21. CHOUDALAKIS, G.; GOTSIS, A. D. Permeability of polymer/clay nanocomposites: a review. **European polymer journal**, v. 45, n. 4, p. 967–984, 2009.
22. BEE, S.-L.; ABDULLAH, M. A. A.; BEE, S.-T.; SIN, L. T.; RAHMAT, A. R. Polymer nanocomposites based on silylated-montmorillonite: A review. **Progress in Polymer Science**, v. 85, p. 57–82, 2018.
23. KILIARIS, P.; PAPASPYRIDES, C. D. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: an overview of flame retardancy. **Progress in polymer science**, v. 35, n. 7, p. 902–958, 2010.
24. GILMAN, J. W.; KASHIWAGI, T.; LICHTENHAN, J. D. Nanocomposites: a revolutionary new flame retardant approach. **Sampe Journal**, v. 33, p. 40–46, 1997.
25. SANCHEZ, C.; BELLEVILLE, P.; POPALL, M.; NICOLE, L. Applications of advanced hybrid organic–inorganic nanomaterials: from laboratory to market. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 2, p. 696–753, 2011.

26. BCC RESEARCH. *Nanocomposites, Nanoparticles, Nanoclays and Nanotubes: Global Markets to 2022*.
27. SAFETY, C. for C. P. (CCPS). *Guidelines for Fire Protection in Chemical, Petrochemical, and Hydrocarbon Processing Facilities*. (Wiley-American Institute of Chemical Engineers (AIChE), 2003).
28. CHEN, K.; WILKIE, C. A.; VYAZOVKIN, S. Nanoconfinement revealed in degradation and relaxation studies of two structurally different polystyrene– clay systems. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, n. 44, p. 12685–12692, 2007.
29. CAI, Y.; HUANG, F.; WEI, Q.; SONG, L.; HU, Y.; YE, Y.; XU, Y.; GAO, W. Structure, morphology, thermal stability and carbonization mechanism studies of electrospun PA6/Fe-OMT nanocomposite fibers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 12, p. 2180–2185, 2008.
30. CARVALHO, H. W. P.; SANTILLI, C. V.; BRIOIS, V.; PULCINELLI, S. H. Polymer-clay nanocomposites thermal stability: Experimental evidence of the radical trapping effect. **RSC Advances**, v. 3, n. 45, p. 22830–22833, 2013.
31. CARVALHO, H. W. P.; LEROUX, F.; BRIOIS, V.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Thermal stability of PMMA-LDH nanocomposites: decoupling the physical barrier, radical trapping, and charring contributions using XAS/WAXS/Raman time-resolved experiments. **RSC Advances**, v. 8, n. 60, p. 34670–34681, 2018.
32. ZHU, J.; UHL, F. M.; MORGAN, A. B.; WILKIE, C. A. Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 12, p. 4649–4654, 2001.
33. PETERSON, J. D.; VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C. A. Kinetic study of stabilizing effect of oxygen on thermal degradation of poly (methyl methacrylate). **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 38, p. 8087–8092, 1999.
34. LAOUTID, F.; BONNAUD, L.; ALEXANDRE, M.; LOPEZ-CUESTA, J.-M.; DUBOIS, P. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. **Materials science and engineering: R: Reports**, v. 63, n. 3, p. 100–125, 2009.
35. IRVINE, D. J.; MCCLUSKEY, J. A.; ROBINSON, I. M. Fire hazards and some common polymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 67, n. 3, p. 383–396, 2000.

36. MORLEY, J. C.; GROSSMAN, R. F. Flame retardants and smoke suppressants. **Handbook of Vinyl Formulating**, p. 403–414, 2008.
37. KARTER, M. J. Fire loss in the United States during 2010: National Fire Protection Association Quincy. 2011.
38. MORGAN, A. B.; GILMAN, J. W. An overview of flame retardancy of polymeric materials: application, technology, and future directions. **Fire and Materials**, v. 37, n. 4, p. 259–279, 2013.
39. ANDREW MCWILLIAMS. *Flame Retardant Chemicals: Technologies and Global Markets*. 2018.
40. PIERONI, M. C.; LEONEL, J.; FILLMANN, G. Retardantes de chama bromados: Uma revisão. **Química Nova**, v. 40, n. 3, p. 317–326, 2017.
41. XIONG, P.; YAN, X.; ZHU, Q.; QU, G.; SHI, J.; LIAO, C.; JIANG, G. A Review of Environmental Occurrence, Fate, and Toxicity of Novel Brominated Flame Retardants. **Environmental Science & Technology**, v. 53, n. 23, p. 13551–13569, 2019.
42. ALLEN, J. G.; STAPLETON, H. M.; VALLARINO, J.; MCNEELY, E.; MCCLEAN, M. D.; HARRAD, S. J.; RAUERT, C. B.; SPENGLER, J. D. Exposure to flame retardant chemicals on commercial airplanes. **Environmental Health**, v. 12, n. 1, p. 17, 2013.
43. HE, C.; WANG, X.; THAI, P.; BADUEL, C.; GALLEN, C.; BANKS, A.; BAINTON, P.; ENGLISH, K.; MUELLER, J. F. Organophosphate and brominated flame retardants in Australian indoor environments: Levels, sources, and preliminary assessment of human exposure. **Environmental Pollution**, v. 235, p. 670–679, 2018.
44. ZENG, W. R.; LI, S. F.; CHOW, W. K. Review on chemical reactions of burning poly (methyl methacrylate) PMMA. **Journal of Fire Sciences**, v. 20, n. 5, p. 401–433, 2002.
45. AHMED, L.; ZHANG, B.; HATANAKA, L. C.; MANNAN, M. S. Application of polymer nanocomposites in the flame retardancy study. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 55, n. May, p. 381–391, 2018.
46. LOUGHBROUGH, R. Flame retardants, legislation fire market. **Industrial Minerals**, v. 1991, p. 35–43, 1991.
47. MOURITZ, A. P.; GIBSON, A. G. *Fire properties of polymer composite materials*. Springer Science & Business Media, v. 143, 2007.

48. GALLO, J. B. Aspectos do comportamento de polímeros em condições de incêndio. **Polímeros**, v. 8, n. 1, p. 23–38, 1998.
49. LAOUTID, F.; BONNAUD, L.; ALEXANDRE, M.; LOPEZ-CUESTA, J. M.; DUBOIS, P. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 63, n. 3, p. 100–125, 2009.
50. LEVCHIK, S. V. Introduction to flame retardancy and polymer flammability. **Flame retardant polymer nanocomposites**, v. 1, 2007.
51. A. WITKOWSKI, A.A. STEC, T. R. H. *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*. Springer-Verlag, 2016.
52. BOURBIGOT, S., LE BRAS, M., TROITZSCH, J. *Introduction*. In: *TROITZSCH, J. Plastics flammability handbook. Principles, regulations, testing, and approval. Regulations, Testing, and Approval*, 2004.
53. GIRI, R.; NAYAK, L.; RAHAMAN, M. Flame and fire retardancy of polymer-based composites. **Materials Research Innovations**, p. 1–29, 2020.
54. LEWIN, M. Synergism and catalysis in flame retardancy of polymers. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 12, n. 3-4, p. 215–222, 2001.
55. CINAUSERO, N.; AZEMA, N.; LOPEZ-CUESTA, J.-M.; COCHEZ, M.; FERRIOL, M. Synergistic effect between hydrophobic oxide nanoparticles and ammonium polyphosphate on fire properties of poly (methyl methacrylate) and polystyrene. **Polymer degradation and stability**, v. 96, n. 8, p. 1445–1454, 2011.
56. MORGAN, A. B.; WILKIE, C. A. *Flame retardant polymer nanocomposites*. (John Wiley & Sons, 2007).
57. HATANAKA, L. C.; AHMED, L.; SACHDEVA, S.; WANG, Q.; CHENG, Z.; MANNAN, M. S. Thermal degradation and flammability of nanocomposites composed of silica cross-linked to poly (methyl methacrylate). **Plastics, Rubber and Composites**, v. 45, n. 9, p. 375–381, 2016.
58. DASARI, A.; YU, Z.-Z.; CAI, G.-P.; MAI, Y.-W. Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 9, p. 1357–1387, 2013.
59. THOSTENSON, E. T.; LI, C.; CHOU, T.-W. Nanocomposites in context. **Composites science and technology**, v. 65, n. 3–4, p. 491–516, 2005.

