



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

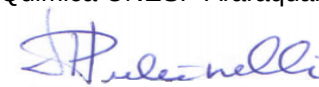
ORIENTADORA: SANDRA HELENA PULCINELLI

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

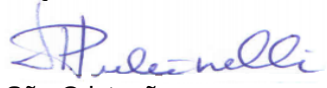
Profa.Dra. SANDRA HELENA PULCINELLI (Participação Virtual)
Departamento de Química Analítica FísicoQuímica e Inorgânica / Instituto de Química UNESP Araraquara



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. 6th 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. 7th 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 SnO₂ 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.

EPÍGRAFE

**“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 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 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 Fe^{3+} são reduzidos a 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 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 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: α -FeOOH and γ -Fe₂O₃) 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 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 Fe^{3+} ions are reduced to 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 Fe^{3+} ions. A synergistic effect was found by the combination of iron oxide and Laponite clay (PMMA- α -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

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

Figura 22. Normalização de espectros na borda K do Fe sobre rampa de temperatura usando “normal_gui”.	111
Figura 23. Matriz quadrada de dados originais.	112
Figura 24. Representação dos 6 primeiros componentes PCA obtidos pela decomposição térmica do nanocompósito PMMA-ZCA. ³¹	114
Figura 25. 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. ³¹	114
Figura 26. Projeção de <i>scores</i> no espaço dos componentes principais para decomposição térmica do nanocompósito PMMA-ZCA. ³¹	115
Figura 27. 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. ³¹	116
Figura 28. Representação esquemática da resolução multivariada dos dados de espectroscopia para amostra de PMMA-Nontronita. ³⁰	117
Figura 29. Representação esquemática da hidratação dos complexos aqua-metal ($Mz^+ = Na^+$, Ca^{2+} , Fe^{3+}). ²⁴⁶	120
Figura 30. Difratoograma de raios X das argilas antes e após a reação de troca iônica dos íons sódio por ferro.	121
Figura 31. Difratoograma de raios X das argilas antes e após a reação de troca iônica dos íons cálcio por ferro.	122
Figura 32. Imagens de MEV e análise elementar por EDS da argila ripidolita (a) e Fe-ripidolita (b).	124
Figura 33. 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
Figura 34. Imagens de MEV e análise elementar por EDS da argila Laponita modificada com goethita (a) e maghemita (b).	126
Figura 35. Imagens de MEV e análise elementar por EDS da argila nontronita.	127
Figura 36. Termogramas (a) e Derivadas das curvas termogravimétricas (b) para as argilas primitivas sob atmosfera de N_2 .	129
Figura 37. Difratoograma de raios X do diluente nitreto de boro (BN).	130
Figura 38. 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

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

Figura 56. 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 ₂	156
Figura 57. 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 ₂	159
Figura 58. Curvas termogravimétricas (a) e suas derivadas (b) para os nanocompósitos PMMA-Nontronita e o polímero puro em atmosfera de N ₂	161
Figura 59. 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
Figura 60. 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
Figura 61. 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
Figura 62. Termograma e derivada da curva termogravimétrica para o nanocompósito a base de Fe4%-laponita, sob atmosfera de ar sintético.	167
Figura 63. Curvas termogravimétricas (a) e suas derivadas (b) para os nanocompósitos PMMA-Nontronita e o polímero puro em atmosfera de ar sintético.	168
Figura 64. Curvas de taxa de liberação de calor (HRR) do PMMA e seus nanocompósitos com diferentes cargas inorgânicas.....	169
Figura 65. Espectros EXAFS (a) e as respectivas Transformadas de Fourier (b) das argilas primitivas.	175
Figura 66. 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 ⁻) mostrados com esferas vermelhas. O restante dos octaedros Al, Mg, Li estão mostrados em verde, enquanto os tetraedros de sílica são laranja.	176
Figura 67. Espectros de XANES para os íons Fe ²⁺ presente na argila ripidolita e Fe ³⁺ presente na argila nontronita.....	179
Figura 68. Processo de hidrólise em soluções inorgânicas de Fe(III). ³⁰¹	180
Figura 69. Provável estrutura dos dímeros formados pela reação de hidrólise do sal FeCl ₃ .	181

Figura 70. 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). ³⁰⁷	182
Figura 71. 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
Figura 72. 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
Figura 73. 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
Figura 74. 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
Figura 75. Evolução da borda de absorção de raios X durante o tratamento térmico dos óxidos de ferro (a) Maghemita e (b) Goethita.....	188
Figura 76. 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
Figura 77. 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
Figura 78. 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
Figura 79. DRX da amostra goethita coletado ex situ após o tratamento térmico sob atmosfera de N_2	192
Figura 80. Evolução da borda de absorção de raios X durante o tratamento térmico das amostras (a) M-Lap e (b) G-Lap.....	193
Figura 81. 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

Figura 82. Evolução da borda de absorção de raios X registrada in situ durante o tratamento térmico do nanocompósito PMMA-Fe-Rip sob atmosfera de N ₂	197
Figura 83. 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
Figura 84. Resultados de PCA para decomposição do nanocompósito PMMA-Fe-Rip 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>	199
Figura 85. 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
Figura 86. DRX das argilas ripidolita, Fe-ripidolita e do seu respectivo nanocompósito antes e após o tratamento térmico sob atmosfera de N ₂	200
Figura 87. Ilustração da argila ripidolita em diferentes estruturas irregulares.	201
Figura 88. FTIR do nanocompósito PMMA-Fe-Rip obtidos ex situ antes e após o tratamento térmico sob atmosfera de N ₂	201
Figura 89. 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
Figura 90. Evolução da borda de absorção de raios X registrada in situ durante o tratamento térmico do nanocompósito PMMA-Rip sob atmosfera de N ₂	204
Figura 91. Evolução da borda de absorção de raios X registrada in situ durante o tratamento térmico do nanocompósito PMMA-Non sob atmosfera de N ₂	204
Figura 92. 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
Figura 93. Resultados de PCA para o nanocompósito PMMA-Non 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>	206
Figura 94. 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
Figura 95. Difrátogramas de raios X (a) e FTIR (b) do nanocompósito PMMA-Non obtidos ex situ antes e após o tratamento térmico sob atmosfera de N ₂	208

Figura 96. 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
Figura 97. Evolução da borda de absorção de raios X registrada in situ durante o tratamento térmico do nanocompósito PMMA-Fe9%-Lap sob atmosfera de N ₂	210
Figura 98. 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
Figura 99. Resultados de PCA para o nanocompósito PMMA-Fe9%-Lap 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>	212
Figura 100. 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
Figura 101. DRX das argilas laponita, Fe9%-laponita e do seu respectivo nanocompósito antes e após o tratamento térmico sob atmosfera de N ₂	213
Figura 102. 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
Figura 103. Evolução da borda de absorção de raios X registrada in situ durante o tratamento térmico do nanocompósito PMMA-Fe14%-Lap sob atmosfera de N ₂	215
Figura 104. 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
Figura 105. 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
Figura 106. 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 ₂	217
Figura 107. 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
Figura 108. Evolução da borda de absorção de raios X registrada in situ durante o tratamento térmico do nanocompósito PMMA-M-Lap sob atmosfera de N ₂	219

Figura 109. 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
Figura 110. Resultados de PCA para o nanocompósito PMMA-M-Lap 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>	221
Figura 111. 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
Figura 112. Combinação linear do espectro de XANES para o nanocompósito PMMA-M-Lap após a rampa de temperatura (MCR3).....	223
Figura 113. Difratogramas de raios X do nanocompósito PMMA-M-Lap obtidos ex situ antes e após o tratamento térmico sob atmosfera de N ₂	223
Figura 114. 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
Figura 115. Evolução da borda de absorção de raios X registrada in situ durante o tratamento térmico do nanocompósito PMMA-M sob atmosfera de N ₂	226
Figura 116. 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
Figura 117. 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 ₂	228
Figura 118. Evolução dos produtos da decomposição do nanocompósito PMMA-M monitorada por espectrometria de massas sob atmosfera de N ₂	228
Figura 119. Evolução da borda de absorção de raios X registrada in situ durante o tratamento térmico do nanocompósito PMMA-G-Lap sob atmosfera de N ₂	229
Figura 120. 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
Figura 121. Resultados de PCA para o nanocompósito PMMA-G-Lap 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>	231
Figura 122. 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
Figura 123. 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 ₂	233
Figura 124. Evolução dos produtos da decomposição do nanocompósito PMMA-G-Lap monitorada por espectrometria de massas sob atmosfera de N ₂	234
Figura 125. Evolução da borda de absorção de raios X registrada in situ durante o tratamento térmico do nanocompósito PMMA-G sob atmosfera de N ₂	235
Figura 126. 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
Figura 127. Resultados de PCA para o nanocompósito PMMA-G em atmosfera de N ₂ . (a) scree plot, (b) loadings.....	236
Figura 128. Comparação da curva termogravimétrica sob nitrogênio com as espécies determinadas por MCR-ALS para o nanocompósito PMMA-G.	236
Figura 129. Combinação linear dos espectros de XANES obtidos por MCR-ALS durante a decomposição do nanocompósito PMMA-G.	237
Figura 130. Evolução dos produtos da decomposição do nanocompósito PMMA-G monitorada por espectrometria de massas sob atmosfera de N ₂	237
Figura 131. 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
Figura A3. 1. Difrátogramas de raios X das cargas inorgânicas coletadas ex situ após o tratamento térmico a 550 °C sob atmosfera de ar sintético.....	280
Figura A3. 2. Espectro Raman dos nanocompósitos PMMA-óxido de ferro.....	280
Figura A3. 3. Imagens de FEG-MEV dos nanocompósitos PMMA-Fe14%-Lap (a), PMMA-Non (b).....	281
Figura A5. 1. 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
Figura A5. 2. 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

Figura A5. 3. 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
Figura A5. 4. 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
Figura A5. 5. 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
Figura A5. 6. 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
Figura A5. 7. 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
Figura A5. 8. 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
Figura A5. 9. Evolução da borda de absorção de raios X durante o tratamento térmico das Fe-argilas e nontronita em atmosfera de ar sintético.	289
Figura A5. 10. 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
Figura A6. 1. Resultados de PCA para o nanocompósito PMMA-Fe14%-Lap 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>	291
Figura A6. 2. Evolução da borda de absorção de raios X durante o tratamento térmico dos nanocompósitos PMMA-argila em atmosfera de ar sintético.	292
Figura A6. 3. 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
Figura A6. 4. Difratogramas de raios X das cargas inorgânicas coletadas ex situ após o tratamento térmico a 550 °C sob atmosfera de ar sintético.	293
Figura A6. 5. Evolução da borda de absorção de raios X registrada in situ durante o tratamento térmico do nanocompósito PMMA-Fe4%-Lap sob atmosfera de N ₂	294

Figura A6. 6. 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
Figura A6. 7. Resultados de PCA para o nanocompósito PMMA-Fe4%-Lap em atmosfera de N ₂ . (a) trajetória de scores, (b) projeções de scores, (c) loadings e (d) scree plot.	295
Figura A6. 8. 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
Figura A6. 9. Difrátogramas de raios X do nanocompósito PMMA-Fe4%-Lap obtidos ex situ antes e após o tratamento térmico sob atmosfera de N ₂	296
Figura A6. 10. 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

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

Tabela 20. Comparação dos resultados termogravimétricos do PMMA e nanocompósitos obtidos com argila Nontronita em atmosfera de ar sintético.	168
Tabela 21. Dados obtidos no ensaio de MCC, para o PMMA e os nanocompósitos com diferentes cargas inorgânicas.....	170
Tabela 22. Parâmetros estruturais determinados pelo ajuste dos espectros de EXAFS da borda K do Fe.	178
Tabela 23. Parâmetros estruturais para as amostras de Fe-Laponita determinados pelo ajuste dos espectros de EXAFS da borda K do Fe.....	180
Tabela 24. 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
CAPÍTULO 1. Estudo Bibliográfico.....	36
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
CAPÍTULO 2. Parte experimental	90
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
CAPÍTULO 3. Propriedades e decomposição das argilas antes e após troca iônica.....	118
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 ₂) 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
CAPÍTULO 4. Caracterização e estabilidade térmica dos nanocompósitos PMMA-argilas e PMMA-Fe-argilas sob atmosfera de N₂ e ar sintético	144
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 ₂	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 ₂	155
4.8 Estabilidade térmica dos nanocompósitos PMMA-Nontronita sob atmosfera de N ₂	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

CAPÍTULO 5. Estudos por XAS das argilas primitivas.....	173
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
CAPÍTULO 6. Estudo por XAS/Raman/MS acoplado in situ durante a decomposição térmica dos nanocompósitos PMMA-argilas	195
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
CAPÍTULO 7. Conclusões	244
7.1 Conclusões Finais	245
7.2 Perspectivas futuras	249
REFERÊNCIAS.....	251
APÊNDICE – Capítulo 3	280
APÊNDICE – Capítulo 5	281
APÊNDICE – Capítulo 6	291

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.¹

Os plásticos (polímeros) são uma fração grande e crescente da carga de incêndio em residências, ambientes comerciais e transportes.¹⁻⁴ 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.⁵ 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.⁶ 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.⁷ 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.⁸ 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.^{5,9} Dependendo das aplicações finais, diferentes classes de retardantes de chama são usados, no entanto, cada classe está associada a certas desvantagens.¹⁰⁻¹³ 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.¹⁴ 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.^{12,15} 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.¹¹ 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.¹⁶⁻¹⁸ 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.¹⁷ 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.¹⁹ Recentemente, Cheng *et. al.*²⁰ 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.^{16,17,19,21} 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.²²

Nanocompósitos polímero-argila (NCP), além de suas propriedades mecânicas e de barreira superiores,¹⁶ exibem retardamento de fogo aprimorado com uma redução significativa nas taxas de liberação de calor (HRR) (até 70%) em até 30% de carga inorgânica.^{23,24} Além disso, os NCP já são empregados no desenvolvimento comercial como em indústrias automotiva e aeroespacial; algumas aplicações dos NCP são listadas na Tabela 1.²⁵ O desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos está em ascensão, como mostrado em um relatório da BCC Research,^{19,26} 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.²⁵

Polímero	Argila/óxido	Processo	Aplicação/propriedade	Referência
Poli(metacrilato de metila) - acrílico (PMMA)	Nanopartículas de TiO ₂ , 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	http://www.kanekatexa.com/Kane-Ace_AcryliC-Capping-Compound.html
Poliuretano (PU)	Cloisites®(Southern Clay 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 (Nanofils 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 organo-modificadas (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 1999.²⁷ 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.²⁷ Além disso, o nanoconfinamento criado pelas camadas de argila pode induzir a recombinação radicalar e, conseqüentemente, atrasar a despolimerização.²⁸ A presença de metais de transição, como Fe, Cu, Zn, Ti, nas argilas pode aumentar a estabilidade térmica de polímeros,^{18,28-31} 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.*³², 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.^{18,33}

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 1.