60. GIORDANO, G.; INMAN, H. Thinking Small Pays Big: Polymer nanocomposites are becoming increasingly popular as new developments take hold of the market. **Plastics Engineering**, v. 66, n. 1, p. 6–10, 2010.
61. RAMASUBRAMANIAN, H. Nanocomposites: fast track to commercialisation. **Plastics Engineering**, v. 63, n. 11, p. 50–54, 2007.
62. INNES, J. *Plastic flame retardants: technology and current developments*. v. 168, iSmithers Rapra Publishing, 2003.
63. KOJIMA, Y.; USUKI, A.; KAWASUMI, M.; OKADA, A.; FUKUSHIMA, Y.; KURAUCHI, T.; KAMIGAITO, O. Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. **Journal of Materials Research**, v. 8, n. 5, p. 1185–1189, 1993.
64. HUSSAIN, F.; HOJJATI, M.; OKAMOTO, M.; GORGA, R. E. Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview. **Journal of composite materials**, v. 40, n. 17, p. 1511–1575, 2006.
65. OU, Y.; YANG, F.; YU, Z. A new conception on the toughness of nylon 6/silica nanocomposite prepared via in situ polymerization. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 36, n. 5, p. 789–795, 1998.
66. GIANNELIS, E. P. Polymer-layered silicate nanocomposites: Synthesis, properties and applications. **Applied organometallic chemistry**, v. 12, n. 10-11, p. 675–680, 1998.
67. XU, R.; MANIAS, E.; SNYDER, A. J.; RUNT, J. New biomedical poly (urethane urea)- layered silicate nanocomposites. **Macromolecules**, v. 34, n. 2, p. 337–339, 2001.
68. BHARADWAJ, R. K. Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites. **Macromolecules**, v. 34, n. 26, p. 9189–9192, 2001.
69. RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in polymer science**, v. 28, n. 11, p. 1539–1641, 2003.
70. GILMAN, J. W. Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. **Applied clay science**, v. 15, n. 1–2, p. 31–49, 1999.
71. PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: nanocomposites. **Polymer**, v. 49, n. 15, p. 3187–3204, 2008.
72. SINHA RAY, S.; YAMADA, K.; OKAMOTO, M.; UEDA, K. Polylactide-layered silicate nanocomposite: a novel biodegradable material. **Nano Letters**, v. 2, n. 10, p. 1093–1096, 2002.

73. LAN, T.; KAVIRATNA, P. D.; PINNAVAIA, T. J. On the nature of polyimide-clay hybrid composites. **Chemistry of Materials**, v. 6, n. 5, p. 573–575, 1994.
74. CASERI, W. Nanocomposites of polymers and inorganic particles. *Hybrid Materials* p. 49–86, 2007.
75. KUMAR, A. P.; DEPAN, D.; TOMER, N. S.; SINGH, R. P. Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization-trends and future perspectives. **Progress in polymer science**, v. 34, n. 6, p. 479–515, 2009.
76. CHIU, C.-W.; LIN, J.-J. Self-assembly behavior of polymer-assisted clays. **Progress in Polymer Science**, v. 37, n. 3, p. 406–444, 2012.
77. MÜLLER, K.; BUGNICOURT, E.; LATORRE, M.; JORDA, M.; ECHEGOYEN SANZ, Y.; LAGARON, J. M.; MIESBAUER, O.; BIANCHIN, A.; HANKIN, S.; BÖLZ, U. Review on the processing and properties of polymer nanocomposites and nano coatings and their applications in the packaging, automotive and solar energy fields. **Nanomaterials**, v. 7, n. 4, p. 74, 2017.
78. ZENG, Q. H.; YU, A. B.; LU, G. Q.; PAUL, D. R. Clay-based polymer nanocomposites: research and commercial development. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 5, n. 10, p. 1574–1592, 2005.
79. PEPONI, L.; PUGLIA, D.; TORRE, L.; VALENTINI, L.; KENNY, J. M. Processing of nanostructured polymers and advanced polymeric based nanocomposites. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 85, p. 1–46, 2014.
80. VALAPA, R. B.; LOGANATHAN, S.; PUGAZHENTHI, G.; THOMAS, S.; VARGHESE, T. O. An overview of polymer–clay nanocomposites. **Clay-Polymer Nanocomposites**, p. 29–81, 2017.
81. FISCHER, H. Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 23, n. 6–8, p. 763–772, 2003.
82. ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials science and engineering: R: Reports**, v. 28, n. 1–2, p. 1–63, 2000.
83. PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, v. 49, n. 15, p. 3187–3204, 2008.
84. BEE, S. L.; ABDULLAH, M. A. A.; BEE, S. T.; SIN, L. T.; RAHMAT, A. R. Polymer nanocomposites based on silylated-montmorillonite: A review. **Progress in Polymer Science**, v. 85, p. 57–82, 2018.

85. MANSOORI, Y.; ATGHIA, S. V.; SANAEI, S. S.; ZAMANLOO, M. R.; IMANZADEH, G. PMMA-clay nanocomposite materials: Free-radically grafting of PMMA onto organophilic montmorillonite (20A). **Macromolecular research**, v. 18, n. 12, p. 1174–1181, 2010.
86. ASGARI, M.; ABOUELMAGD, A.; SUNDARARAJ, U. Silane functionalization of sodium montmorillonite nanoclay and its effect on rheological and mechanical properties of HDPE/clay nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 146, p. 439–448, 2017.
87. REDDY, B. *Advances in diverse industrial applications of nanocomposites*. (BoD–Books on Demand, 2011).
88. BISCHOFF, E.; SANTOS, K. S. dos; LIBERMAN, S. A.; MAULER, R. S. Estudo da dispersão de argilas organofílicas em nanocompósitos de prolipropileno obtidos pelo método em solução com auxílio de ultrassom. **Polímeros**, v. 23, n. 6, p. 832–838, 2013.
89. HU, G.-H.; HOPPE, S.; FENG, L.-F.; FONTEIX, C. Nano-scale phenomena and applications in polymer processing. **Chemical engineering science**, v. 62, n. 13, p. 3528–3537, 2007.
90. THOMAS, S.; ZAIKOV, G. E. *Polymer nanocomposite research advances*. (Nova Publishers, 2008).
91. ZHOU, C. H.; KEELING, J. Fundamental and applied research on clay minerals: from climate and environment to nanotechnology. **Applied Clay Science**, v. 74, p. 3–9, 2013.
92. BRIGATTI, M. F.; GALAN, E.; THENG, B. K. G. Structure and mineralogy of clay minerals. in *Developments in clay science* v. 5, p. 21–81, (Elsevier, 2013).
93. KE, Y. C.; STROEVE, P. *Polymer-layered silicate and silica nanocomposites*. (Elsevier, 2005).
94. GRIM, R. E. *Clay mineralogy*. (McGraw-Hill, 1968).
95. BROWN, G. *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. v. 5, (The Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 1982).
96. BRIGATTI, M. F.; GALAN, E.; THENG, B. K. G. Chapter 2 Structures and Mineralogy of Clay Minerals. in *Handbook of Clay Science* (eds. Bergaya, F., Theng, B. K. G. & Lagaly, G. B. T.-D. in C. S.) v. 1, p. 19–86, (Elsevier, 2006).

97. GUL, S.; KAUSAR, A.; MUHAMMAD, B.; JABEEN, S. Research progress on properties and applications of polymer/clay nanocomposite. **Polymer - Plastics Technology and Engineering**, v. 55, n. 7, p. 684–703, 2016.
98. UDDIN, F. Clays, nanoclays, and montmorillonite minerals. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 39, n. 12, p. 2804–2814, 2008.
99. UDDIN, F. *Montmorillonite: An introduction to properties and utilization*. (IntechOpen London, 2018).
100. TJONG, S. C. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 53, n. 3–4, p. 73–197, 2006.
101. GUGGENHEIM, S.; ADAMS, J. M.; BAIN, D. C.; BERGAYA, F.; BRIGATTI, M. F.; DRITS, V. A.; FORMOSO, M. L. L.; GALÁN, E.; KOGURE, T.; STANJEK, H. Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006. **Clays and Clay minerals**, v. 54, n. 6, p. 761–772, 2006.
102. PANJAITAN, N.; SINURAYA, A. Cation Exchanges on Stabilized Soft Clay Using Electrokinetic Process. **IOSRJEN**, v. 05, p. 2250–3021, 2015.
103. BAILEY, S. W.; BRINDLEY, G. W.; JOHNS, W. D.; MARTIN, R. T.; ROSS, M. Summary of national and international recommendations on clay mineral nomenclature. **Clays and clay minerals**, v. 19, n. 2, p. 129–132, 1971.
104. AL-ANI, T.; SARAPÄÄ, O. Clay and clay mineralogy. **Physical-chemical properties and industrial uses**, 2008.
105. ODOM, I. E. Smectite clay Minerals: Properties and Uses. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences**, v. 311, n. 1517, p. 391–409, 1984.
106. BERGAYA, F.; LAGALY, G. *Handbook of clay science*. v. 5, (Newnes, 2013).
107. BERGAYA, F.; LAGALY, G. Chapter 1 General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science. in *Handbook of Clay Science* (eds. Bergaya, F., Theng, B. K. G. & Lagaly, G. B. T.-D. in C. S.) v. 1, p. 1–18, (Elsevier, 2006).
108. COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. de S.; SANTOS, H. de S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 146–152, 2007.
109. CUMMINS, H. Z. Liquid, glass, gel: The phases of colloidal Laponite. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 353, n. 41–43, p. 3891–3905, 2007.



110. RUZICKA, B.; ZACCARELLI, E. A fresh look at the Laponite phase diagram. **Soft Matter**, v. 7, n. 4, p. 1268–1286, 2011.
111. WHEELER, P. A.; WANG, J.; MATHIAS, L. J. Poly (methyl methacrylate)/laponite nanocomposites: Exploring covalent and ionic clay modifications. **Chemistry of materials**, v. 18, n. 17, p. 3937–3945, 2006.
112. LABANDA, J.; SABATÉ, J.; LLORENS, J. Rheology changes of Laponite aqueous dispersions due to the addition of sodium polyacrylates of different molecular weights. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 301, n. 1–3, p. 8–15, 2007.
113. NEGRETE; LETOFFE, J.-M.; PUTAUX, J.-L.; DAVID, L.; BOURGEAT-LAMI, E. Aqueous Dispersions of Silane-Functionalized Laponite Clay Platelets. A First Step toward the Elaboration of Water-Based Polymer/Clay Nanocomposites. **Langmuir**, v. 20, n. 5, p. 1564–1571, 2004.
114. BYK ADDITIVES & INSTRUMENTS. Laponite : performance additives. **LAPONITE Performance Additives**, p. 22, 2014.
115. GATES, W. P.; SLADE, P. G.; MANCEAU, A.; LANSON, B. Site occupancies by iron in nontronites. **Clays and Clay Minerals**, v. 50, n. 2, p. 223–239, 2002.
116. Chapter 5 Smectite. in *The Chemistry of Clay Minerals* (eds. Weaver, C. E. & Pollard, L. D. B. T.-D. in S.) v. 15, p. 55–86, (Elsevier, 1973).
117. MANCEAU, A.; CHATEIGNER, D.; GATES, W. P. Polarized EXAFS, distance-valence least-squares modeling (DVLS), and quantitative texture analysis approaches to the structural refinement of Garfield nontronite. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 25, n. 5, p. 347–365, 1998.
118. GOODMAN, B. A.; RUSSELL, J. D.; FRASER, A. R.; WOODHAMS, F. W. D. A Mössbauer and i.r. spectroscopic study of the structure of nontronite. **Clays and Clay Minerals**, v. 24, n. 2, p. 53–59, 1976.
119. EGGLETON, R. A. Nontronite: chemistry and X-ray diffraction. **Clay Minerals**, v. 12, n. 3, p. 181–194, 1977.
120. Chapter 6 Chlorite. in *The Chemistry of Clay Minerals* (eds. Weaver, C. E. & Pollard, L. D. B. T.-D. in S.) v. 15, p. 87–98, (Elsevier, 1973).
121. BALLETT, O.; COEY, J. M. D.; BURKE, K. J. Magnetic properties of sheet silicates; 2: 1: 1 layer minerals. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 12, n. 6, p. 370–378, 1985.

122. YANG, M.; HAN, L.; XU, Y.; KE, H.; ZHOU, N.; DONG, H.; LIU, S.; QIAO, G. Near Infrared Spectroscopic Study of Trioctahedral Chlorites and Its Remote Sensing Application. **Open Geosciences**, v. 11, n. 1, p. 815–828, 2019.
123. RULE, A. C.; BAILEY, S. W. Refinement of the crystal structure of a monoclinic ferroan clinocllore. **Clays and Clay Minerals**, v. 35, n. 2, p. 129–138, 1987.
124. JEANS, C. V. MOORE, D. M.; REYNOLDS, R. C., Jr. 1997. X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, 2nd ed. 378 pp.
125. BERGAYA, F. . L. G. *Handbook of Clay Science*. (Elsevier Science and Technology, 2006).
126. BRINDLEY, G. W. CLAYS, CLAY MINERALS Clays, clay minerals BT - Mineralogy. in p. 69–80, (Springer US, 1981).
127. HE, H.; MA, L.; ZHU, J.; FROST, R. L.; THENG, B. K. G.; BERGAYA, F. Synthesis of organoclays: A critical review and some unresolved issues. **Applied Clay Science**, v. 100, p. 22–28, 2014.
128. VAN OLPHEN, H. An introduction to clay colloid chemistry. **Soil Science**, v. 97, n. 4, p. 290, 1964.
129. GÜVEN, N. Molecular Aspects of Clay-Water Interactions. *Clay-Water Interface and its Rheological Implications* v. 4, p. 0, 1992.
130. CHATTERJEE, A.; IWASAKI, T.; EBINA, T.; MIYAMOTO, A. A DFT study on clay–cation–water interaction in montmorillonite and beidellite. **Computational Materials Science**, v. 14, n. 1–4, p. 119–124, 1999.
131. SPOSITO, G. *The surface chemistry of soils*. (Oxford university press, 1984).
132. DELVILLE, A.; LASZLO, P. The origin of the swelling of clays by water. **Langmuir**, v. 6, n. 7, p. 1289–1294, 1990.
133. SARANTÓPOULOS, C.; OLIVEIRA, L. M. D. E.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M. V; GARCIA, E. E. C. Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades. **Campinas: CETEA/ITAL**, v. 1, p. 267, 2002.
134. MAJEED, K.; ARJMANDI, R.; HASSAN, A. Mechanical and Oxygen Barrier Properties of LDPE/MMT/MAPE and LDPE/MMT/EVA Nanocomposite Films: A Comparison Study. **Journal of Physical Science**, v. 29, n. 1, 2018.
135. XU, B.; ZHENG, Q.; SONG, Y.; SHANGGUAN, Y. Calculating barrier properties of polymer/clay nanocomposites: Effects of clay layers. **Polymer**, v. 47, n. 8, p. 2904–2910, 2006.

136. SINHA RAY, S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 28, n. 11, p. 1539–1641, 2003.
137. YANO, K.; USUKI, A.; OKADA, A. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 35, n. 11, p. 2289–2294, 1997.
138. JACQUELOT, E.; ESPUCHE, E.; GÉRARD, J.; DUCHET, J.; MAZABRAUD, P. Morphology and gas barrier properties of polyethylene-based nanocomposites. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 44, n. 2, p. 431–440, 2006.
139. THOSTENSON, E. T.; LI, C.; CHOU, T. W. Nanocomposites in context. **Composites Science and Technology**, v. 65, n. 3–4, p. 491–516, 2005.
140. SILVA, A. A.; DAHMOUCHE, K.; SOARES, B. G. Nanostructure and dynamic mechanical properties of silane-functionalized montmorillonite/epoxy nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 54, n. 2, p. 151–158, 2011.
141. BERGAYA, F.; JABER, M.; LAMBERT, J. Organophilic clay minerals. **Rubber-Clay Nanocomposites: Science, Technology, and Applications**, p. 45–86, 2011.
142. BERGAYA, F.; LAGALY, G. Surface modification of clay minerals. **Applied Clay Science**, v. 19, p. 1–3, 2001.
143. TJONG, S. Tjong, S.C.: Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 53, 73-197. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 53, p. 73–197, 2006.
144. SHEN, W.; HE, H.; YUAN, P.; FROST, R. Grafting of montmorillonite with different functional silanes via two different reaction systems. **Journal of colloid and interface science**, v. 313, p. 268–273, 2007.
145. BERTUOLI, P. T.; PIAZZA, D.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Preparation and characterization of montmorillonite modified with 3-aminopropyltriethoxysilane. **Applied Clay Science**, v. 87, p. 46–51, 2014.
146. MEALEY, S. K.; THOMAS, B.; CORNING, D. Past, present and future of organosilane treatments for fillers. **Rubber world**, v. 12, p. 32–34, 2005.
147. HERRERA, N. N.; LETOFFE, J.-M.; PUTAUX, J.-L.; DAVID, L.; BOURGEAT-LAMI, E. Aqueous dispersions of silane-functionalized laponite clay platelets. A first step toward the elaboration of water-based polymer/clay nanocomposites. **Langmuir**, v. 20, n. 5, p. 1564–1571, 2004.