Estudo Bibliográfico

1.1 Introdução ao Capítulo 1

Nanocompósitos poliméricos são uma classe relativamente nova de materiais que contém componentes com pelo menos uma dimensão menor que 100 nm. Este capítulo fornece uma introdução a esses nanocompósitos e sua relação com microcompósitos. Além desse tema, outros assuntos relevantes para essa tese serão abordados: estabilidade térmica em polímeros, fundamentos de combustão, sistemas retardadores de chama e suas limitações, e retardamento do fogo por nanocompósitos polímero-argila. Aspectos estruturais básicos de argilominerais, com enfoque nas argilas ripidolita, nontronita e laponita seguido por uma revisão detalhada sobre a influência das argilas na estabilidade térmica dos polímeros e teorias correspondentes associadas também serão abordados. De forma geral, o capítulo apresentará hipóteses de mecanismos através dos quais as argilas podem aumentar a estabilidade térmica dos polímeros. Ênfase especial será dado às principais características do polímero poli(metacrilato de metila) – PMMA e à importância de incremento da sua estabilidade térmica. Finalmente, algumas propriedades e estudos envolvendo óxidos de ferro e nanocompósitos PMMA-óxidos de ferro serão mostrados.

1.2 Problemas relacionados a baixa estabilidade térmica de polímeros

A qualidade de vida da população melhorou significativamente devido ao uso de polímeros sintéticos em uma variedade de utensílios do nosso dia a dia, incluindo filmes, fibras, têxteis, isolamentos, interiores moldados, espumas e revestimentos. Consequentemente, a melhoria das propriedades térmicas e de inflamabilidade dos materiais poliméricos é uma grande preocupação, particularmente no domínio dos transportes, construção civil e engenharia elétrica. Quando uma quantidade suficiente de calor é fornecida a qualquer polímero este se decompõe termicamente, e os produtos desta decomposição sofrem queima. Um dos principais motivos pelos quais se estudam os processos de decomposição dos polímeros orgânicos é exatamente por conta de sua importância em termos de desempenho frente ao fogo.

Os plásticos são materiais à base de carbono, queimam, liberam gases e fumaça quando sujeito a chamas. São excelentes combustíveis e se enquadram na mesma categoria da madeira, couro e muitos outros materiais facilmente inflamáveis, que se degradam em temperaturas relativamente baixas ($\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) gerando produtos de combustão voláteis e gasosos.³⁴

O risco de incêndio pode envolver a combinação de diferentes fatores, como inflamabilidade do polímero e, dos voláteis gerados, a quantidade total de liberação de calor, a

taxa de liberação de calor e de propagação da chama, a densidade e toxicidade da fumaça.³⁵ O efeito narcótico resultante da combinação da elevada concentração de monóxido de carbono com a baixa concentração de oxigênio, torna-se o fator incapacitante mais importante para quem tenta escapar de um incêndio. O controle da fumaça emitida por compostos poliméricos, portanto, é muito relevante e é conseguido somente com a aditivação de agentes supressores de fumaça, incluindo compostos de zinco, boro, estanho, molibdênio e ferro, que estão disponíveis comercialmente.³⁶

De acordo com estatísticas de incêndio nos EUA, uma pessoa morre a cada 169 minutos ou é ferida a cada 30 minutos. De todos os casos de incêndio relatados nos EUA em 2009, cerca de 85% ocorreram em residências a partir de materiais à base de polímeros como colchões, corpos de eletrodomésticos, móveis, revestimentos de isolamento elétrico, entre outros, sendo estes os primeiros constituintes a sofrer ignição.³⁷ A Tabela 2 relaciona a distribuição estatística entre mortes e danos materiais com base em itens domésticos usuais responsáveis pelo início de incêndio.³⁸

Tabela 2. Estatísticas de incêndios domésticos entre 2003-2006 nos EUA.³⁸

Origem da ignição	Nº de incêndios	Nº de Mortes	Danos a propriedade (Bilhões de dólares)
Estofado de móveis	7.400	590	0,4
Colchão/Roupa de cama	11.200	380	0,4
Termoplásticos	29.400	280	0,7
Outros móveis ou utensílios	6.000	170	0,2
Componente de isolamento	32.500	240	1,3
Materiais de cozinha	134.900	130	0,3
Revestimento de parede	8.200	120	0,3
Total	229.600	1910	3,6

A preocupação com a segurança a incêndios gerou a necessidade de materiais poliméricos adequados resultando no aumento da demanda por retardantes de chama. Há uma demanda científica e tecnológica para o aperfeiçoamento da estabilidade térmica de materiais poliméricos, acarretando um aumento acentuado no desenvolvimento destes retardantes na última década. O consumo global de retardantes de chama atingiu 5,6 bilhões de libras em 2017 e deverá superar os 6,9 bilhões de libras em 2023.³⁹

O produto químico retardante de chama de maior participação de mercado em volume, cerca de 25,3% do total, é a alumina tri-hidratada (ATH). Esta porcentagem é bastante próxima a dos retardadores de chama a base de bromo, que apesar de proibidos em grande parte dos países ainda apresentam um consumo de 19,7%.^{40,41} Além de utensílios domésticos, o uso de retardantes de chama tornou-se crucial em sistemas de transporte público (aeronaves, ônibus e trens), onde a segurança para com a vida é primordial, seguida pela diminuição de danos materiais.^{42,43}

1.3 Processo de combustão em polímeros

Uma reação de combustão envolve dois parâmetros fundamentais: o combustível (agente redutor) que é o polímero, e o comburente (agente oxidante), que geralmente é o oxigênio existente no ar. O ciclo de combustão é formado pela chama (calor libertado) que, por sua vez, fornece energia ao material alimentando a sua degradação.³⁴ Em muitos aspectos, a combustão de polímeros é semelhante à combustão de muitos outros materiais sólidos; no entanto, a tendência dos polímeros de espalhar e sustentar a chama longe de uma fonte de calor recebe destaque em uma situação de incêndio. Os polímeros são (macro) moléculas mantidas juntas por ligações químicas secundárias fracas, cujas forças intermoleculares e intramoleculares são similares a de seus monômeros de baixo peso molecular. Estas ligações químicas devem ser quebradas para gerar espécies de combustíveis voláteis, requerendo o fornecimento contínuo de energia térmica (~ 2 MJ/kg) para ignição e para sustentar a queima.¹ Geralmente, após aquecimento a uma determinada temperatura, um polímero irá se decompor e produzir uma quantidade variável de produtos voláteis e um resíduo sólido. O resíduo pode ser carvão carbonoso, inorgânico ou uma combinação de ambos.

Um polímero é um sistema de combustão extremamente complexo. As reações exotérmicas, geralmente de natureza oxidativa, podem ocorrer em três regiões: dentro da fase condensada, na interface entre a fase condensada e a fase gasosa e na fase gasosa.⁴⁴ O equilíbrio entre as diferentes reações químicas envolvidas resultam em um fluxo de energia líquido em todo o sistema. O processo de combustão em materiais poliméricos acontece em cinco etapas, conforme esquematizado na Figura 1. Na primeira etapa ocorre o aquecimento devido a uma fonte de calor que entra em contato com o material potencialmente combustível. Os diferentes componentes do material polimérico atingem suas temperaturas de decomposição originando o início da etapa de pirólise, que ocorre quando os polímeros são aquecidos além da temperatura de transição vítrea (T_g). A T_g pode ser vista como a temperatura além da qual as cadeias de

polímero deslizam umas sobre as outras para formar um semilíquido ou fase borrachosa de sua fase sólida inicial. Durante a pirólise há formação de gases combustíveis (alcanos, alkenos, monóxido de carbono, etc.), gases não combustíveis (vapor d'água, dióxido de carbono), gases corrosivos (cloreto de hidrogênio, brometo de hidrogênio), partículas sólidas (fuligem, fibra de vidros e cargas minerais) e radicais livres.⁴⁵ Os produtos de decomposição de fase condensada não inflamáveis são denominados resíduos carbonizados, que são intrinsecamente estáveis termicamente, mas ainda podem sofrer oxidação lenta, por meio de reações de oxidação sólida. Alguns polímeros, como PMMA, se decompõem sem apresentar resíduo carbonáceo.

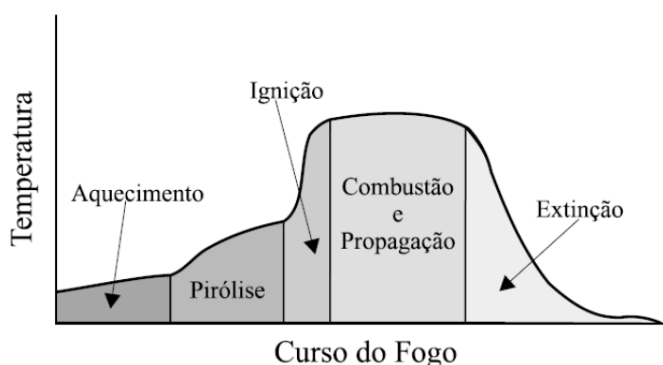
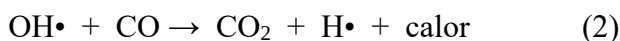
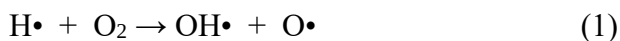


Figura 1. Etapas de combustão em materiais poliméricos.⁴⁶

Do ponto de vista da química, a combustão de voláteis orgânicos leva à formação de espécies altamente reativas, como radicais livres de hidrogênio ($H\bullet$), que se combinam com o oxigênio da atmosfera para produzir hidroxila ($OH\bullet$) e radical de oxigênio ($O\bullet$) [reação (1)]. A reação de combinação entre o radical hidroxila e o monóxido de carbono (CO) é tão exotérmica que gera calor na chama [reação (2)]. O radical hidrogênio gerado na reação (2) é realimentado para a reação (1), levando assim a um processo de combustão autossustentado (retroalimentação térmica).⁴⁷



Na medida em que se difundem a partir da superfície do material polimérico, os produtos da pirólise encontram o oxigênio, que se difunde para a zona de queima gasosa, onde as condições de temperatura e concentração de gases combustíveis e de oxigênio atingem níveis que permitem a ignição por intermédio de uma fonte externa de calor ou, se a temperatura for suficientemente alta, por autoignição, caracterizando a terceira etapa do processo. A temperatura na qual o primeiro fenômeno ocorre é denominada ponto de fulgor, enquanto a temperatura na qual ocorre o segundo evento é denominada ponto de ignição. Nessa etapa a temperatura na qual a energia de ativação da reação de combustão é alcançada e inicia-se a

liberação de calor.⁴⁸ Os principais fatores que influenciam esta etapa são as temperaturas de ignição e de autoignição e o chamado índice de oxigênio, definido como a concentração mínima de oxigênio necessária para sustentar a combustão.

A quarta etapa é a propagação da chama, onde o fogo se propaga através da superfície do material atingindo outras regiões e tornando o processo da queima absolutamente irreversível. O principal fator que afeta esta etapa é o calor de combustão dos componentes do material polimérico.⁴⁸

Na medida em que o fogo vai se alastrando por todas as regiões do corpo polimérico, a quantidade de material combustível e de oxigênio (caso o sistema seja fechado) vai diminuir até que o calor gerado pelas reações de combustão não seja mais suficiente para sustentar o mecanismo de retroalimentação térmica. O processo da queima entra, então, no estágio de extinção.⁴⁸

O mecanismo de decomposição é altamente dependente, como já mencionado, das ligações mais fracas, e também da presença ou ausência de oxigênio nas fases sólida e gasosa. Portanto, a decomposição térmica do polímero poderá ser não oxidante e termicamente oxidante.³⁴ Sob uma atmosfera inerte, os polímeros experimentam volatilização via decomposição térmica enquanto sob condições atmosféricas a decomposição termo-oxidativa predomina. A decomposição termo-oxidativa é mais influente durante a fase de pré-ignição, enquanto sob chamas da combustão é a decomposição térmica via radicais livres que alimenta a chama. Além disso, o grau da decomposição termo-oxidativa é governado pela suscetibilidade da cadeia ao ataque de oxigênio. Um esquema geral de combustão termo-oxidativa para material polimérico é apresentado na Figura 2, onde produtos de decomposição da fase condensada não inflamáveis são denominados resíduos carbonáceos.

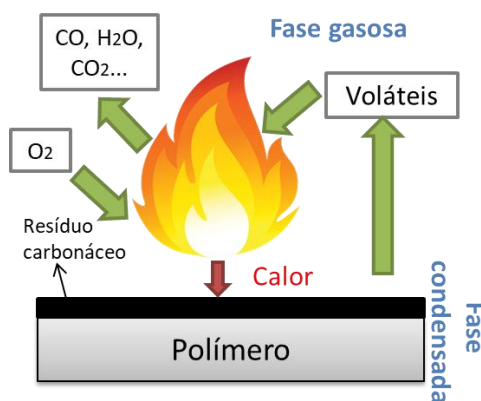


Figura 2. Esquema de decomposição termo-oxidativa para materiais poliméricos.

1.3.1 Retardantes de chama

Os retardantes de chama são aditivos utilizados em materiais poliméricos, cujo principal objetivo é inibir ou interromper o processo de combustão descrito anteriormente, com a finalidade de proteger a vida das pessoas, reduzir ferimentos e destruição de propriedades, e diminuir a emissão de poluentes oriundos da queima. Em função de sua natureza, os sistemas retardadores de chama podem atuar fisicamente (por resfriamento, formação de uma camada protetora, diluição do combustível) ou quimicamente (reação na fase condensada ou gasosa), e podem interferir nos vários processos envolvidos na combustão do polímero (aquecimento, pirólise, ignição, propagação de calor, degradação).⁴⁹ As características desejáveis para um retardante de chama são: efeito durável com pequenas/médias concentrações; gerar pouca fumaça; reduzir a taxa de liberação de calor; baixa ou nenhuma toxicidade; fácil incorporação; anticorrosivo; não alterar as propriedades intrínsecas do polímero; baixo custo.⁵⁰

Desde a antiguidade o homem busca formas de controlar o fogo, seja através da formação de brigadas de combate a incêndios no Egito antigo, ou com o desenvolvimento de sistemas retardantes de chama mais rústicos para proteção dos materiais de construção, tais como o vinagre ou alume (sulfato de alumínio e potássio hidratado, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$).⁵¹

Segundo Bourbigot *et al.*,⁵² o desenvolvimento industrial de retardantes de chama teve início em 1735, com a publicação de uma patente por Obadiah Wyld, para reduzir a inflamabilidade de tecidos e papeis usando uma mistura de alume, bórax (borato de sódio, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) e vitriol (provavelmente sulfato de ferro impuro, $Fe_2(SO_4)_3$). Em 1786 Gay-Lussac, na França, foi designado para estudar meios de reduzir a inflamabilidade de tecidos utilizados nos teatros, tendo sugerido o uso de uma mistura de fosfato de amônio, cloreto de amônio e bórax. Estas misturas mostraram-se eficientes e tiveram amplo uso ao longo do século XIX. O primeiro pesquisador que estudou sistematicamente os mecanismos de retardância de chama em tecidos foi William Perkin, no início do século XX. Os retardantes de chama modernos, utilizados em tecidos, papeis e especialmente plásticos, foram desenvolvidos com base em seus estudos. Entretanto, segundo Green *et al.*,⁵² foi apenas na década de 1960–1970 que o desenvolvimento de retardantes de chama ganhou elevada importância industrial e desencadeou inúmeras pesquisas de retardantes de chama para polímeros conforme as demandas e necessidades de cada década. A Tabela 3 mostra a evolução do desenvolvimento de retardantes de chama em polímeros.