148. PARK, M.; SHIM, I.-K.; JUNG, E.-Y.; CHOY, J.-H. Modification of external surface of laponite by silane grafting. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, n. 2–3, p. 499–501, 2004.
149. ISODA, K.; KURODA, K.; OGAWA, M. Interlamellar grafting of  $\gamma$ -methacryloxypropylsilyl groups on magadiite and copolymerization with methyl methacrylate. **chemistry of materials**, v. 12, n. 6, p. 1702–1707, 2000.
150. ŞEN, S. Effect of both silane-grafted and ion-exchanged organophilic clay in structural, thermal, and mechanical properties of unsaturated polyester nanocomposites. **Polymer Composites**, v. 31, n. 3, p. 482–490, 2010.
151. DI GIANNI, A.; AMERIO, E.; MONTICELLI, O.; BONGIOVANNI, R. Preparation of polymer/clay mineral nanocomposites via dispersion of silylated montmorillonite in a UV curable epoxy matrix. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 1–2, p. 116–124, 2008.
152. POSTHUMUS, W.; MAGUSIN, P.; BROKKEN-ZIJP, J. C. M.; TINNEMANS, A. H. A.; VAN DER LINDE, R. Surface modification of oxidic nanoparticles using 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 269, n. 1, p. 109–116, 2004.
153. SU, L.; TAO, Q.; HE, H.; ZHU, J.; YUAN, P.; ZHU, R. Silylation of montmorillonite surfaces: Dependence on solvent nature. **Journal of colloid and interface science**, v. 391, p. 16–20, 2013.
154. ALI, U.; ABD KARIM, K. J.; BUANG, N. A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA). **Polymer Reviews**, v. 55, p. 1–28, 2015.
155. DEMIR, M. M.; MEMESA, M.; CASTIGNOLLES, P.; WEGNER, G. PMMA/Zinc Oxide Nanocomposites Prepared by In-Situ Bulk Polymerization. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 27, n. 10, p. 763–770, 2006.
156. HENRY, A. C.; TUTT, T. J.; GALLOWAY, M.; DAVIDSON, Y. Y.; MCWHORTER, C. S.; SOPER, S. A.; MCCARLEY, R. L. Surface modification of poly (methyl methacrylate) used in the fabrication of microanalytical devices. **Analytical chemistry**, v. 72, n. 21, p. 5331–5337, 2000.
157. ADHIKARI, B.; MAJUMDAR, S. Polymers in sensor applications. **Progress in polymer science**, v. 29, n. 7, p. 699–766, 2004.

158. HASHIM, H.; ADAM, N. I.; ZAKI, N. H. M.; MAHMUD, Z. S.; SAID, C. M. S.; YAHYA, M. Z. A.; ALI, A. M. M. Natural rubber-grafted with 30% poly (methylmethacrylate) characterization for application in lithium polymer battery. in *2010 International Conference on Science and Social Research (CSSR 2010)* p. 485–488, (IEEE, 2010).
159. HARPER, C. A. *Handbook of plastic processes*. (John Wiley & Sons, 2006).
160. EVCHUK, I. Y.; MUSII, R. I.; MAKITRA, R. G.; PRISTANSKII, R. E. Solubility of Polymethyl Methacrylate in Organic Solvents. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 78, n. 10, p. 1576–1580, 2005.
161. CHANG, L.; WOO, E. M. Tacticity effects on glass transition and phase behavior in binary blends of poly (methyl methacrylate) s of three different configurations. **Polymer Chemistry**, v. 1, n. 2, p. 198–202, 2010.
162. CANEVAROLO JR, S. V. Ciência dos polímeros. **Artiliber editora, São Paulo**, p. 110–115, 2002.
163. 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.
164. HIRATA, T.; KASHIWAGI, T.; BROWN, J. E. Thermal and oxidative degradation of poly (methyl methacrylate): weight loss. **Macromolecules**, v. 18, n. 7, p. 1410–1418, 1985.
165. KASHIWAGI, T.; INABI, A.; HAMINS, A. Behavior of primary radicals during thermal degradation of poly (methyl methacrylate). **Polymer Degradation and Stability**, v. 26, n. 2, p. 161–184, 1989.
166. MEISTERS, A.; MOAD, G.; RIZZARDO, E.; SOLOMON, D. H. Thermal stability of poly (methyl methacrylate). **Polymer Bulletin**, v. 20, n. 5, p. 499–503, 1988.
167. FENIMORE, C. P.; MARTIN, F. J. Flammability of polymers. **Combustion and Flame**, v. 10, n. 2, p. 135–139, 1966.
168. KASHIWAGI, T.; INABA, A.; BROWN, J. E.; HATADA, K.; KITAYAMA, T.; MASUDA, E. Effects of weak linkages on the thermal and oxidative degradation of poly (methyl methacrylates). **Macromolecules**, v. 19, n. 8, p. 2160–2168, 1986.
169. MANRING, L. E. Thermal degradation of poly (methyl methacrylate). 2. Vinyl-terminated polymer. **Macromolecules**, v. 22, n. 6, p. 2673–2677, 1989.

170. BOUNEKHEL, M.; MCNEILL, I. C. Preparation and thermal degradation studies of telechelic poly (methyl methacrylate). **Polymer degradation and stability**, v. 65, n. 3, p. 443–448, 1999.
171. ZENG, W. R.; LI, S. F.; CHOW, W. K. Preliminary studies on burning behavior of polymethylmethacrylate (PMMA). **Journal of fire sciences**, v. 20, n. 4, p. 297–317, 2002.
172. BABRAUSKAS, V. *Bench-scale methods for prediction of full-scale fire behavior of furnishings and wall linings*. (Society of Fire Protection Engineers Boston, MA, 1984).
173. MOUSSAN, F.; DELFAU, J.-L.; VOVELLE, C.; PHAM VAN CANG, C.; BOSSEBOEUF, G. Heat release rate and effective heat of combustion measurements: a comparative study of thermal and oxygen consumption techniques. **Journal of fire sciences**, v. 13, n. 6, p. 482–499, 1995.
174. BABRAUSKAS, V.; GRAYSON, S. J. *Heat release in fires*. (Taylor & Francis, 1990).
175. HUGGETT, C. Estimation of rate of heat release by means of oxygen consumption measurements. **Fire and Materials**, v. 4, n. 2, p. 61–65, 1980.
176. LUCHE, J.; ROGAUME, T.; RICHARD, F.; GUILLAUME, E. Characterization of thermal properties and analysis of combustion behavior of PMMA in a cone calorimeter. **Fire Safety Journal**, v. 46, n. 7, p. 451–461, 2011.
177. WILKIE, C. A.; PETTEGREW, J. W.; BROWN, C. E. Pyrolysis reactions of poly (methyl methacrylate) and red phosphorus: An investigation with cross-polarization, magic angle NMR spectroscopy. **Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition**, v. 19, n. 8, p. 409–414, 1981.
178. SIRDESAI, S. J.; WILKIE, C. A. Wilkinson's salt: A flame retardant for poly (methyl methacrylate). **Journal of applied polymer science**, v. 37, n. 4, p. 863–866, 1989.
179. CHANDRASIRI, J. A.; WILKIE, C. A. Thermal degradation of poly (methyl methacrylate) in the presence of tin (IV) chloride and tetraphenyltin. **Polymer degradation and stability**, v. 45, n. 1, p. 91–96, 1994.
180. GIANNELIS, E. P. Polymer layered silicate nanocomposites. **Advanced materials**, v. 8, n. 1, p. 29–35, 1996.
181. HUANG, X.; BRITTAIN, W. J. Synthesis and characterization of PMMA nanocomposites by suspension and emulsion polymerization. **Macromolecules**, v. 34, n. 10, p. 3255–3260, 2001.

182. ISITMAN, N. A.; KAYNAK, C. Nanoclay and carbon nanotubes as potential synergists of an organophosphorus flame-retardant in poly (methyl methacrylate). **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 9, p. 1523–1532, 2010.
183. MORGAN, A. W.; ANTONUCCI, J. M.; VANLANDINGHAM, M. R.; HARRIS, R. H.; KASHIWAGI, T. Thermal and flammability properties of a silica-PMMA nanocomposite. 2000.
184. KONG, Q.; HU, Y.; YANG, L.; FAN, W.; CHEN, Z. Synthesis and properties of poly (methyl methacrylate)/clay nanocomposites using natural montmorillonite and synthetic Fe-montmorillonite by emulsion polymerization. **Polymer composites**, v. 27, n. 1, p. 49–54, 2006.
185. BEE, S.-L.; ABDULLAH, M. A. A.; MAMAT, M.; BEE, S.-T.; SIN, L. T.; HUI, D.; RAHMAT, A. R. Characterization of silylated modified clay nanoparticles and its functionality in PMMA. **Composites Part B: Engineering**, v. 110, p. 83–95, 2017.
186. JANG, B. N.; COSTACHE, M.; WILKIE, C. A. The relationship between thermal degradation behavior of polymer and the fire retardancy of polymer/clay nanocomposites. **Polymer**, v. 46, n. 24, p. 10678–10687, 2005.
187. LAACHACHI, A. Polyméthacrylate de méthyle (PMMA): Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flamme à base de nanocharges minérales. Recherche de synergies avec des montmorillonites et des composés phosphorés. 2005.
188. LAACHACHI, A.; LEROY, E.; COCHEZ, M.; FERRIOL, M.; CUESTA, J. M. L. Use of oxide nanoparticles and organoclays to improve thermal stability and fire retardancy of poly (methyl methacrylate). **Polymer Degradation and Stability**, v. 89, n. 2, p. 344–352, 2005.
189. VAN KREVELEN, D. W. Some basic aspects of flame resistance of polymeric materials. **Polymer**, v. 16, n. 8, p. 615–620, 1975.
190. C.L. BEYLER, M. M. H. *Thermal Decomposition of Polymers*. (2002).
191. MORGAN, A. B.; CHU, L.; HARRIS, J. D. A flammability performance comparison between synthetic and natural clays in polystyrene nanocomposites. **Fire and Materials: An International Journal**, v. 29, n. 4, p. 213–229, 2005.
192. SONG, R.; WANG, Z.; MENG, X.; ZHANG, B.; TANG, T. Influences of catalysis and dispersion of organically modified montmorillonite on flame retardancy of polypropylene nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, n. 5, p. 3488–3494, 2007.

193. BENSON, S. W.; NANGIA, P. S. Some unresolved problems in oxidation and combustion. **Accounts of Chemical Research**, v. 12, n. 7, p. 223–228, 1979.
194. ZANETTI, M.; CAMINO, G.; REICHERT, P.; MÜLHAUPT, R. Thermal behaviour of poly (propylene) layered silicate nanocomposites. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 22, n. 3, p. 176–180, 2001.
195. WILKIE, C. A. TGA/FTIR: an extremely useful technique for studying polymer degradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 66, n. 3, p. 301–306, 1999.
196. CAI, Y.; HUANG, F.; WEI, Q.; SONG, L.; HU, Y.; YE, Y.; XU, Y.; GAO, W. Structure, morphology, thermal stability and carbonization mechanism studies of electrospun PA6/Fe-OMT nanocomposite fibers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 12, p. 2180–2185, 2008.
197. CAI, Y.; WU, N.; WEI, Q.; ZHANG, K.; XU, Q.; GAO, W.; SONG, L.; HU, Y. Structure, surface morphology, thermal and flammability characterizations of polyamide6/organic-modified Fe-montmorillonite nanocomposite fibers functionalized by sputter coating of silicon. **Surface and Coatings Technology**, v. 203, n. 3–4, p. 264–270, 2008.
198. PRAKALATHAN, K.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Polylactide/modified layered silicates nanocomposites: A critical analysis of morphological, mechanical and thermal properties. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 31, n. 19, p. 1300–1310, 2012.
199. NAWANI, P.; DESAI, P.; LUNDWALL, M.; GELFER, M. Y.; HSIAO, B. S.; RAFAILOVICH, M.; FRENKEL, A.; TSOU, A. H.; GILMAN, J. W.; KHALID, S. Polymer nanocomposites based on transition metal ion modified organoclays. **Polymer**, v. 48, n. 3, p. 827–840, 2007.
200. KONG, Q.; LV, R.; ZHANG, S. Flame retardant and the degradation mechanism of high impact polystyrene/Fe-montmorillonite nanocomposites. **Journal of Polymer Research**, v. 15, n. 6, p. 453–458, 2008.
201. RAN, Q.-C.; ZHANG, D.-X.; ZHU, R.-Q.; GU, Y. The structural transformation during polymerization of benzoxazine/FeCl<sub>3</sub> and the effect on the thermal stability. **Polymer**, v. 53, n. 19, p. 4119–4127, 2012.



202. ILGEN, A. G.; KUKKADAPU, R. K.; DUNPHY, D. R.; ARTYUSHKOVA, K.; CERRATO, J. M.; KRUICHAK, J. N.; JANISH, M. T.; SUN, C. J.; ARGO, J. M.; WASHINGTON, R. E. Synthesis and characterization of redox-active ferric nontronite. **Chemical Geology**, v. 470, p. 1–12, 2017.
203. BOUKOUSSA, B.; ABIDALLAH, F.; ABID, Z.; TALHA, Z.; TAYBI, N.; SID EL HADJ, H.; GHEZINI, R.; HAMACHA, R.; BENGUEDDACH, A. Synthesis of polypyrrole/Fe-kanemite nanocomposite through in situ polymerization: effect of iron exchange, acid treatment, and CO<sub>2</sub> adsorption properties. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 5, p. 2460–2472, 2017.
204. KÉRI, A.; DÄHN, R.; KRACK, M.; CHURAKOV, S. V. Combined XAFS Spectroscopy and Ab Initio Study on the Characterization of Iron Incorporation by Montmorillonite. **Environmental Science and Technology**, v. 51, n. 18, p. 10585–10594, 2017.
205. CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. Introduction to the Iron Oxides. *The Iron Oxides* p. 1–7, 2003.
206. OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 123–130, 2013.
207. TOWE, K. M.; BRADLEY, W. F. Mineralogical constitution of colloidal “hydrous ferric oxides”. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 24, n. 3, p. 384–392, 1967.
208. CAI, J.; LIU, J.; GAO, Z.; NAVROTSKY, A.; SUIB, S. L. Synthesis and anion exchange of tunnel structure akaganeite. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 12, p. 4595–4602, 2001.
209. GRAU-CRESPO, R.; AL-BAITAI, A. Y.; SAADOUNE, I.; DE LEEUW, N. H. Vacancy ordering and electronic structure of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (maghemite): a theoretical investigation. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 22, n. 25, p. 255401, 2010.
210. JENG, H.-T.; GUO, G. Y. First-principles investigations of the electronic structure and magnetocrystalline anisotropy in strained magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. **Physical review B**, v. 65, n. 9, p. 94429, 2002.
211. MEROÑO, M. D.; MORALES, J.; TIRADO, J. L. Thermal behaviour of synthetic akaganeite under different experimental conditions. **Thermochimica acta**, v. 92, p. 525–528, 1985.

212. SONG, X. *Surface and Bulk Reactivity of Iron Oxyhydroxides – A Molecular Perspective*. (2013).
213. STÅHL, K.; NIELSEN, K.; JIANG, J.; LEBECH, B.; HANSON, J. C.; NORBY, P.; VAN LANSCHOT, J. On the akaganéite crystal structure, phase transformations and possible role in post-excavational corrosion of iron artifacts. **Corrosion science**, v. 45, n. 11, p. 2563–2575, 2003.
214. PARIDA, K. M. Studies on  $\beta$ -FeOOH. **Journal of Materials Science**, v. 23, n. 4, p. 1201–1205, 1988.
215. MOORE, D. M.; REYNOLDS JR, R. C. *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. (Oxford University Press (OUP), 1989).
216. XU, Q.; JIN, C.; MAJLINGOVA, A.; RESTAS, A. Discuss the heat release capacity of polymer derived from microscale combustion calorimeter. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 133, n. 1, p. 649–657, 2018.
217. LYON, R. E.; WALTERS, R. N. Microscale combustion calorimeter. 1999.
218. LYON, R. E.; WALTERS, R. N. Pyrolysis combustion flow calorimetry. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 71, n. 1, p. 27–46, 2004.
219. LYON, R.; WALTERS, R.; STOLIAROV, S. Thermal analysis of flammability. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 89, n. 2, p. 441–448, 2007.
220. WALTERS, R. N.; LYON, R. E. *Microscale combustion calorimeter: interlaboratory study of precision and bias*. (Federal Aviation Administration William J. Hughes Technical Center Fire, 2012).
221. INTERNATIONAL, A. Standard Test Method for Determining Flammability Characteristics of Plastics and Other Solid Materials Using Microscale Combustion Calorimetry. p. ASTM D7309-20, 2020.
222. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM Fire Test Standards*. (1999).
223. EGERTON, R. F. *Physical principles of electron microscopy*. v. 56, (Springer, 2005).
224. DUER, M. J. Solid state NMR spectroscopy. **Blackwell Science Ltd., London**, v. 10, 2002.
225. FERRARO, J. R. *Introductory raman spectroscopy*. (Elsevier, 2003).
226. CARTER, C. B.; WILLIAMS, D. B. *Transmission electron microscopy: Diffraction, imaging, and spectrometry*. (Springer, 2016).