Tabela 3. Principais impulsionadores em pesquisa e desenvolvimento de retardantes de chama para polímeros.⁵¹

Década	Evento	Demanda
1960	Disponibilidade generalizada de produtos poliméricos a baixo custo – mais incêndios graves	Redução da inflamabilidade através do aumento do ponto de ignição
1970	Excesso de fumaça	Redução da fumaça emitida na queima
1980	Desenvolvimento do Cone Calorimétrico (ênfase no pico da taxa de liberação de calor, ao invés do tempo de ignição)	Redução do pico de liberação de calor
1990	Aumento de mortes por inalação de fumaça	Redução da emissão de gases tóxicos
2000	Retardantes de chama halogenados disseminados por todo o ecossistema	Redução de retardantes de chamas halogenados
2010 e 2020	Mudanças climáticas e outras preocupações ambientais	Retardantes de chamas ecológicos e sustentáveis

1.3.2 Funcionamento dos retardantes de chama

A introdução de aditivos retardantes de chama, sem dúvida, constitui o método mais simples para tornar o polímero menos inflamável. São dois tipos de aditivos: os retardadores de chama reativos e os não reativos. Os retardadores de chama reativos são os compostos que contêm heteroátomos incorporados quimicamente nas cadeias do polímero resultando em algum nível de retardância de chama. Os retardantes de chamas também podem ser misturados fisicamente com determinado polímero, não ocorrendo reação química entre os compostos e polímero. Os retardadores de chama mais abundantemente utilizados atualmente são baseados

em seis componentes: bromo, cloro, alumínio, fósforo, boro e antimônio. Além destes, o silício também pode resultar em um certo grau de retardamento de chama.

Embora os retardantes de chama possam diferir uns dos outros em termos de estrutura química, certos mecanismos gerais de ação são aplicáveis a várias classes de retardadores de chama.⁵⁰ Os retardadores de chama podem ser ativos em fase gasosa e ativos em fase condensada através de uma ação física ou química, interferindo em uma etapa particular do processo de queima.⁵³ Devido a isso, os retardantes de chama são classificados principalmente com base em seu modo de ação.

A) Ação física

A decomposição endotérmica de alguns aditivos retardadores de chama induz uma diminuição da temperatura pelo consumo de calor, o que causa algum resfriamento do meio para temperaturas abaixo das requeridas para a ocorrência de pirólise. Nesta categoria, podemos mencionar a alumina tri-hidratada (ATH) ou o hidróxido de magnésio, que começam a liberar vapor de água em aproximadamente 200 e 300 °C, respectivamente. Tal reação endotérmica é conhecida por agir como um “dissipador de calor”. Quando os retardadores de chama se decompõem, com a formação de gases inertes (H_2O , CO_2 , NH_3 , etc.), a mistura de gás combustível é diluída, o que limita a concentração de reagentes e retarda o ponto de ignição.³⁴

Além disso, alguns aditivos retardadores de chama levam a formação de uma camada protetora sólida ou gasosa entre a fase gasosa e a fase sólida, onde ocorre a combustão e a degradação térmica, respectivamente. Essa camada protetora limita a transferência de matéria, como gases voláteis combustíveis e oxigênio, a quantidade de gases de decomposição produzidos diminui significativamente e o processo de retroalimentação térmica é retardado ou interrompido, o que causa resfriamento da fase condensada, inibindo a pirólise e as reações de combustão.³⁴

B) Ação Química

Retardância de chama por modificação química pode ocorrer tanto na fase gasosa quanto na fase sólida (condensada). O mecanismo de radicais livres do processo de combustão pode ser interrompido pela incorporação de aditivos retardadores de chama que preferencialmente liberam radicais específicos (por exemplo, $Cl\bullet$ e $Br\bullet$) na fase gasosa. Estes radicais podem reagir com as espécies altamente reativas (como $H\bullet$ e $OH\bullet$) para formar moléculas menos reativas ou mesmo inertes. Esta modificação na reação de combustão leva a uma diminuição acentuada nos fenômenos exotérmicos da reação, causando uma diminuição

da temperatura e, portanto, uma redução no combustível produzido. Exemplos deste tipo de retardadores de chama incluem organoclorados, organobromados e compostos de fósforo.⁵

Na fase condensada, dois tipos de reações químicas desencadeados por retardadores de chama são possíveis: primeiro, os retardadores de chama podem acelerar a ruptura das cadeias de polímero, causando um fluxo pronunciado dos fragmentos para fora da esfera de influência da chama, que por falta de combustível, se reduz ou é extinta. Alternativamente, o retardador de chama pode causar a formação de uma camada de carbono na superfície do polímero, a qual atuará fisicamente como uma camada protetora. Isto pode ocorrer, por exemplo, pela ação desidratante do agente sobre o polímero, gerando ligações duplas, as quais podem provocar a carbonização da superfície através de ligações cruzadas e ciclização.³⁴

C) Efeitos sinérgicos

Por definição, sinergismo implica no desempenho aprimorado do sistema composto de polímero mais retardador de chama, que foi otimizado em presença de dois ou mais aditivos^{34,50}. Esses sinergismos resultam em estabilidade térmica aprimorada e maior formação de carvão.^{54,55} É comum o fato de um certo retardante de chama ter pouco ou nenhum efeito quando usado isoladamente, mas reduzir significativamente a quantidade necessária de outro retardante, usualmente o mais caro, quando ambos são usados em conjunto. Um caso típico de sinergia é o uso de retardantes de chama a base de boro juntamente com trióxido de antimônio.

Os boratos possuem baixa eficiência quando usados isoladamente, porém são muito mais baratos, de modo que podem substituir o trióxido de antimônio em parte e juntos agregarem resultados de retardância melhores. Durante a etapa de aquecimento, estes compostos fundem-se, formando uma camada de borax sobre o substrato, que isola a zona de pirólise da zona de queima gasosa, inibindo o mecanismo da retroalimentação térmica.⁴⁸

O óxido de antimônio Sb_2O_3 é praticamente o único composto de antimônio usado como retardante de chama, não apresentando quase nenhuma eficiência quando usado isoladamente. Entretanto, quando utilizado em conjunto com retardantes de chama halogenados, observa-se uma poderosa sinergia positiva.

Os retardadores de chama à base de halogênio de fórmula geral RX , onde R é um radical orgânico e X um halogênio, funcionam na fase gasosa eliminando radicais e, assim, reduzindo a taxa de liberação de calor.^{38,49,56} Os radicais de alta energia $\text{HO}\cdot$ e $\text{H}\cdot$ formados nas etapas iniciais de combustão são neutralizados pelo composto carbohalogenado, através do seguinte mecanismo:

Inicialmente ocorre a dissociação do agente halogenado:



- O radical halogenado reage então com uma ligação C-H, para formar o ácido halogenídrico correspondente:



- O ácido formado reage com os radicais de alta energia, estabilizando-os e interrompendo o mecanismo que sustenta a combustão.



- Os radicais de alta energia são substituídos pelos radicais halogenídricos X de baixa energia, incapazes de manter as reações de combustão.
- Posteriormente o ácido é regenerado pela reação do radical halogenídrico com uma ligação C-H, atuando como um catalisador:



A redução da liberação de calor será maior com a formação de carvão através de retardadores de chama à base de fósforo ou óxido de antimônio que são usados sinergicamente com retardadores de chama à base de halogênio como meio de melhorar o desempenho de retardamento ao fogo.⁵⁷ Exemplos de retardadores de chama à base de halogênio incluem óxido de decabromodifenil com trióxido de antimônio, éter decabromodifenílico, entre outros.⁵⁶

A efetividade dos retardantes de chama halogenados, teoricamente, deveria aumentar na sequência: F<Cl<Br<I. Porém, os retardadores de chama que contêm flúor são estáveis e não emitem radicais de halogênios, enquanto os iodados têm baixa estabilidade térmica, o que impede seu uso em produtos poliméricos comerciais. O bromo e o cloro podem ser liberados facilmente, participando ativamente do processo de combustão. Entretanto, as preocupações envolvendo a contaminação humana e ambiental causada por dioxinas tóxicas e furanos, liberados durante a combustão de halogênios, levaram à busca por retardantes de chama sem esses componentes. Para substituir retardantes de chama que exibem certo grau de toxicidade, geralmente são incorporados altos teores de substâncias inorgânicas que encarecem o processo, dificultam o processamento e acarretam perda de propriedades do polímero. Recentemente, nanocompósitos polímero-argila emergiram como uma alternativa promissora nesta área, apresentando vantagens significativas em relação às formulações convencionais.^{23,58}

1.4 Nanocompósitos polímero-argila

Em 1959, Richard Feynman (Nobel de Física em 1965) marcou o início dos estudos aplicados a nanotecnologia quando dissertou à Sociedade Americana de Física, sobre um futuro em que se poderiam desenvolver novos materiais através de mudanças no nível atômico, em escala nanométrica.¹⁹

A nanotecnologia pode ser brevemente definida como a criação, processamento, caracterização e utilização de materiais/dispositivos em sistemas que possuam dimensões da ordem de 0,1 a 100 nm,⁵⁹ exibindo modificação significativa nas propriedades físicas, químicas e biológicas. As aplicações industriais da nanotecnologia ganham cada vez mais mercado,^{60,61} incluindo-se o campo da retardância à chama, onde ela desponta como uma tendência muito importante, ainda em processo de exploração^{34,62}. Neste contexto, a partir de 1990 um número considerável de pesquisas foi direcionado aos nanocompósitos poliméricos contendo modificadores com dimensões nanométricas.⁶³

Nanocompósitos híbridos orgânico-inorgânicos são materiais nos quais a fase orgânica é constituída por polímeros e a fase inorgânica pode ser composta por uma extensa variedade de materiais tais como nanopartículas metálicas, nanopartículas de óxidos, nanotubos ou argilas.^{23,64} A fase contínua é chamada de matriz enquanto a outra é a fase dispersa. Os nanocompósitos poliméricos são materiais em que pelo menos uma das dimensões da fase inorgânica está em escala nanométrica.

O crescente desenvolvimento e aplicação dos nanocompósitos, tanto na indústria como na academia, é devido a suas propriedades únicas,⁶⁵ maior resistência ao impacto e ao calor,⁶⁶ diminuição da permeabilidade de gases,⁶⁷⁻⁶⁹ menor inflamabilidade^{17,70,71} e maior biodegradabilidade.⁷² Os nanocompósitos poliméricos apresentam propriedades mecânicas e térmicas geralmente superiores aos compósitos convencionais (devido à área de contato maior entre o polímero e a fase dispersa). Ademais, o elevado valor da razão de aspecto dos reforços incorporados propicia, em muitos casos, importantes propriedades de barreira. A baixa permeabilidade, melhor resistência química e maior retardância de chama são atribuídas às melhores propriedades de barreira dos nanocompósitos. O caminho para obtenção de tal desempenho consiste na habilidade de dispersar, individualmente, partículas com alto fator de forma na matriz polimérica.^{73,74}

As partículas que são empregadas na obtenção de nanocompósitos podem ser classificadas segundo suas dimensões, conforme ilustrado na Figura 3. Nanotubos e nanofios

são exemplos de partículas 1D, enquanto os materiais lamelares como o grafeno, as argilas e demais silicatos são partículas 2D (nanocamadas), e os fulerenos, nanoesferas metálicas ou de óxidos, representam as partículas 3D.^{75,76}

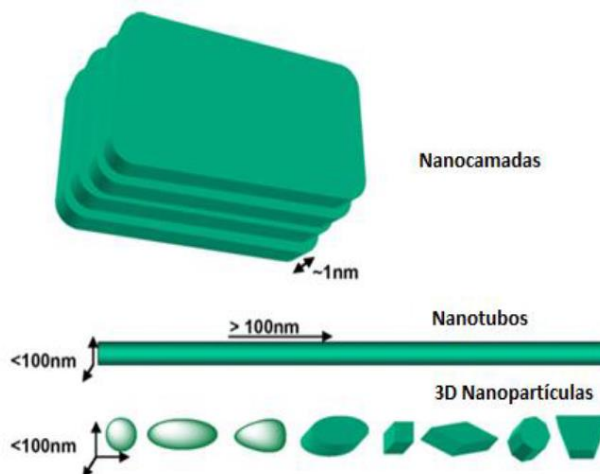


Figura 3. Tipos de nanopartículas que podem ser empregadas na obtenção de nanocompósitos.⁷⁵

O desempenho do nanocompósito depende de uma série de características das nanopartículas, como o tamanho, razão de aspecto, área de superfície específica, fração de volume, compatibilidade com a matriz e dispersão. Na verdade, a dispersão das nanopartículas é o principal desafio para o aprimoramento máximo das propriedades (retardamento de chama, propriedades mecânicas, de barreira, térmicas, etc.) que dependem da carga, que necessariamente será inferior à de um microcompósito. A interface entre a matriz e a partícula também desempenha um papel muito importante, pois a elevada área de superfície leva a mudança no estado macromolecular em torno das nanopartículas (por exemplo, gradiente de composição, cristalinidade, mobilidade alterada, etc.), que modifica o comportamento geral do material.⁷⁷

Entre os nanocompósitos de matriz polimérica de baixo custo que estão disponíveis industrialmente, os preparados com argilas estão entre os mais estudados cientificamente, e também são objeto de uma série de testes comerciais, desde o primeiro trabalho da Toyota levando ao uso de híbridos de náilon6-argila em peças de automóveis em 1989. A adição de apenas 4,7% em volume da argila montmorilonita no polímero náilon-6 resultou em melhorias pronunciadas nas propriedades térmica e mecânicas, tal como a temperatura de deflexão térmica que aumentou em 87°C.⁶³ Outra característica impressionante de nanocompósitos e compostos nano-preenchidos é a melhoria simultânea de múltiplas propriedades, além da introdução de novas funcionalidades.⁷⁸

1.5 Morfologia dos nanocompósitos polímero-argila

O grau de dispersão da argila e a força da interação interfacial entre a fase inorgânica e a matriz contínua são os principais fatores na determinação da microestrutura e das propriedades dos compósitos resultantes. A natureza do polímero, o tipo de argila, a extensão de modificação de superfície e o método de preparação do compósito afetam a extensão da dispersão e intercalação da partícula de argila.⁷⁹ Devido a esses fatores, quatro morfologias são possíveis quando a argila é misturada ao polímero: composto separado por fases (microcompósito convencional), nanocompósito intercalado, nanocompósito esfoliado e nanocompósito enxertado, como esquematizado na Figura 4.