227. BRIOIS, V.; LA FONTAINE, C.; BELIN, S.; BARTHE, L.; MORENO, T.; PINTY, V.; CARCY, A.; GIRARDOT, R.; FONDA, E. ROCK: the new Quick-EXAFS beamline at SOLEIL. in *Journal of Physics: Conference Series* v. 712, n. 1, p. 12149, (IOP Publishing, 2016).
228. BROWN, G. E.; CALAS, G.; WAYCHUNAS, G. A.; PETIAU, J. X-ray absorption spectroscopy and its applications in mineralogy and geochemistry. **Spectroscopic methods in mineralogy and geology**, p. 431–512, 2018.
229. BRIOIS, V.; MOULIN, C. C. D.; VERDAGUER, M. Seuils d'absorption des rayons X: un outil de caractérisation indispensable en chimie de coordination. **Actualite Chimique**, v. 3, p. 31–40, 2000.
230. CALVIN, S. *XAFS for Everyone*. (CRC press, 2013).
231. NEWVILLE, M. Fundamentals of XAFS. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 78, n. 1, p. 33–74, 2014.
232. SAYERS, D. E.; STERN, E. A.; LYTLE, F. W. New technique for investigating noncrystalline structures: Fourier analysis of the extended x-ray—absorption fine structure. **Physical review letters**, v. 27, n. 18, p. 1204, 1971.
233. RAVEL, B.; NEWVILLE, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. **Journal of synchrotron radiation**, v. 12, n. 4, p. 537–541, 2005.
234. TAULER, R.; SMILDE, A.; KOWALSKI, B. Selectivity, local rank, three-way data analysis and ambiguity in multivariate curve resolution. **Journal of Chemometrics**, v. 9, n. 1, p. 31–58, 1995.
235. DE JUAN, A.; TAULER, R. Multivariate curve resolution (MCR) from 2000: progress in concepts and applications. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 36, n. 3–4, p. 163–176, 2006.
236. DE JUAN, A.; JAUMOT, J.; TAULER, R. Multivariate Curve Resolution (MCR). Solving the mixture analysis problem. **Analytical Methods**, v. 6, n. 14, p. 4964–4976, 2014.
237. CONTI, P.; ZAMPONI, S.; GIORGETTI, M.; BERRETTONI, M.; SMYRL, W. H. Multivariate curve resolution analysis for interpretation of dynamic Cu k-edge X-ray absorption spectroscopy spectra for a Cu doped V2O5 lithium battery. **Analytical chemistry**, v. 82, n. 9, p. 3629–3635, 2010.
238. PASSOS, A. R.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; BRIOIS, V. Operando

- monitoring of metal sites and coke evolution during non-oxidative and oxidative ethanol steam reforming over Ni and NiCu ex-hydrotalcite catalysts. **Catalysis Today**, n. 2019, 2019.
239. VANTELON, D.; DAVRANCHE, M.; MARSAC, R.; LA FONTAINE, C.; GUÉNET, H.; JESTIN, J.; CAMPAORE, G.; BEAUVOIS, A.; BRIOIS, V. Iron speciation in iron–organic matter nanoaggregates: a kinetic approach coupling Quick-EXAFS and MCR-ALS chemometrics. **Environmental Science: Nano**, v. 6, n. 8, p. 2641–2651, 2019.
240. JAUMOT, J.; GARGALLO, R.; DE JUAN, A.; TAULER, R. A graphical user-friendly interface for MCR-ALS: a new tool for multivariate curve resolution in MATLAB. **Chemometrics and intelligent laboratory systems**, v. 76, n. 1, p. 101–110, 2005.
241. HUMPHREY, J. P.; BOYD, D. E. *Clay: Types, properties and uses*. (Nova Science Publishers, Incorporated, 2012).
242. BALEK, V.; MALEK, Z.; YARIV, S.; MATUSCHEK, G. Characterization of montmorillonite saturated with various cations. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 56, n. 1, p. 67–76, 1999.
243. LI, Y.; WANG, X.; WANG, J. Cation exchange, interlayer spacing, and thermal analysis of Na/Ca-montmorillonite modified with alkaline and alkaline earth metal ions. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 110, n. 3, p. 1199–1206, 2011.
244. HAWKES, S. J. All positive ions give acid solutions in water. **Journal of chemical education**, v. 73, n. 6, p. 516, 1996.
245. PERSSON, I. Hydrated metal ions in aqueous solution: How regular are their structures? **Pure and Applied Chemistry**, v. 82, n. 10, p. 1901–1917, 2010.
246. ACKERMANN, M. N. Inorganic Chemistry (Wulfsberg, Gary). **Journal of Chemical Education**, v. 77, n. 11, p. 1412, 2000.
247. SZABÓ, T.; BAKANDRITSOS, A.; TZITZIOS, V.; PAPP, S.; KORÖSI, L.; GALBÁCS, G.; MUSABEKOV, K.; BOLATOVA, D.; PETRIDIS, D.; DÉKÁNY, I. Magnetic iron oxide/clay composites: Effect of the layer silicate support on the microstructure and phase formation of magnetic nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 18, n. 28, 2007.
248. NGUYEN-THANH, D.; BLOCK, K.; BANDOSZ, T. J. Adsorption of hydrogen sulfide on montmorillonites modified with iron. **Chemosphere**, v. 59, n. 3, p. 343–353, 2005.

249. REDDY, C. R.; NAGENDRAPP, G.; PRAKASH, B. S. J. Surface acidity study of Mn<sup>+</sup>-montmorillonite clay catalysts by FT-IR spectroscopy: Correlation with esterification activity. **Catalysis Communications**, v. 8, n. 3, p. 241–246, 2007.
250. HUANG, W.-L.; BASSETT, W. A.; WU, T.-C. Dehydration and hydration of montmorillonite at elevated temperatures and pressures monitored using synchrotron radiation. **American Mineralogist**, v. 79, n. 7–8, p. 683–691, 1994.
251. PÁLKOVÁ, H.; MADEJOVÁ, J.; ZIMOWSKA, M.; BIELAŃSKA, E.; OLEJNICZAK, Z.; LITYŃSKA-DOBZYŃSKA, L.; SERWICKA, E. M. Laponite-derived porous clay heterostructures: I. Synthesis and physicochemical characterization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 127, n. 3, p. 228–236, 2010.
252. JIA, F.; RAMIREZ-MUÑIZ, K.; SONG, S. Mechanism of the formation of micropores in the thermal decomposition of goethite to hematite. **Surface and Interface Analysis**, v. 47, n. 4, p. 535–539, 2015.
253. MITOV, I.; PANEVA, D.; KUNEV, B. Comparative study of the thermal decomposition of iron oxyhydroxides. **Thermochimica Acta**, v. 386, n. 2, p. 179–188, 2002.
254. CALVET, R. Relation entre l'hydratation et la diffusion des cations compensateurs dans la montmorillonite. **Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences. Série D, Sciences Naturelles (274), 2-8.(1972)**, 1972.
255. FRIPIAT, J. J.; CRUZ-CUMPLIDO, M. I. Clays as catalysts for natural processes. **Annual review of earth and planetary sciences**, v. 2, n. 1, p. 239–256, 1974.
256. LIPP, A.; SCHWETZ, K. A.; HUNOLD, K. Hexagonal boron nitride: Fabrication, properties and applications. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 5, n. 1, p. 3–9, 1989.
257. HANLEY, H. J. M.; MUZNY, C. D.; BUTLER, B. D. Surfactant adsorption on a clay mineral: application of radiation scattering. **Langmuir**, v. 13, n. 20, p. 5276–5282, 1997.
258. BLANTON, T. N.; MAJUMDAR, D.; MELPOLDER, S. M. Microstructure of clay-polymer composites. **Adv. X-ray Anal**, v. 42, p. 562–568, 2000.
259. MACEWAN, D. M. C.; WILSON, M. J.; BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. Interlayer and intercalation complexes of clay minerals. **Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification**, v. 5, p. 197–248, 1980.