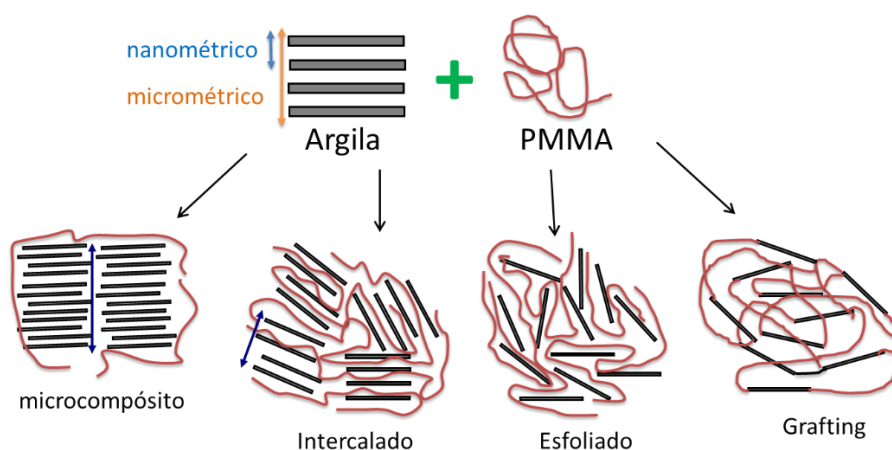


Figura 4. Estruturas esquemáticas de microcompósitos tradicionais e nanocompósitos intercalados, esfoliados e enxertados (*grafting*).⁸⁰

O microcompósito ou compósito convencional é obtido quando as cadeias de polímero dificilmente penetram e se intercalam entre as lamelas da argila, o que pode ser atribuído à fraca interação entre partículas de argila e polímeros decorrente da incompatibilidade entre essas duas fases. Como resultado ocorre a formação de agregados de tactoides, de forma que o difratograma de raios X mostra que a distância basal (d_{001}) se mantém inalterada indicando que não houve alteração do espaço interlamelar. Consequentemente, obtém-se apenas um compósito convencional (em microescala), exigindo um grande carregamento de argila para obter um aprimoramento significativo em suas propriedades físicas.⁸¹⁻⁸³ Por outro lado, o nanocompósito intercalado é formado quando as cadeias poliméricas migram e penetram no espaçamento entre as lamelas da argila, contribuindo significativamente com o aumento do espaçamento basal sem que as forças eletrostáticas de interação entre as camadas da argila sejam totalmente dissipadas. Observa-se que o nanocompósito polímero-argila formado

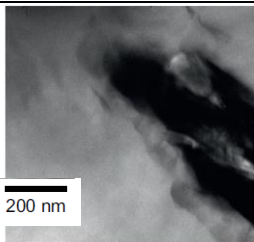
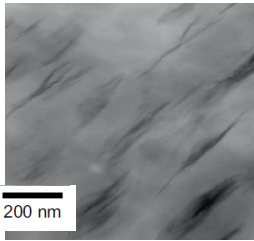
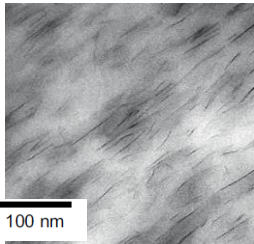
permanece em um empilhamento regular e ordenado. Essa estrutura é alcançada pela redução da energia superficial da argila promovida pela adição prévia de um cadeia orgânica que facilita a interação com as moléculas do polímero.⁸⁴ Obviamente, essa estrutura exibirá propriedades melhores do que o composto separado por fase quando a quantidade idêntica de argila é adicionada. Contrariamente, no nanocompósito enxertado (*grafting*) uma ligação covalente é estabelecida entre o polímero e a argila, o que aumenta consideravelmente a resistência mecânica e térmica.^{85,86} A ligação do polímero pode ser restrita à superfície da argila (o espaçamento basal se mantém inalterado), pode ocorrer na região interlamelar, neste caso com expansão do espaçamento basal (d001) e outra forma seria a extremidade do polímero ligar-se a uma camada esfoliada de silicato. Este último é semelhante a uma estrutura delaminada com polímero circundante nas camadas esfoliadas de silicato.¹⁷

A morfologia esfoliada ou delaminada é obtida quando as camadas (~1nm) estão bem separadas umas das outras e individualmente dispersas na matriz polimérica, de modo que a periodicidade regular das plaquetas de argila é completamente desorientada. Para esta estrutura prevalecer, as forças eletrostáticas de interação entre as placas são superadas pela inclusão das cadeias poliméricas.⁶⁹

A Tabela 4 apresenta a relação entre tamanho da partícula, número de partículas e superfície relativa, evidenciando o crescimento da superfície da partícula quando se vai de um aglomerado até uma estrutura plenamente esfoliada.⁸⁷ É importante estudar nano morfologias em nanocompósitos polímero-argila, pois cada forma poderá afetar o desempenho de retardantes de chama de diferentes maneiras.

Estudos avaliando a relação entre o deslocamento do pico do difratograma (indicativo de estrutura intercalada) com a quebra de tactoides (*peeling*) para uma estrutura esfoliada sugerem que, embora não ocorra deslocamento do pico d001, a diminuição da sua intensidade pode ser um indicativo de quebra de aglomerados ocasionando maior dispersão das lamelas da argila ao longo da matriz. Bischoff *et al.*⁸⁸ estudaram nanocompósitos de polipropileno e argila modificada organicamente, PP-g-MA, com objetivo de compreender a morfologia dos nanocompósitos, ou seja, o grau de dispersão da argila na fase contínua, para correlacioná-las com as propriedades finais obtidas. Como resultado, os nanocompósitos apresentaram o pico do difratograma menos intenso, devido a quebra dos aglomerados e maior dispersão das lamelas da argila ao longo da matriz. A análise estatística das imagens de transmissão e a razão de aspecto (comprimento/espessura) das partículas de argila confirmaram esses resultados.

Tabela 4. Possíveis morfologias para nanocompósitos polímero-argila.^{83,89}

Tipo de estrutura	Morfologia (MET Imagens)	Dimensão	Superfície relativa
Agregada ou Tactoides		0,1-10 μm	10^2 - 10^3
Intercalada e enxertada		10-100 nm	10^4
Esfoliada		1 nm	10^5

A obtenção de uma estrutura esfoliada é a almejada porque nesta morfologia a argila tende a estar dispersa, incrementando a área de contato com o polímero e melhorando as propriedades em uma maior extensão que nas morfologias anteriormente citadas. As propriedades térmicas são dependentes do grau de dispersão, e mais recentemente, verificou-se que a composição química da nanopartículas também influencia na estabilidade térmica.⁹⁰ No entanto, uma estrutura completamente esfoliada é difícil de ser alcançada na prática. Como resultado de processamento, muitas estruturas intermediárias podem ser observadas e também a mistura de dois ou mais tipos de morfologia no interior do mesmo material.²² É raro formar uma única morfologia, ou seja, a morfologia imiscível-intercalada-esfoliada-enxertada pode ser muito comum.¹⁷

Como discutido até aqui, as argilas podem modificar certas propriedades dos polímeros. Nesse contexto, esse trabalho busca compreender como as argilas aumentam a estabilidade térmica dos polímeros.

1.6 Argilas

A definição clássica designa argila como rochas, nas quais os argilominerais são os componentes característicos, por isso, muitas das vezes a denominação argila está na verdade referindo-se ao argilomineral predominante. Trata-se de um material natural, terroso, que apresenta granulação fina e plasticidade variável quando misturado com água. Os argilominerais são quimicamente compostos por silicatos hidratados de alumínio, magnésio ou ferro, com partículas de tamanho médio inferior a 2 μm e de estrutura cristalina lamelar ou fibrosa. As argilas ainda podem conter outros materiais e minerais, tais como matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, calcita, feldspato, dolomita e outros minerais residuais cristalinos ou amorfos.⁹¹

Os argilominerais lamelares ou em camadas são denominados filossilicatos (do grego *phyllos* significa folha) e são classificados com base na semelhança de sua composição e estrutura cristalina.⁹²

1.6.1 Estrutura e classificação dos argilominerais

A estrutura atômica dos argilominerais é composta por duas unidades com coordenações diferentes, uma tetraédrica e outra octaédrica. A combinação de folhas octaédricas e tetraédricas de um argilomineral é denominada lamela. As lamelas dos filossilicatos podem ser formadas pela combinação de uma folha tetraédrica e uma octaédrica (1:1), pela combinação de duas folhas tetraédricas e uma octaédrica (2:1) ou ainda por quatro folhas, em que as folhas tetraédricas e octaédricas são alternadas no arranjo (2:2).^{91,93-95}

Geralmente as folhas tetraédricas são de silício e as octaédricas de alumínio. Porém, diferentes elementos podem ocupar os sítios tetraédricos e octaédricos dando origem a um grande número de argilominerais. Os vértices dos grupos tetraédricos e octaédricos são compostos por átomos de oxigênio e por hidroxilas. Grupos octaédricos, geralmente, possuem um certo grau de substituição isomórfica por átomos de magnésio e ferro, entre outros. Substituição isomórfica é a permutação de um cátion por outro de tamanho e coordenação similar, mas de menor valência de forma a não provocar distorção na estrutura. Este processo gera lamelas com carga líquida negativa permanente, resultando na sorção de cátions, normalmente cátions de metais alcalinos e alcalinos terrosos, para contrabalancear a carga existente e levar o sistema à neutralidade. Este cátions são trocáveis, isto é, podem ser substituídos por outros cátions ou moléculas, propriedade importante nos argilominerais.⁹⁶ O

excesso de cargas negativas nos argilominerais e a sua capacidade de troca dos cátions por outros, ou mesmo moléculas, são quantificadas por uma propriedade específica conhecida como capacidade de troca catiônica (CEC, *cation exchange capacity*) e é expressa em centimols de carga por quilograma de silicato ou miliequivalente de carga positiva por 100 gramas de argila.⁹⁷ Esta propriedade é altamente dependente da substituição isomórfica.

O empilhamento das camadas produz um espaçamento regular entre as camadas chamado de espaço interlamelar ou galeria. As dimensões laterais podem atingir 30 nm para argilas organofílicas ou mesmo maiores. Este dado resulta em uma elevada razão de aspecto (10-1000), e quanto maior esta razão, maior será a superfície específica, o que significa aumento na área de contato com o polímero adicionado.

A Figura 5 representa de modo esquemático a estrutura dos principais argilominerais evidenciando o espaço entre as camadas (espaço interlamelar ou galerias) das argilas vermiculita e smectita no qual se encontram os cátions trocáveis. O empilhamento das camadas é mantido por forças polares relativamente fracas e por forças de van der Waals. Essas ligações fracas são responsáveis pela fácil clivagem paralela aos planos basais, de onde resultam as diversas morfologias apresentadas em nanocompósitos polímero-argila. O empilhamento varia de 200 a 2000 lamelas sendo seu espaçamento dependente da densidade de carga nas camadas, raio dos cátions neste espaço e seu grau de hidratação. Os cátions presentes no espaço lamelar podem ser hidratados em solução aquosa, ou inchamento da argila responsável por expandir o espaço entre as camadas.^{98,99} O grau de hidratação interfere diretamente no espaçamento basal da argila primitiva,¹⁰⁰ de forma que outras moléculas podem ser intercaladas e, em uma situação limite, causar a separação das camadas.

A classificação mais usual das argilas lamelares depende da forma como as folhas tetraédricas e octaédricas se organizam, do tipo de empacotamento (1:1, 2:1 ou 2:2)¹⁰¹ mas os filossilicatos também podem ser classificados com base na ocupação octaédrica, carga da cela unitária, tipo de cátions interlamelares, forma anidra e hidratada, e natureza dos espaços interlamelares. Este último caracteriza as argilas em expansíveis, moderadamente expansíveis, com baixo potencial de expansão e não expansíveis. A Tabela 5 apresenta a classificação dos silicatos em camadas. As espécies do grupo/família da caulinita e da esmectita são as mais abundantes na natureza.

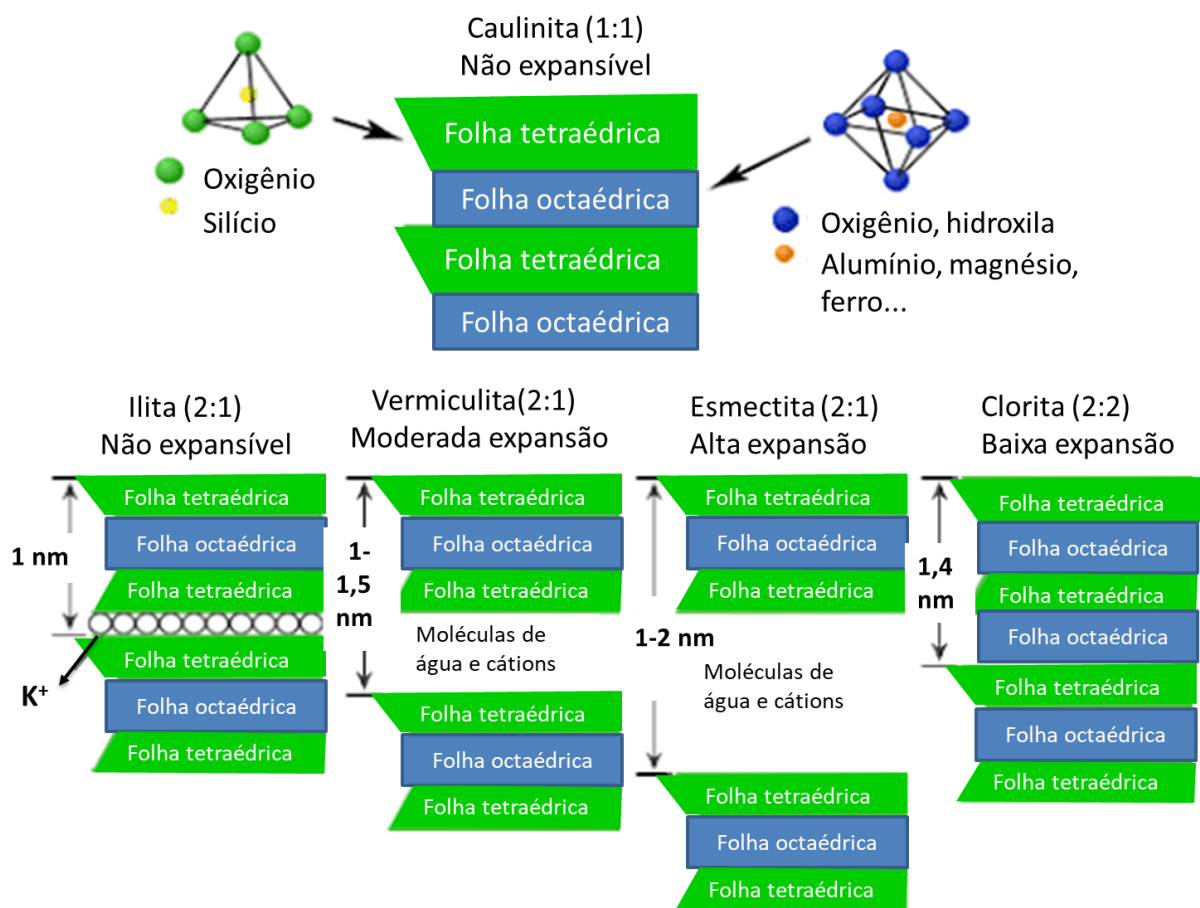


Figura 5. Representação esquemática da estrutura de diferentes argilominerais.¹⁰²

Tabela 5. Classificação dos filossilicatos.¹⁰³

Empacotamento	Grupo	Argilomineral
1:1	Caolinita	Caolinita, Halosita, Nacrita
	Serpentina	Crisotilita, Lizardita, Amesita
2:1	Talco	Pirofilita
	Esmeclita	Montmorilonita, Saponita, Hectorita (Laponita), Beidelita, Sauconita, Nontronita, Ilita
	Vermiculita	Vermiculita
	Mica	Muscovita, Paragonita, Lepidolita, Margarita,
	(Muscovita)	Clintonita, Anandita
2:2	Clorita	Cookeita, Sudoita, Clinochloro (Ripidolita), Chamosita, Nimita

1.6.2 Grupo das Esmeclitas: Laponita e Nontronita

As argilominerais mais empregadas como carga em nanocompósitos de matriz polimérica são da família/grupo das esmeclitas devido à sua alta razão de aspecto, capacidade de troca de catiônica (CEC) e maior disponibilidade.^{19,80,84,97}

Os argilominerais esmeclíticos mais importantes, do ponto de vista industrial, são a montmorilonita, nontronita, saponita e hectorita, sendo a montmorilonita a mais encontrada nos depósitos naturais em quantidade de interesse comercial.^{104,105} A Tabela 6 apresenta algumas fórmulas estruturais ideais desses principais filossilicatos de arranjo 2:1, os colchetes representam sítios octaédricos, os parênteses os sítios tetraédricos e as chaves os cátions interlamelares (normalmente, K^+ , Ca^{2+} , Na^+) e as águas de hidratação.^{19,94,106}

Tabela 6. Fórmulas estruturais ideais de alguns argilominerais do grupo das esmeclitas.⁹⁶

Arranjo das camadas/grupo	Argilomineral
2:1 Esmeclita	Montmorilonita
	$\{M_{x/n}^{+n} yH_2O\}[Al_{4-x}Mg_x](Si_8)O_{20}(OH)_4$
	Hectorita (Laponita)
	$\{M_{x/n}^{+n} yH_2O\}[Al_{4-x}Li_x](Si_8)O_{20}(OH)_4$
	Nontronita
	$\{M_{x/n}^{+n} yH_2O\}[Fe_{4-x}Mg_xAl_x](Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$

Os argilominerais deste grupo exibem extensas substituições isomórficas tanto nas folhas tetraédricas quanto nas octaédricas. Grande parte destas substituições ocorrem com cátions de mesma valência não originando cargas negativas superficiais, enquanto as substituições por cátions de menor valência originam o aparecimento de cargas, notadamente as substituições tetraédricas do Si^{4+} por Al^{3+} e Fe^{3+} e as substituições octaédricas de Al^{3+} e Fe^{3+} por Mg^{2+} , Fe^{2+} e Li^+ . Estas substituições resultam em carga negativa superficial média de 0,2 a 1,2 por cela unitária.^{99,107} A distribuição teórica de carga na camada de esmeclitas sem considerar substituições na estrutura é apresentada na Tabela 7. A substituição isomórfica é responsável pela variedade de argilominerais da família das esmeclitas (Tabela 5); em porcentagem moderada, a substituição de silício por alumínio nas posições tetraédricas origina a beidelita, enquanto a substituição octaédrica de magnésio, ferro e lítio, isoladamente ou em combinação, originam a montmorilonita, nontronita e hectorita/laponita, respectivamente. Esta

variação de carga e de composição na estrutura é a responsável por muitas propriedades físicas das esmectitas, como a capacidade de inchamento e o comportamento reológico.⁹⁶

A hectorita sintética, comumente conhecida como argila Laponita (Lap), é uma nanoargila com alta pureza química e aparência de um pó branco fino.⁹⁶ Possui propriedades físico-químicas únicas, comparado às demais esmectitas, tais como: boa dispersão em sistemas aquosos, capacidade de formar filmes e géis translúcidos, pequeno tamanho do cristalito e grande capacidade de troca catiônica.

Tabela 7. Distribuição de carga em esmectitas, sem substituição isomórfica.⁹⁴

Espécie	Carga	Localização
6O^{2-}	-12	Folha tetraédrica
4Si^{4+}	+16	
$4\text{O}^{2-} + 2\text{OH}^-$	-10	Íon comum em ambas as folhas
4Al^{3+}	+12	Folha octaédrica
$4\text{O}^{2-} + 2\text{OH}^-$	-10	
4Si^{4+}	+16	Folha tetraédrica
6O^{2-}	-12	

A Laponita é um silicato que possui íons sódio hidratado entre as galerias de forma a neutralizar as cargas geradas pela substituição isomórfica de átomos de magnésio por lítio (vide fórmula estrutural).¹⁰⁹ Esta argila sintética, introduzida no mercado internacional pelas Indústrias de Laporte¹⁰⁸ entre 1965 e 1970, é amplamente utilizada em aplicações industriais para modificar as propriedades reológicas de líquidos como, tintas, produtos de limpeza doméstica e de higiene pessoal, revestimentos de superfície e produtos agrícolas, dentre outros.¹¹⁰ Além disso, a Laponita é utilizada para construir nanocompósitos otimizados.¹¹¹

A Laponita é produzida pela combinação de sais de magnésio, sódio e lítio com silicato de sódio a taxas e temperaturas bem controladas. O precipitado amorfo obtido é cristalizado parcialmente a alta temperatura, filtrado, lavado, seco e moído originando um pó branco fino. Sua estrutura é constituída por pilhas de cristais (partículas) agregados com dimensões nanométricas, que ocorre devido a atração eletrostática entre os íons sódio (Na^+) e os elétrons compartilhados entre os cristais. Os cristais de Laponita têm formato de disco com diâmetro de aproximadamente 25 nm, espessura de aproximadamente 1 nm (Figura 6 (a)) e densidade de $2,53\text{ g/cm}^3$.¹¹² A estrutura cristalina da Laponita (Figura 6 (b), empilhamento 2:1) é composta por seis íons magnésio divalentes, camada octaédrica com carga positiva +12 relacionado a

estrutura idealizada. Entretanto, como alguns íons magnésio são substituídos por íons lítio monovalentes e algumas posições estão vazias, a cela unitária adquire uma carga negativa de -0,7. Esta carga negativa é neutralizada pelos íons sódio, livres para se mover nas regiões interlamelares e ser trocados por outros cátions ou moléculas surfactantes em solução, alterando, dessa forma, o espaçamento basal. A distância/espacamento basal da Laponita é de 1,2 nm (12 Å).¹¹³

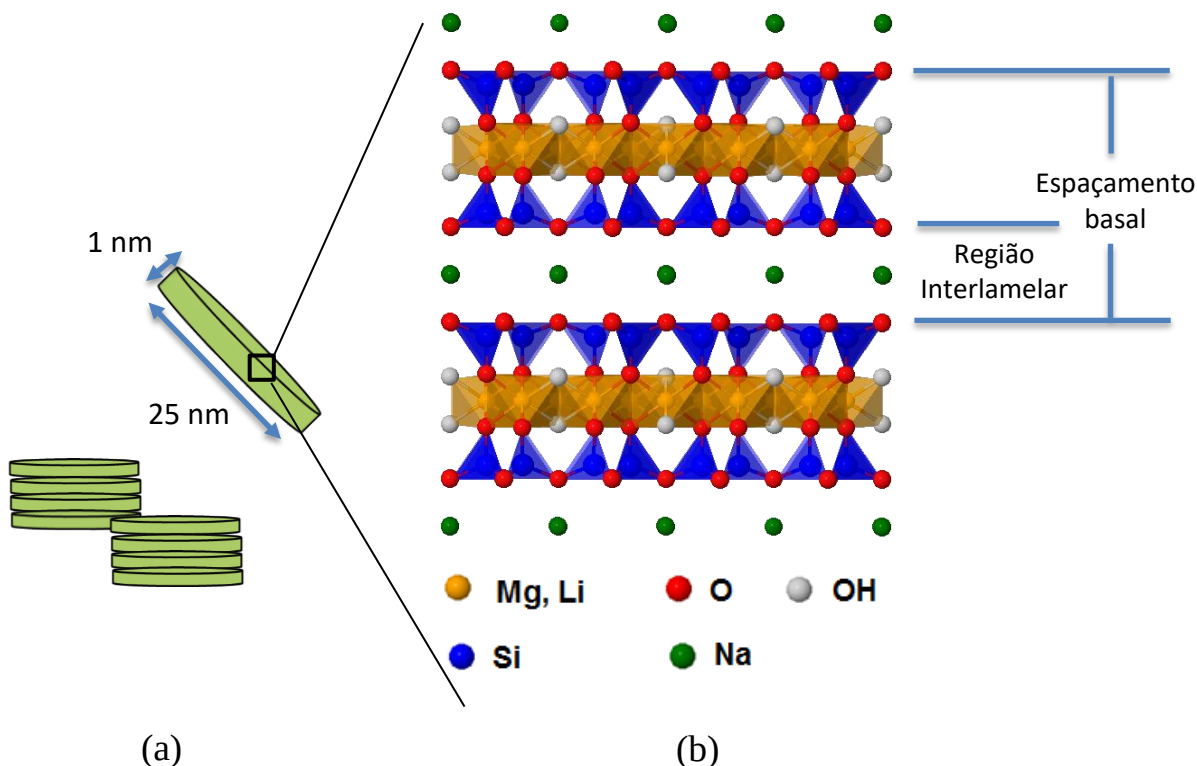


Figura 6. Representação esquemática da estrutura da argila Laponita em nanodiscos (a) e cela unitária (b).^{94,114}

Quando a Laponita é dispersa em água, ou em qualquer solvente orgânico polar, pode-se formar sol (dispersão na fase líquida) ou gel (dispersão na fase sólida) viscoelástico, dependendo da composição. Existem vários tipos de Laponita: RD, RDS, S482, SL25, etc,¹¹² sendo que as suspensões formadas possuem características e funções diferentes como alta pureza, baixa quantidade de metais pesados, controle adequado da reologia de recobrimentos, rápida suspensão e alta estabilidade do sol.¹¹⁴ Para a realização deste trabalho usou-se a Laponita RD, cuja composição química e fórmula mínima são bem semelhantes com as da hectorita natural e serão indicadas na sessão experimental.

A argila Nontronita (Non) é um filossilicato que também integra o grupo das esmectitas, e seu nome é uma homenagem a cidade de Nontron, na França, onde foi descoberta em 1827.

Representa uma importante fonte de Fe encontrada em ambientes terrestres e oceânicos, também conhecida como esmectita natural rica em ferro, que se forma após intemperismo ou como produto de alteração hidrotérmica de silicatos ricos em ferro.^{115,116}

Na estrutura cristalina da Nontronita cada íon oxigênio e hidroxila do sítio octaédrico é rodeado por dois cátions trivalentes (Al^{3+} e Fe^{3+}), onde o ferro se encontra na forma de Fe_2O_3 e o alumínio como Al_2O_3 na proporção de 30 e <12%, respectivamente.¹¹⁷ Dependendo da composição existem vários tipos de argila nontronita: NAu-1, NAu-2, e NG-1, etc.^{117,118} Neste trabalho usou-se a Nontronita NG-1, cuja composição e fórmula mínima será fornecida na parte experimental.

A cela unitária no sistema monoclinico é semelhante à da argila Laponita, porém a folha tetraédrica é ocupada por íons alumínio além de silício; os sítios octaédricos são ocupados por ferro, podendo ocorrer pequena porcentagem de alumínio e magnésio, e geralmente, o sódio é o íon interlamelar minoritário. A carga negativa, devido a substituição isomórfica de íons Si^{4+} por Al^{3+} na folha tetraédrica, é próxima a -0.9,¹¹⁶⁻¹¹⁸ e é preferencialmente neutralizada por íons cálcio, enquanto o espaçamento basal da Nontronita também é da ordem de 1,2 nm (12 Å).¹¹⁹

1.6.3 Grupo das Cloritas: Ripidolita

Estruturas em camadas interestratificadas são muito comuns em argilas. Todos os argilominerais com estruturas em camadas, especialmente a illita, clorita e vermiculita, ocorrem frequentemente na natureza em unidades compostas, em que as camadas de espessura variável de um tipo de mineral encontram-se entremeadas por camadas de espessura variável de outro tipo de argilomineral. As camadas sucessivas podem estar empilhadas ao acaso ou regularmente.

As cloritas são um grupo de silicatos hidratados de magnésio, alumínio e ferro em proporções variáveis, e devido a ampla gama de substituições iônicas, muitos nomes foram dados a vários membros deste grupo.^{96,120}

A estrutura cristalina da clorita (Figura 7) é constituída por camadas alternadas de estruturas do tipo 2:1 e de brucita (folha octaédrica de óxido de magnésio) no espaço interlamelar, classificando-a como um argilomineral do tipo 2:2 ou arranjo estrutural 2: 1: 1.¹²¹ O magnésio da camada brucita é parcialmente substituído por íons de alumínio ou ferro para fornecer o excesso de carga positiva necessária para neutralizar as substituições de alumínio em lugar do silício na folha tetraédrica da estrutura 2:1. Uma fórmula típica para a folha interlamelar é $(\text{MgFe}^{3+}\text{Al})(\text{OH})$, porém Mg^{2+} também pode ser substituído por Fe^{2+} , levando

a uma clorita ferrosa conhecida como Ripidolita (Rip).¹²² Na Ripidolita os átomos de ferro, embora, em menor quantidade, podem ocupar qualquer sítio octaédrico e não necessariamente apenas a folha tipo brucita. O espaçamento basal das cloritas é de cerca de 14 Å, ou seja, 2unidades maiores em relação as esmectitas acima mencionadas. Há baixa adsorção de água e cátions no espaço interlamelar;¹²⁰ assim, as cloritas são consideradas minerais pouco expansivos.