260. YAO, Y.; LI, Z.; LI, H. Modification of Eu<sup>3+</sup>-beta-diketonate complex-intercalated LAPONITE® with a terpyridine-functionalized ionic liquid. **RSC Advances**, v. 5, n. 87, p. 70868–70873, 2015.
261. WU, D.; ZHENG, P.; CHANG, P. R.; MA, X. Preparation and characterization of magnetic rectorite/iron oxide nanocomposites and its application for the removal of the dyes. **Chemical engineering journal**, v. 174, n. 1, p. 489–494, 2011.
262. SOLEYMANI, M.; AKBARI, A.; MAHDAVINIA, G. R. Magnetic PVA/laponite RD hydrogel nanocomposites for adsorption of model protein BSA. **Polymer Bulletin**, v. 76, n. 5, p. 2321–2340, 2019.
263. BORGNINO, L.; AVENA, M. J.; DE PAULI, C. P. Synthesis and characterization of Fe(III)-montmorillonites for phosphate adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 341, n. 1–3, p. 46–52, 2009.
264. CHEN, J. P.; HAUSLADEN, M. C.; YANG, R. T. Delaminated Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-pillared clay: its preparation, characterization, and activities for selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub>. **Journal of catalysis**, v. 151, n. 1, p. 135–146, 1995.
265. MORGAN, A. B.; GILMAN, J. W. Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: A comparative study. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 87, n. 8, p. 1329–1338, 2003.
266. ECKEL, D. F.; BALOGH, M. P.; FASULO, P. D.; RODGERS, W. R. Assessing organo-clay dispersion in polymer nanocomposites. **Journal of applied polymer science**, v. 93, n. 3, p. 1110–1117, 2004.
267. FANG, F. F.; KIM, J. H.; CHOI, H. J.; AM KIM, C. Synthesis and electrorheological response of nano-sized laponite stabilized poly (methyl methacrylate) spheres. **Colloid and Polymer Science**, v. 287, n. 6, p. 745–749, 2009.
268. PARK, S. M.; SEO, G.; SAN YOO, Y.; HAN, H.-S. IR study on the reduction of NO and NO<sub>2</sub> by hydrazine monohydrate over Fe-BEA zeolite. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 27, n. 6, p. 1738–1743, 2010.
269. CHANÉAC, C.; TRONC, E.; JOLIVET, J. P. Magnetic iron oxide–silica nanocomposites. Synthesis and characterization. **Journal of Materials Chemistry**, v. 6, n. 12, p. 1905–1911, 1996.
270. MADEJOVA, J.; KOMADEL, P. Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods. **Clays and clay minerals**, v. 49, n. 5, p. 410–432, 2001.

271. AHANGARAN, F.; HASSANZADEH, A.; NOURI, S. Surface modification of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> microsphere by silane coupling agent. **International Nano Letters**, v. 3, 2013.
272. LEGRAND, A. P.; HOMMEL, H.; DE LA CAILLERIE, J. B. d'Espinose. On the silica edge, an NMR point of view. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 158, n. 1–2, p. 157–163, 1999.
273. 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, n. 1, p. 146–153, 2004.
274. SAMYN, F.; BOURBIGOT, S.; JAMA, C.; BELLAYER, S.; NAZARE, S.; HULL, R.; CASTROVINCI, A.; FINA, A.; CAMINO, G. Crossed characterisation of polymer-layered silicate (PLS) nanocomposite morphology: TEM, X-ray diffraction, rheology and solid-state nuclear magnetic resonance measurements. **European Polymer Journal**, v. 44, n. 6, p. 1642–1653, 2008.
275. GRANDJEAN, J. Solid-state NMR study of modified clays and polymer/clay nanocomposites. **Clay Minerals**, v. 41, n. 2, p. 567–586, 2006.
276. VANDERHART, D. L.; ASANO, A.; GILMAN, J. W. Solid-state NMR investigation of paramagnetic nylon-6 clay nanocomposites. 1. Crystallinity, morphology, and the direct influence of Fe<sup>3+</sup> on nuclear spins. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 10, p. 3781–3795, 2001.
277. WILLIS, H. A.; ZICHY, V. J. I.; HENDRA, P. J. The laser-Raman and infra-red spectra of poly (methyl methacrylate). **Polymer**, v. 10, p. 737–746, 1969.
278. PALLIKARI, F.; CHONDROKOUKIS, G.; REBELAKIS, M.; KOTSALAS, Y. Raman spectroscopy: A technique for estimating extent of polymerization in PMMA. **Materials Research Innovations**, v. 4, n. 2–3, p. 89–92, 2001.
279. 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.
280. CEBE, P.; RUNT, J. P(VDF-TrFE)-layered silicate nanocomposites. Part 1. X-ray scattering and thermal analysis studies. **Polymer**, v. 45, n. 6, p. 1923–1932, 2004.
281. CHANG, J.-H.; KIM, S. J.; IM, S. Poly(trimethylene terephthalate) nanocomposite fibers by in situ intercalation polymerization: thermo-mechanical properties and morphology (I). **Polymer**, v. 45, n. 15, p. 5171–5181, 2004.

282. CARVALHO, H. W. P.; SUZANA, A. F.; SANTILLI, C. V; PULCINELLI, S. H. Synthesis, structure, and thermal stability of poly (methyl methacrylate)-co-poly (3-tri (methoxysilyl) propyl methacrylate)/montmorillonite nanocomposites. **Polymer Engineering & Science**, v. 53, n. 6, p. 1253–1261, 2013.
283. ZANETTI, M.; KASHIWAGI, T.; FALQUI, L.; CAMINO, G. Cone calorimeter combustion and gasification studies of polymer layered silicate nanocomposites. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 2, p. 881–887, 2002.
284. KASHIWAGI, T.; HARRIS, R. H.; ZHANG, X.; BRIBER, R. M.; CIPRIANO, B. H.; RAGHAVAN, S. R.; AWAD, W. H.; SHIELDS, J. R. Flame retardant mechanism of polyamide 6–clay nanocomposites. **Polymer**, v. 45, n. 3, p. 881–891, 2004.
285. LIANG, Z.; WAN, C.; ZHANG, Y.; WEI, P.; YIN, J. PVC/montmorillonite nanocomposites based on a thermally stable, rigid-rod aromatic amine modifier. **Journal of applied polymer science**, v. 92, n. 1, p. 567–575, 2004.
286. KUMAR, S.; JOG, J. P.; NATARAJAN, U. Preparation and characterization of poly (methyl methacrylate)–clay nanocomposites via melt intercalation: the effect of organoclay on the structure and thermal properties. **Journal of applied polymer science**, v. 89, n. 5, p. 1186–1194, 2003.
287. WANG, J.; CHEN, Y.; WANG, J. Preparation and properties of a novel elastomeric polyurethane/organic montmorillonite nanocomposite. **Journal of applied polymer science**, v. 99, n. 6, p. 3578–3585, 2006.
288. DZUNUZOVIC, E.; MARINOVIC-CINCOVIC, M.; JEREMIC, K.; VUKOVIC, J.; NEDELJKOVIC, J. Influence of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods on the thermal stability of poly (methyl methacrylate) synthesized by in situ bulk polymerisation of methyl methacrylate. **Polymer degradation and stability**, v. 93, n. 1, p. 77–83, 2008.
289. SU, S.; JIANG, D. D.; WILKIE, C. A. Study on the thermal stability of polystyryl surfactants and their modified clay nanocomposites. **Polymer degradation and stability**, v. 84, n. 2, p. 269–277, 2004.
290. SU, S.; WILKIE, C. A. The thermal degradation of nanocomposites that contain an oligomeric ammonium cation on the clay. **Polymer degradation and stability**, v. 83, n. 2, p. 347–362, 2004.
291. SU, S.; WILKIE, C. A. Exfoliated poly (methyl methacrylate) and polystyrene nanocomposites occur when the clay cation contains a vinyl monomer. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 41, n. 8, p. 1124–1135, 2003.