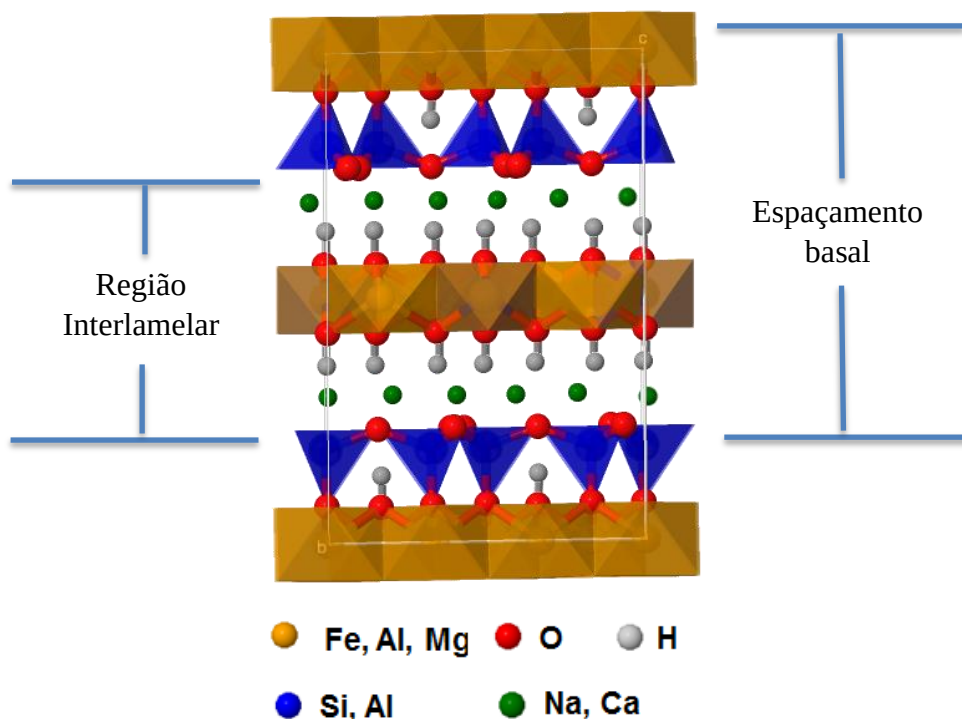


Figura 7. Representação da cela unitária do grupo das cloritas.¹²³

A combinação do argilomineral ripidolita como potencial retardante de chama, em formulações com polímero PMMA, é inédita na academia.

1.6.4 Propriedades dos argilominerais

O uso dos argilominerais na forma original ou quimicamente modificados confere aos nanocompósitos propriedades notáveis, direta ou indiretamente relacionadas com sua estrutura primária. Aspectos importantes a serem considerados são tipo e tamanho de íons presentes, valência, eletronegatividade e energia de hidratação,¹²⁴ além de propriedades como¹²⁵ (i) o número e espessura das camadas; (ii) propriedades de barreira; (iii) não-inflamabilidade; (iv) facilidade com que a superfície externa/intercamada pode ser modificadas com surfactantes,

definida como capacidade de troca catiônica (CEC); (v) plasticidade; e (vi) capacidade de inchamento (*swelling*), entre outras.

1.6.4.1 Capacidade de troca catiônica (CEC)

O termo capacidade de troca catiônica de uma argila nada mais é que a quantidade de íons, no caso cátions, que uma argila pode adsorver ou trocar; note que esse processo acontece na região interlamelar.¹²⁶ Esta é uma propriedade inteiramente ligada às substituições isomórficas, e conseqüentemente, influenciada pela natureza do solo onde a argila foi formada. Por isso, argilas de uma mesma família, porém de origem diferente, mostram diferenças na CEC. As esmectitas, por exibirem extensas substituições isomórficas tanto nas folhas tetraédricas quanto nas folhas octaédricas, possuem elevada capacidade de troca catiônica. Os cátions de troca podem ser orgânicos ou inorgânicos.²²

O valor CEC permite determinar a quantidade de surfactante que pode entrar nos espaços intercamadas, substituindo cátions. Muitos estudos foram realizados para explicar a relação entre a CEC e a concentração de surfactante, já que a razão CEC/surfactante afeta a estrutura e as propriedades da argila modificada resultante.⁹⁷ A síntese de argila organofílica a partir da argila montmorilonita com três valores diferentes de CEC (72,4; 88,8 e 106,5 meq/100 g) e concentrações variáveis de surfactante dodecil trimetilamônio (DTMA) mostram que as organoargilas preparadas usando o mesmo DTMA, mas diferentes amostras de montmorilonita apresentaram um aumento no espaçamento entre camadas à medida que o valor CEC aumenta.¹²⁷

Portanto, a CEC dos argilominerais influencia na quantidade de íons que estará presente no domínio interlamelar e, conseqüentemente, controla o espaçamento favorecendo a entrada posterior de outros compostos, por exemplo, os polímeros em uma nanocompósito polímero/argila.

Na Nontronita, a capacidade de troca de cátions é devida, principalmente, às substituições isomórficas na folha tetraédrica; na Laponita, preferencialmente na folha octaédrica; no caso da Ripidolita, há substituições ocorrentes em ambas as folhas, exceto na folha da camada de brucita uma vez que essa tem como principal função o contrabalanceamento de carga negativa.⁹⁶

Nos argilominerais Laponita, Nontronita e Ripidolita as cargas são neutralizadas pelos cátions Na^+ , Ca^{2+} e a quebra de ligações de íons Mg^{2+} na folha octaédricas da camada tipo

brucita, respectivamente, acompanhados de suas águas de hidratação. Como é necessário alta energia para promover a quebra de ligações na família das cloritas, esses argilominerais possuem uma CEC baixa, da ordem de 20-40 meq/100g, enquanto, a CEC das esmectitas varia de 70-150 meq/100g.¹⁰⁴ A CEC das respectivas amostras de argilominerais usadas nesse trabalho serão apresentadas na secção experimental.

A afinidade dos materiais trocadores de íons está relacionada com a carga e o tamanho dos íons em solução e com a necessidade ou não de quebra de ligações. O poder de troca de um cátion será maior, quanto maior for a sua valência e menor a sua hidratação, pois estes parâmetros determinam a força da atração eletrostática entre camadas e a mobilidade dos cátions trocáveis. A força com que um íon é atraído é proporcional a sua carga iônica. A temperatura ideal para as trocas catiônicas é por volta de 60 a 70°C, pois a troca é favorecida com o aumento da temperatura.⁹⁴ Nesta tese foi empregado o processo de modificação das argilas através da troca iônica dos cátions trocáveis naturalmente presentes na sua estrutura cristalina por íons ferro.

1.6.4.2 Inchamento (*Swelling*)

Outra propriedade característica das argilas é o inchamento (swelling), que se deve a intercalação de água nos espaços interlamelares, solvatando os cátions trocáveis que estão localizados entre as camadas. Após a solvatação os cátions deixam de balancear as cargas negativas geradas pelas substituições isomórficas, as camadas da argila ficam carregadas negativamente gerando repulsão mútua entre as lamelas, e favorecendo sua dispersão em meio aquoso.^{97,128}

A hidratação dos argilominerais, com destaque para as esmectitas, compreende moléculas de água retida nos poros, associada a superfícies de camadas e em espaços interlamelares.¹²⁹ Os principais elementos da hidratação interlamelar são (i) hidratação dos cátions intercalares e (ii) interação das superfícies da argila com as moléculas de água e cátions interlamelares. O grau de inchamento depende de várias condições, tais como, a carga das partículas da argila, natureza do contraíon, energia de hidratação envolvida, força iônica do meio e água total contida.⁹⁶

Os complexos de hidratação interlamelar dos argilominerais como as esmectitas, são decorrentes da intercalação de um número discreto de camadas de água, correspondendo à formação de hidratos de zero, uma, duas ou três camadas. Dois tipos de complexos de

hidratação podem se formar no espaço interlamelar: nos complexos de 'esfera interna' o cátion está diretamente ligado à superfície da argila de um lado e a uma série de moléculas de água do outro lado, enquanto nos complexos de hidratação de 'esfera externa', o cátion interlamelar é completamente circundado por moléculas de água e interage com a superfície do mineral de argila por meio de seus ligantes de água.⁹⁶

Muitas abordagens teóricas, como a simulação de Monte Carlo,¹³⁰ foram aplicadas para investigar a interação cátion-água entre camadas. Nas esmectitas com Na⁺ intercalado, cada íon Na⁺ é circundado por cinco moléculas de água e sua posição depende da localização da carga da camada.

A localização da substituição isomórfica na camada (ou seja, se a carga da camada deriva da substituição na folha tetraédrica ou/e octaédrica) é um fator importante que afeta a hidratação da esmectita. Em camadas eletricamente neutras, os átomos de oxigênio basal atuam como uma base de Lewis fraca (doador de elétrons), formando ligações fracas de hidrogênio com moléculas de água. Quando ocorre a substituição isomórfica, os átomos basais de oxigênio adquirem um excesso de carga negativa e sua capacidade de doação de elétrons aumenta. Sposito *et al.*¹³¹ mostraram que a ligação H entre as moléculas de água e os oxigênios basais é mais forte para a substituição da folha tetraédrica do que para a octaédrica.

Além disso, o grau de inchamento está relacionado à densidade de carga da argila. A capacidade de inchamento diminui conforme a CEC da argila aumenta, pois, a energia de coesão, ou seja, a energia que mantém as lamelas unidas, é diretamente proporcional a densidade de carga superficial.¹³²

Na maioria das vezes, a dispersão não é completa e partículas formadas por um determinado número de lamelas associadas, os tactóides, permanecem em suspensão. O tamanho do tactóide aumenta com o raio iônico do cátion trocável e com a energia de coesão (densidade de cargas) entre as lamelas.¹³² Se a argila for expansível, uma densidade de cargas mais alta fará com que a energia de coesão seja maior, dificultando a separação das lamelas que ocasionaria um tamanho de partículas maiores em suspensão.

Dessa forma, a intercalação de espécies químicas no espaço interlamelar de uma argila expansível, que é de fundamental importância no processamento de nanocompósitos polímero-argila, é dificultada pelo aumento da carga nas lamelas desfavorecendo a acomodação de cadeias poliméricas entre lamelas.

1.6.4.3 Estabilidade térmica e a propriedade de barreira

Os argilominerais são silicatos estratificados com composição química totalmente resistente à chama, propriedade que os torna importantes para serem usados na preparação de materiais onde a baixa inflamabilidade é requerida, e consequentemente, estão sendo usados como aditivos retardantes de chama em borrachas e outros polímeros.⁹⁷ A maior estabilidade térmica de nanocompósitos polímero-argila em grande parte é atribuída ao efeito de barreira de transporte de massa de substâncias inorgânicas, formando um labirinto de folha, que retarda a difusão, permeação e liberação de produtos de decomposição térmica do polímero.

Sarantopoulos *et al.*¹³³ define barreira como sendo a capacidade de uma material de resistir à absorção ou evaporação de gases e vapores d'água, à permeação de gorduras e à passagem de luz. A propriedade de barreira a gases (vapor d'água) é medida pela quantidade de gás que passa através de uma unidade de área superficial do material por unidade de tempo, ou seja, taxa de permeabilidade a gases, a determinada temperatura e sob gradiente de pressão parcial do gás teste sob determinada umidade relativa.

As teorias mais conhecidas para explicar a melhoria das propriedades de barreira de polímeros, pela adição de argilas, são baseadas num modelo proposto por Nielsen que se baseia no caminho tortuoso em torno das placas de argila, forçando os gases, por exemplo, a percorrer um caminho mais longo para se difundir através do material. O aumento do caminho percorrido pelo permeante é função da fração volumétrica ocupada pela argila no material e de sua razão de aspecto. Esse modelo prediz, com boa precisão, a permeabilidade de sistemas com menos de 1% de argila, mas para concentrações maiores, especialmente para polímeros amorfos, há desvios significativos dos dados experimentais em relação aos valores preditos.

Nanocompósitos polímero-argila, contendo cargas impermeáveis com pelo menos uma dimensão nanométrica incorporadas na matriz polimérica, tornaram-se uma estratégia promissora para a fabricação de filmes de alta barreira, uma vez que a propriedades de barreira é aprimorada com menor conteúdo que os filmes compósitos convencionais.¹³⁴ Devido às camadas de silicato dispersas sob a matriz polimérica, um penetrante deve contornar as camadas de argila e se mover através da região amorfa, levando a uma diminuição da permeabilidade (Figura 8). Além disso, a mobilidade dos segmentos da cadeia polimérica no nanocompósito é obviamente diferente do polímero devido ao ambiente de geometria confinada.¹³⁵

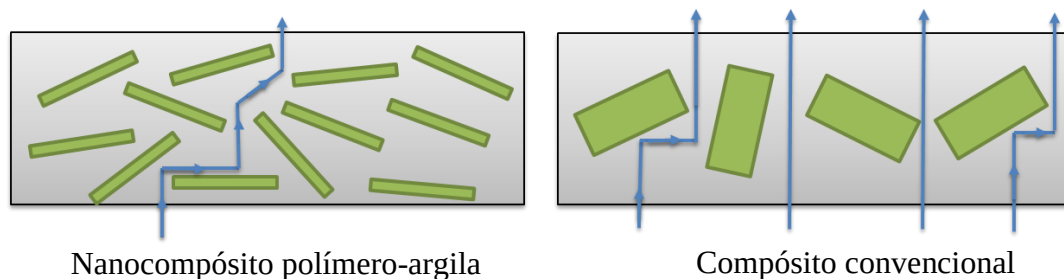


Figura 8. “Caminho de difusão tortuoso” em nanocompósito de polímero-argila.¹³⁶

Por exemplo, em um estudo sobre nanocompósitos de poliimida-argila, Yano *et al.*¹³⁷ relataram uma diminuição de 90% na permeabilidade ao vapor de água em um composto de poliimida-mica com apenas 2% em peso de mica adicionada, e que quanto mais longa a partícula de enchimento, melhor a propriedade de barreira.

Modelos matemáticos e estudos empíricos sugerem que as chaves para obter nanocompósitos com excelente permeabilidade são maximizar a razão de aspecto das nanoplacas, para orientar a superfície de cada nanoplaca perpendicular à direção do caminho de difusão do gás, e ampliar a interface de adesão entre nanoplacas e a matriz polimérica.^{21,138} No entanto, alcançar elevada dispersão, e arranjo regular das nanoplacas no interior da matriz polimérica é uma tarefa desafiadora.

1.7 Compatibilidade de nanocompósitos polímero-argila

A mistura física de um polímero e um argilomineral nem sempre forma um nanocompósito, na maioria dos casos ocorre a separação discreta de fases. Em sistemas imiscíveis, que normalmente correspondem aos compósitos poliméricos convencionais, a baixa interação física entre os componentes orgânicos e inorgânicos leva a propriedades mecânicas e térmicas fracas.¹³⁶ A falta de afinidade entre a argila hidrofílica e polímero hidrofóbico causa aglomeração do mineral na matriz polimérica. Para obter melhor interação do par argila-matriz e melhorar suas propriedades finais, comumente faz-se a troca de cátions inorgânicos localizados dentro das galerias por materiais anfifílicos.^{139,140}

Fundamentalmente, a funcionalização da superfície das camadas de argila pode ser dividida em dois tipos: modificação física e química.^{141,142} Uma das abordagens mais convencionais usadas para modificar a superfície da argila fisicamente é por meio da reação de troca catiônica usando surfactante catiônico (por exemplo, íon alquilamônio) com o íon trocável nas galerias para tornar a argila hidrofílica em organofílica. Esta abordagem de organofilização permite a expansão da distância intercamada da argila, o que facilita a penetração das cadeias

de polímero entre as galerias. No entanto, uma vez que o surfactante de amônio convencional não envolve uma ligação eficaz com a superfície da argila, ele tende a ser termicamente instável e degradar em alta temperatura de processamento. Isso é uma forte limitação em processos industriais, como extrusão, pois a maioria dos surfactantes intercalados se decompõe em temperaturas de processamento comumente usadas em plásticos. Essa condição se torna ainda pior durante processos no estado fundido para um polímero com um alto ponto de fusão, como a polieterimida.¹⁴³ Por esse motivo, a alternativa de funcionalização orgânica covalente de superfícies lamelares, denominada sililação ou silanização, ganhou atenção como técnica viável para melhorar a compatibilidade da argila com polímeros.

A silanização, também conhecida como reação de enxerto de silano, envolve a formação de ligação covalente entre a superfície das plaquetas e o componente hidrofóbico do agente de acoplamento de silano. Os compostos que possuem ao menos uma ligação C-Si são denominados organossilanos. O tratamento de superfície usando esta abordagem oferece estabilidade térmica melhorada em relação ao método convencional de fisissorção, uma vez que envolve o uso de organossilano para ancorar, prender firmemente o agente na superfície da argila, evitando a liberação no ambiente para causar efeitos adversos.¹⁴⁴ Os organossilanos também servem como uma ponte para aumentar a interação interfacial entre a argila modificada e a matriz polimérica, devido à redução da energia da superfície da argila como resultado do enxerto de silano, permitindo assim uma melhor dispensabilidade da fase de reforço na matriz contínua.⁸⁴ Os modificadores interfaciais organossilanos apresentam fórmula geral RSiX_3 (em que X é um grupo hidrolisável (alcóxidos) e R é uma cadeia orgânica funcional hidrofóbica). A introdução deste composto ocorre pela interação entre o radical alcoxi e as hidroxilas superficiais da argila (grupos OH das extremidades da lamela) formando ligação química de caráter covalente forte.¹⁴⁵ A concentração de modificador na superfície da argila dependerá tanto da densidade de grupos silanóis como do efeito estérico ocasionado pelo composto orgânico. Os agentes de acoplamento de silano, às vezes, exibem características funcionais duais, como um conector usando seu grupo funcional para ligar a argila e o polímero (estrutura *grafting*).¹⁴⁶ Isso pode melhorar muito a propriedade mecânica e térmica do nanocompósito resultante.⁸⁴ A Tabela 8 mostra a lista de alguns agentes de acoplamento de silano comuns que foram relatados como sendo usados na silanização da superfície de argilas.

Geralmente, a silanização na superfície da argila pode ocorrer em três locais: superfície intercamada, bordas lamelares e superfície externa do argilomineral (Figura 9).^{147,148} Funcionalização da argila no espaçamento interno indica um aumento significativo no

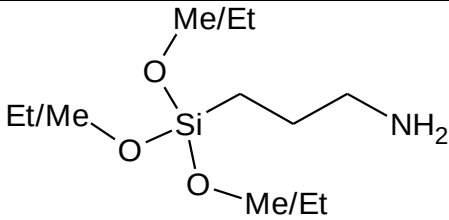
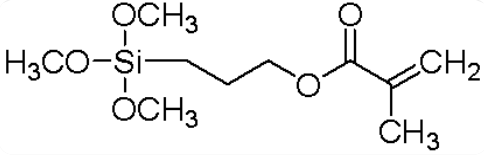
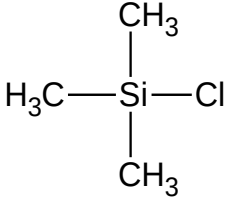
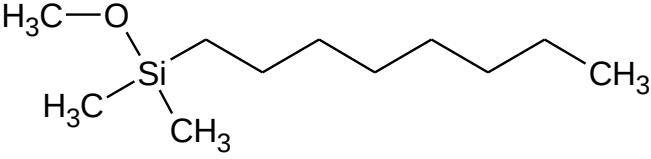
espaçamento basal,¹⁴⁹ o enxerto bem-sucedido nas bordas mostra uma leve expansão da argila, enquanto, o enxerto na superfície externa não mostra mudanças no espaçamento basal. A quantidade teórica de silano X (em g) necessária por grama de argila pode ser calculada a partir da equação abaixo:

$$X = \frac{CEC \times E_X \times M_{WS} \times q}{1000}$$

onde CEC se refere à capacidade de troca catiônica do mineral de argila, E_X é a quantidade em excesso do silano usado, M_{ws} é o peso molecular do silano (em g/mol) e q representa a quantidade de mineral de argila (em g).

Apesar da característica vantajosa destacada anteriormente, um efeito de bloqueio entre as camadas adjacentes pode se desenvolver devido à silanos que se condensam simultaneamente em duas camadas de argila adjacentes durante a silanização.⁸⁴ Nesse caso, a argila modificada apresenta um espaçamento basal comparativamente menor, o que significa uma espaço menor para a incorporação de polímero orgânico para causar esfoliação.

Tabela 8. Agentes de acoplamento silanos mais usados para funcionalizar a superfície de argilas.⁸⁴

Nome	Estrutura
3-Aminopropiltrietoxissilano (APTES)	
(Trimetoxissilil)propil metacrilato (TMSM)	
Trimetilclorosilano (TMCS)	
Dimetil-octil-metoxissilano (C ₈ Me ₂ MS)	

Com o objetivo de evitar a situação anteriormente descrita, Sen *et al.*¹⁵⁰ estudaram nanocompósitos contendo resina poliéster insaturada e argila montmorilonita modificada com sal de cetiltrimetilamonio, com viniltrimetoxisilano, ou com ambos, primeiramente realizando a troca catiônica, e em seguida a silanização. Os resultados mostraram que a amostra modificada com silano praticamente não apresentou aumento do espaçamento basal em relação à argila Mt. No entanto, a amostra que foi duplamente modificada apresentou valor de espaçamento basal superior à Mt e igual à amostra modificada com cetiltrimetilamonio. A maior estabilidade térmica e melhores propriedades dinâmico-mecânicas foram obtidas para um teor de 3% em massa da argila duplamente modificada.

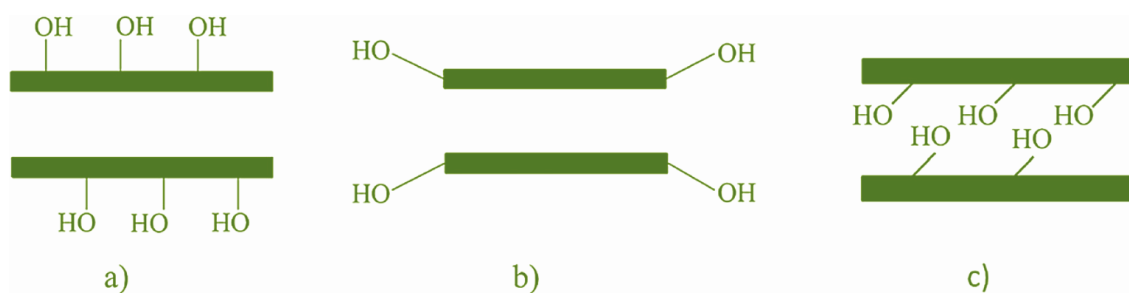


Figura 9. Três locais possíveis para silanização, ou seja, a) superfície externa da argila, b) bordas lamelares da argila e c) superfície interna da argila.

Outro problema comum nas reações de silanização é a autocondensação. A condensação do silanol pode ocorrer entre eles e/ou com grupos hidroxila (OH) presentes na argila.¹⁵¹ Se a autocondensação for mais rápida que as reações de grafitização, o silano pode não estar mais disponível para as reações com a superfície inorgânica. Métodos para suprimir a autocondensação de silanos incluem trabalhar em condições anidras e com pH levemente básico.¹⁵²

A polaridade do solvente é outro fator importante. Su *et al.*¹⁵³ estudaram a dependência da natureza do solvente (polar e apolar) na estrutura e propriedade de inchamento da argila. Os solventes apolares com baixa constante dielétrica facilitam a intercalação, hidrólise e condensação das moléculas do silano, resultando em alto teor de silano incorporado, com a formação de oligômeros de polisiloxano nos espaços interlamelares. A desvantagem desses oligômeros, está no fato, que eles podem se ligar entre duas camadas de argila adjacente via ligação covalente, levando a um efeito de “travamento”, diminuindo a habilidade da argila em aumentar o espaçamento basal. No entanto, a ligação de hidrogênio entre grupos de silano e os solventes polares leva a um menor teor incorporado com habilidade de inchamento igual à da argila original.

Portanto, o sucesso da silanização depende de vários fatores como as características do silano (número de grupos funcionais e configuração do silano) e as condições de reação (polaridade do solvente, pH e temperatura da reação). Uma maior temperatura de ebulição do solvente e/ou do silano é outro fator a se considerar na promoção da reação de grafitação.

Nesta tese foi adotado o método *grafting* para modificação das argilas Laponita, Nontronita e Ripidolita, utilizando como modificador ou agente funcionalizante o organoalcoxissilano (trimetoxissilil)propil metacrilato (TMSM), apresentado na Tabela 8. O TMSM foi escolhido devido sua compatibilidade com ambas as fases e por possuir grupos orgânicos semelhantes ao polímero PMMA.

1.8 Poli(metacrilato de metila) (PMMA)

O poli(metacrilato de metila) (PMMA) é um polímero que pertence à família dos acrilatos, foi descoberto no início dos anos 1930 pelos químicos britânicos, Rowland Hill e John Crawford, e foi aplicado pela primeira vez por um químico alemão, Otto Rohm, em 1934.¹⁵⁴ PMMA é um termoplástico opticamente límpido (transparente), e é amplamente utilizado como substituto do vidro inorgânico, pois mostra alta resistência ao impacto, é leve, resistente a estilhaçamento, intempéries e arranhões, radiação ultravioleta, é compatível com o tecido humano, índice de refração de 1,490 e exibe condições de processamento favoráveis.¹⁵⁵ A presença do grupo metil adjacente (CH₃) na estrutura do polímero impede seu empacotamento na forma cristalina e de girar livremente em torno da ligação simples C-C. É por isso que o PMMA é considerado um termoplástico amorfo. O primeira aplicação do polímero ocorreu durante a Segunda Guerra Mundial, quando o PMMA foi usado como janela de aeronaves e copas de bolha para torres de armas.¹⁵⁴ Hoje encontra aplicações na confecção de peças óticas (lentes, tampas de equipamentos), no setor automotivo (lanternas, painéis indicadores e triângulos), na saúde (embalagens de comprimidos, sondas, incubadoras) e muitos outros.¹⁵⁶⁻¹⁵⁸

PMMA é um polímero orgânico, constituído de cadeias lineares, com densidade de aproximadamente 1,2 g/cm³, alta solubilidade em solventes predominantemente apolares e temperatura de transição vítrea T_g em torno de 100 °C.¹⁵⁹ Evchuk *et al.*^{160,154} estudou a solubilidade do PMMA em 13 solventes orgânicos a fim de revelar a possível correlação entre as características físico-químicas dos solventes orgânicos e a taxa de dissolução do polímero. Os autores verificaram que o THF era capaz de dissolver o PMMA à temperatura ambiente

mais rápido do que a maioria dos outros solventes orgânicos,¹⁵⁴ por isso neste trabalho empregou-se o THF como solvente.

As propriedades físicas de um polímero, como a temperatura de transição vítrea (T_g), solubilidade, cristalinidade e hidrólise, não dependem apenas de o tipo de monômero que o compõe, mas também da estereoquímica da ligação dos centros quirais, que determina a tacticidade do polímero.^{161,162} Assim, o PMMA pode ser isotático, sindiotático ou atático, sendo que a natureza amorfa do PMMA é governada por sua tacticidade na seguinte ordem: sindiotático > atático > isotático; com as respectivas T_g : 130 °C > 120 °C > 55 °C.¹⁶¹ Geralmente, o PMMA comercial é uma mistura das diferentes taticidades.

O PMMA é obtido pela polimerização via radicais livres do monômero metacrilato de metila (MMA), que resulta em cadeias poliméricas com diferentes terminações ou contendo ligações do tipo cabeça-cauda e cabeça-cabeça.¹⁶³ Uma das vantagens de se utilizar o PMMA em relação aos outros polímeros transparentes é a possibilidade de despolimerização total, caminho inverso a polimerização que permite a recuperação do monômero. Essa característica é de interesse industrial, quando considerado seu largo consumo.

Os termoplásticos amolecem ou derretem com o aquecimento. Compostos voláteis (combustíveis) podem mover-se facilmente através do material até a zona de combustão gasosa. Portanto, muitos termoplásticos podem ser queimados facilmente e tratamentos antichama são necessários. Poli (metacrilato de metila) é uma classe importante de termoplásticos com a estrutura química abaixo:

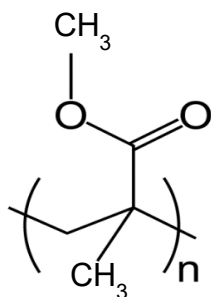


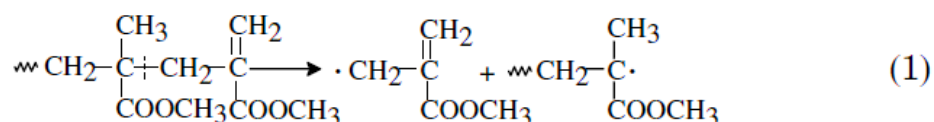
Figura 10. Fórmula estrutural do poli(metacrilato de metila) – PMMA.