292. HEINEMANN, J.; REICHERT, P.; THOMANN, R.; MÜLHAUPT, R. Polyolefin nanocomposites formed by melt compounding and transition metal catalyzed ethene homo-and copolymerization in the presence of layered silicates. **Macromolecular rapid communications**, v. 20, n. 8, p. 423–430, 1999.
293. KASHIWAGI, T.; MORGAN, A. B.; ANTONUCCI, J. M.; VANLANDINGHAM, M. R.; HARRIS JR, R. H.; AWAD, W. H.; SHIELDS, J. R. Thermal and flammability properties of a silica–poly (methylmethacrylate) nanocomposite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 89, n. 8, p. 2072–2078, 2003.
294. SANTANA, J. A.; ARAUJO, R. G. O.; DE JESUS, F. A.; LIMA, K. S.; MACHADO, G.; CRUZ, M. C. P.; SARMENTO, V. H. V. Factorial design applied for evaluation of effect of interactions among precursors on the thermal decomposition temperature of montmorillonite/poly(Methyl methacrylate) nanocomposites. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, n. 4, p. 782–791, 2018.
295. RAVEL, B.; NEWVILLE, M. ATHENA and ARTEMIS: interactive graphical data analysis using IFEFFIT. **Physica Scripta**, v. 2005, n. T115, p. 1007, 2005.
296. HENDERSON, C. M. B.; CHARNOCK, J. M.; PLANT, D. A. Cation occupancies in Mg, Co, Ni, Zn, Al ferrite spinels: a multi-element EXAFS study. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 19, n. 7, p. 76214, 2007.
297. RULE, A. C.; BAILEY, S. W. Refinement of the crystal structure of a monoclinic ferroan clinocllore. **Clays & Clay Minerals**, v. 35, n. 2, p. 129–138, 1987.
298. BORGGGAARD, O. K.; LINDGREEN, H. B.; MØRUP, S. Oxidation and reduction of structural iron in chlorite at 480 C. **Clays and Clay Minerals**, v. 30, n. 5, p. 353–363, 1982.
299. GAILHANOU, H.; ROGEZ, J.; VAN MILTENBURG, J. C.; VAN GENDEREN, A. C. G.; GRENÈCHE, J.-M.; GILLES, C.; JALABERT, D.; MICHAU, N.; GAUCHER, E. C.; BLANC, P. Thermodynamic properties of chlorite CCa-2. Heat capacities, heat contents and entropies. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 73, n. 16, p. 4738–4749, 2009.
300. GATES, W. P.; SLADE, P. G.; MANCEAU, A.; LANSON, B. Site occupancies by iron in nontronites. **Clays and Clay Minerals**, v. 50, n. 2, p. 223–239, 2002.
301. FLYNN, C. M. Hydrolysis of Inorganic Iron(III) Salts. **Chemical Reviews**, v. 84, n. 1, p. 31–41, 1984.

302. MURPHY, P. J.; POSNER, A. M.; QUIRK, J. P. Chemistry of iron in soils. Ferric hydrolysis products. **Soil Research**, v. 13, n. 2, p. 189–201, 1975.
303. DOUSMA, J.; VAN DEN HOVEN, T. J.; DE BRUYN, P. L. The influence of chloride ions on the formation of iron (III) oxyhydroxide. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 40, n. 6, p. 1089–1093, 1978.
304. MANCEAU, A.; DRITS, V. A. Local structure of ferrihydrite and ferroxhite by EXAFS spectroscopy. **Clay minerals**, v. 28, n. 2, p. 165–184, 1993.
305. SUZUKI, S.; SUZUKI, T.; KIMURA, M.; TAKAGI, Y.; SHINODA, K.; TOHJI, K.; WASEDA, Y. EXAFS characterization of ferric oxyhydroxides. **Applied Surface Science**, v. 169–170, p. 109–112, 2001.
306. CORRIAS, A.; ENNAS, G.; MOUNTJOY, G.; PASCHINA, G. An X-ray absorption spectroscopy study of the Fe K edge in nanosized maghemite and in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> nanocomposites. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 2, n. 5, p. 1045–1050, 2000.
307. KAUR, N.; GRÄFE, M.; SINGH, B.; KENNEDY, B. Simultaneous incorporation of Cr, Zn, Cd, and Pb in the goethite structure. **Clays and Clay Minerals**, v. 57, n. 2, p. 234–250, 2009.
308. OKUDERA, H.; YOSHIASA, A.; MURAI, K.; OKUBE, M.; TAKEDA, T.; KIKKAWA, S. Local structure of magnetite and maghemite and chemical shift in Fe K-edge XANES. **Journal of Mineralogical and Petrological Sciences**, v. 107, n. 3, p. 127–132, 2012.
309. PONOMAR, V. P. Thermomagnetic properties of the goethite transformation during high-temperature treatment. **Minerals Engineering**, v. 127, p. 143–152, 2018.
310. GOSS, C. J. The kinetics and reaction mechanism of the goethite to hematite transformation. **Mineralogical Magazine**, v. 51, n. 361, p. 437–451, 1987.
311. JANG, K.; NUNNA, V. R. M.; HAPUGODA, S.; NGUYEN, A. V.; BRUCKARD, W. J. Chemical and mineral transformation of a low grade goethite ore by dehydroxylation, reduction roasting and magnetic separation. **Minerals engineering**, v. 60, p. 14–22, 2014.
312. HASEGAWA, M. Chapter 3.3 - Ellingham Diagram. in (ed. Seetharaman, S. B. T.-T. on P. M.) p. 507–516, (Elsevier, 2014).

313. MANCEAU, A.; MARCUS, M.; LENOIR, T. Estimating the number of pure chemical components in a mixture by X-ray absorption spectroscopy. **Journal of synchrotron radiation**, v. 21, n. 5, p. 1140–1147, 2014.
314. CASSINELLI, W. H.; MARTINS, L.; PASSOS, A. R.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; ROCHET, A.; BRIOIS, V. Multivariate curve resolution analysis applied to time-resolved synchrotron X-ray Absorption Spectroscopy monitoring of the activation of copper alumina catalyst. **Catalysis Today**, v. 229, p. 114–122, 2014.
315. POST, J. E.; HEANEY, P. J.; VON DREELE, R. B.; HANSON, J. C. Neutron and temperature-resolved synchrotron X-ray powder diffraction study of akaganéite. **American Mineralogist**, v. 88, n. 5, p. 782–788, 2003.
316. PARK, E.; ZHANG, J.; THOMSON, S.; OSTROVSKI, O.; HOWE, R. Characterization of phases formed in the iron carbide process by X-ray diffraction, Mossbauer, X-ray photoelectron spectroscopy, and Raman spectroscopy analyses. **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science**, v. 32, n. 5, p. 839–845, 2001.
317. MACKENZIE, K. J. D.; ROGERS, D. E. Thermal and Mössbauer studies of iron-containing hydrous silicates. I. Nontronite. **Thermochemica Acta**, v. 18, n. 2, p. 177–196, 1977.
318. BOURBIGOT, S.; GILMAN, J. W.; WILKIE, C. A. Kinetic analysis of the thermal degradation of polystyrene–montmorillonite nanocomposite. **Polymer Degradation and Stability**, v. 84, n. 3, p. 483–492, 2004.
319. LU, J. feng; TSAI, C. J. Hydrothermal phase transformation of hematite to magnetite. **Nanoscale Research Letters**, v. 9, n. 1, p. 1–8, 2014.
320. GARCÍA, Á.; PASCUAL, L.; FERRER, P.; GIANOLIO, D.; HELD, G.; GRINTER, D. C.; PEÑA, M. A.; RETUERTO, M.; ROJAS, S. Study of the evolution of FeN<sub>x</sub>C<sub>y</sub> and Fe<sub>3</sub>C species in Fe/N/C catalysts during the oxygen reduction reaction in acid and alkaline electrolyte. **Journal of Power Sources**, v. 490, p. 229487, 2021.
321. BELLUCCI, F.; CAMINO, G.; FRACHE, A.; SARRA, A. Catalytic charring–volatilization competition in organoclay nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 3, p. 425–436, 2007.
322. RAO, Y. K. A physico-chemical model for reactions between particulate solids occurring through gaseous intermediates—I. Reduction of hematite by carbon. **Chemical Engineering Science**, v. 29, n. 6, p. 1435–1445, 1974.

323. KAWAKAMI, T.; NASU, S.; TSUTSUI, T.; SASAKI, T.; YAMADA, T.; ENDO, S.; TAKANO, M.; KATAMOTO, T. Mössbauer spectroscopy of pressure-induced phase transformation from maghemite to hematite. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 72, n. 10, p. 2640–2645, 2003.
324. CUDENNEC, Y.; LECERF, A. Topotactic transformations of goethite and lepidocrocite into hematite and maghemite. **Solid State Sciences**, v. 7, n. 5, p. 520–529, 2005.
325. COLOMBO, U.; GAZZARRINI, F.; LANZAVECCHIA, G. Mechanisms of iron oxides reduction at temperatures below 400°C. **Materials Science and Engineering**, v. 2, n. 3, p. 125–135, 1967.
326. MCKEWAN, W. M. Kinetics of iron oxide reduction. **Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers**, v. 218, n. 1, p. 2–6, 1960.