Existem muitos estudos, por exemplo¹⁶⁴⁻¹⁶⁶ de sua decomposição térmica, características de combustão e estabilidade térmica. De forma geral, o PMMA não é termicamente estável e se decompõe em aproximadamente 220 °C gerando grandes quantidades de monômero. O índice limite de oxigênio (LOI) do PMMA é 0,173 %v/v [O₂],¹⁶⁷ indicando ser um material que queima facilmente para liberar calor, fumaça e substâncias tóxicas.

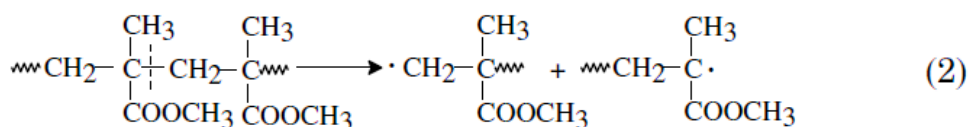
Portanto, melhorar a estabilidade térmica deste polímero sem afetar suas propriedades primárias é o principal objetivo dos nanocompósitos PMMA-argila.

Compreender o mecanismo de decomposição do polímero durante a combustão é importante para prever os produtos de combustão e seu comportamento frente ao fogo. Existem duas abordagens para sintetizar PMMA: polimerização via radicais livres contendo ligações terminais C=C e polimerização aniônica contendo grupos terminais saturados. Na ausência de oxigênio, a decomposição térmica do PMMA não é afetada pelo ambiente (como vácuo, nitrogênio ou argônio), e o produto predominante é o monômero MMA (> 90%). O PMMA polimerizado via radicais livres contém grupos terminais insaturados, é comparativamente instável e se decompõe a baixa temperatura (cerca de 220 °C). Dois processos principais de decomposição são revelados, a cisão das ligações C=C terminais e a cisão C–C aleatória.¹⁶⁸

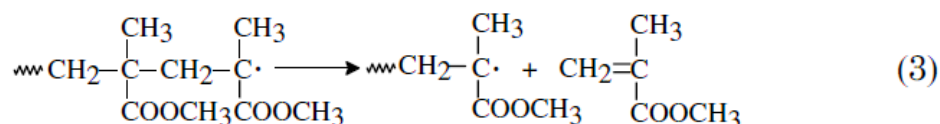
- A primeira fase (começando por volta de 220 °C) é iniciada através das ligações terminais C=C:



- A segunda fase é iniciada pela cisão randômica da ligação C–C e é predominante em temperaturas mais altas (começando em cerca de 300 °C).



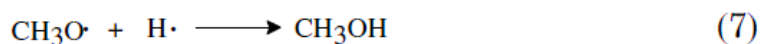
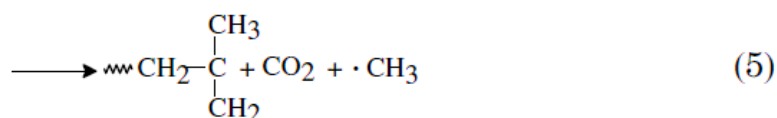
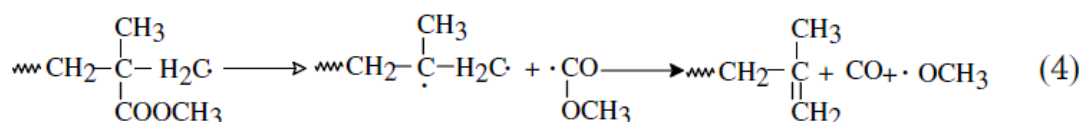
- Os produtos intermediários se decompõem ainda mais para gerar monômero e a reação é mostrada abaixo:⁴⁴



A reação (2) é a etapa de controle da taxa na decomposição térmica do PMMA, com energia de ativação superior à da reação (1). Em alta temperatura (cerca de 300 °C), o mecanismo dominante de decomposição do PMMA é a reação (2).¹⁶⁴ Além disso, a pequena quantidade de terminações cabeça-cabeça gerada durante a síntese via radicais livres é instável e se decompõe em temperaturas mais baixas (cerca de 200 °C),¹⁶⁸ ou seja, adicionando uma outra etapa de decomposição térmica previamente a reação (1). Portanto, em atmosfera de N₂,

o PMMA se degrada em três etapas conforme a temperatura aumenta. A temperatura de decomposição varia, dependendo da abordagem utilizada na síntese do polímero que originará diferentes tipos de cadeias poliméricas.

Conforme sugerido por Kashiwagi *et al.*,¹⁶⁵ Manring,¹⁶⁹ Bounekhel e McNeill,¹⁷⁰ além da cisão aleatória da cadeia principal, também existe cisão aleatória do grupo lateral, cisão β do grupo éster, durante a decomposição do PMMA levando a formação de pequenas moléculas, como CH₃OH, CH₄, CO₂, CO e H₂O. O processo é mostrado pelas Reações 4-7 como segue.



Na presença de oxigênio, o PMMA sofre uma decomposição térmica oxidativa mais complexa, devido à reação dos macrorradicais com o oxigênio para formar hidroperóxidos que são instáveis e se quebram rapidamente para originar mais radicais livres e outros produtos de decomposição diferentes. No entanto, o produto predominante também é o monômero de MMA, com um rendimento de 95,5%, a uma temperatura de 300 °C.¹⁷¹ Na atmosfera de ar, a dinâmica e mecanismo da reação não depende apenas da natureza das substâncias de que os materiais são compostos, mas também das características do ambiente circundante, fonte de aquecimento, tamanho das amostras e partículas e sua posição em relação ao estimulante de ignição. Considerando as temperaturas das decomposições térmicas oxidativas de PMMA, o polímero dificilmente se decompõe a uma temperatura abaixo de 200 °C.⁴⁴ A Tabela 9 mostra os principais produtos de decomposição do PMMA em atmosfera oxidativa; a unidade v/v% foi usada porque os produtos estão na forma gasosa, sendo a cromatografia gasosa o instrumento utilizado para a análise.

Tabela 9. Teor dos principais produtos gerados na decomposição térmica do PMMA em diferentes temperaturas sob atmosfera oxidativa.⁴⁴

Produtos	Teor (v/v%)	
	300°C	500°C
MMA	95,5	78,9
CH ₄	0,8	1,3
CH ₃ OH	1,8	3,2
CO ₂	0,8	6,0
CO	0,2	0,3
H ₂ O	0,4	4,5

1.8.1 Propriedades de combustão do PMMA

PMMA tem uma composição predominantemente elementar de carbono e hidrogênio. Portanto, é susceptível de sofrer uma reação de combustão exotérmica para produzir produtos gasosos (CO₂, CO, H₂O) e energia como qualquer outro hidrocarboneto. Contudo, a reação de combustão do PMMA é um processo complexo que envolve três estágios principais devido às suas propriedades como uma macromolécula termoplástica:

1. A decomposição (despolimerização) do PMMA para gerar o monômero (MMA).
2. O monômero (MMA) se decompõe ainda mais para produzir pequenos produtos moleculares gasosos, como metano, metanol, formaldeído, acetileno, etc.
3. Finalmente, os pequenos produtos gasosos sofrem combustão para render os produtos finais, como CO₂, CO, H₂O e energia.⁴⁴

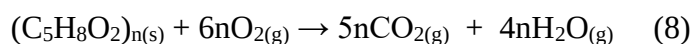
Isso explica por que todos os polímeros termoplásticos encolhem e derretem quando em contato com chamas diretas antes que se acendam. Além disso, eles demoram mais tempo de combustão quando em comparação com não termoplásticos, como papel e tecidos de algodão. Isso se deve à formação de uma interface entre a fase condensada e a fase gasosa.¹⁵⁴

A taxa de liberação de calor (heat release rate – HRR) é o parâmetro mais importante para prever o comportamento de queima de materiais e avaliação do risco térmico em escala completa em situações de incêndio.^{44,172} A taxa de liberação de calor é o calor liberado por

unidade de tempo e área. O calor liberado durante a queima do material pode fornecer a energia térmica adicional necessária para o desenvolvimento do fogo. O pico da taxa de libertação de calor (peak heat release rate - pHRR) ocorre durante um período curto de tempo e muitas vezes logo após a ignição e é uma boa indicação do máximo de inflamabilidade do material. Os equipamentos utilizados para determinar o HRR podem ser classificados em duas classes com base no princípio de funcionamento: medição direta do calor liberado pela chama, e determinado a partir da quantidade de oxigênio consumido.

Conforme sugerido por Moussan *et al.*,¹⁷³ os resultados obtidos com ambos os métodos são muito semelhantes no laboratório. No entanto, o método de consumo de oxigênio é considerado o melhor método para testes de queima em maior escala porque há perdas de calor, demora mais tempo para acender materiais devido à inércia térmica, e a radiação térmica não pode ser escalonada para baixo.

Na medição da taxa de liberação de calor pelo método de consumo de oxigênio,^{173,174} o calor liberado por unidade de massa de oxigênio consumido é considerado como aproximadamente o mesmo, cerca de 13,1 MJ/kg, para uma ampla gama de compostos orgânicos. A precisão do método por consumo de oxigênio depende da precisão das medições e do grau de validade da suposição de proporcionalidade constante de oxigênio consumido para liberação de calor. Este último é baseado na entalpia de combustão de compostos químicos puros queimando completamente em dióxido de carbono, água e outros produtos totalmente oxidados.¹⁷⁵ Em incêndios reais e em muitos experimentos em larga escala, o suprimento de oxigênio pode ser limitado, resultando em combustão incompleta e na formação de produtos oxidados. A reação química do PMMA queimando completamente em dióxido de carbono e água pode ser descrita como abaixo:



O calor de combustão ou total de calor liberado (total heat release - THR) do PMMA queimando completamente é 24,89 kJ/g,^{1,175} isto é, o calor de combustão molar de PMMA é 2489n kJ/mol (a massa molar do PMMA é 100n de acordo com sua estrutura química). Além do calor de combustão, a Tabela 10 mostra outros parâmetros de combustão do PMMA.

Tabela 10. Parâmetros de combustão do polímero PMMA.^{1,176}

Energia de ativação (E_a)	160 kJ/mol
Temperatura de ignição (T_{ig})	317 °C
Pico de perda de massa (T_p)	383 °C
Taxa de liberação de calor (HRR)	642 kW/m ²
Capacidade de liberação de Calor (HRC)	574 J/g-K
Pico da taxa de liberação de calor (pHRR)	897 kW/m ²

1.9 Nanocompósitos de PMMA

Desde a década de 1980, a estabilidade térmica do PMMA tornou-se um ponto importante de investigação, visando melhorar sua estabilidade térmica sem afetar suas propriedades físicas e resistência mecânica por dois métodos: físico, revestindo-o com um filme retardador de chama na superfície; químico, pela adição de aditivos durante a preparação do polímero para aumentar sua resistência térmica. O mecanismo universal de estabilização é que os radicais gerados por aditivos após o aquecimento possam combinar com os centros de reação produzidos no estágio inicial da decomposição do PMMA para formar produtos mais estáveis e inibir a decomposição do polímero.⁴⁴ Com o avanço da nanotecnologia, o efeito de aditivos a base de nanoargilas sobre a estabilidade térmica do PMMA vem sendo constantemente estudada, pois a partir da compreensão do mecanismo de estabilização nesses materiais,^{177–179} pode-se prevenir a decomposição do polímero e desenvolver um retardante de chama eficaz.

Os nanocompósitos PMMA-argila exibem um aumento significativo na estabilidade térmica, bem como características autoextinguíveis.¹⁸⁰ Atualmente, os reforços mais comuns usados na síntese de nanocompósitos são silicatos naturais, como mica, montmorilonita, saponita, hectorita, etc. Nanocompósitos PMMA-Laponita(XLS) preparados por polimerização em suspensão e em emulsão¹⁸¹ mostraram melhorias significativas nas propriedades térmicas. Para os nanocompósitos esfoliados ocorre um aumento de 5-15°C na T_g e até 60°C nas temperaturas de decomposição.

As propriedades térmicas e de inflamabilidade de nanocompósitos PMMA-esmectita foram investigados por Isitman *et al.*¹⁸², usando como matriz polimérica o PMMA, o Nylon (PA6) e o Poli (Ácido Láctico) (PLA), e como aditivos: a argila Cloisite 30A modificada com

sal quaternário de amônia e retardantes de chama tradicionais a base de metais fosfatados. Os resultados do ensaio por calorímetro de cone mostraram redução no pico da taxa de liberação de calor (pHRR) em até 23%. Uma melhoria na estabilidade térmica e formação aprimorada de resíduos orgânicos/carvão para o nanocompósito PMMA-SiO₂ foram relatados por Morgan *et al.*¹⁸³, enquanto nanocompósitos de alumina/poli(metacrilato de metila) sintetizados por polimerização *in situ* via radicais livres com nanopartículas de alumina de diâmetro de 38 e 17 nm e frações em peso de 1,0% ou 0,5% reduzem em até 25 °C a temperatura de transição vítrea (Tg) dos nanocompósitos.

Fe-montmorilonita (Fe-Mt) sintetizada pelo método hidrotérmico foi modificada por brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB), e nanocompósitos PMMA-Fe-argila foram sintetizados por polimerização por emulsão. A diferença na morfologia dos nanocompósitos foi justificada por Kong *et al.*¹⁸⁴ pela presença de ferro, que provavelmente causou melhor dispersão das camadas de argila devido ao fenômeno de “radical trapping” que favorece a polimerização, assim como a estabilidade térmica.

Bee e colaboradores¹⁸⁵ compararam o efeito de funcionalização única e dupla em nanocompósitos PMMA-argila usando o método de mistura por fusão. As argilas CloisiteNa⁺ e Cloisite20A foram modificadas por silanização usando APTMS. A argila duplamente funcionalizada, além de conferir melhor interação interfacial com o PMMA, também melhora a estabilidade térmica devido ao aumento no número de plaquetas de argila que pode efetivamente obstruir a passagem de gases voláteis difusos durante a decomposição.

Wilkie *et al.*¹⁸⁶ estudaram nanocompósitos polímero-argila com polímeros PA6 e PS, e verificaram diminuição do pHRR em decorrência de reações intermoleculares com a nanoargila que modificaram o caminho de degradação; contudo, com o polímero PMMA não houve aumento da estabilidade térmica ou modificação do percurso de degradação. Apesar de adicionar a nanoargila, a inflamabilidade do PMMA não foi afetada, no entanto, a adição de nanossílica ao PMMA diminuiu o pHRR em 50%. Essa diferença de resultados foi justificada pelo recobrimento não efetivo do PMMA quando a argila está presente. Ajustar a compatibilidade da argila, é um dos parâmetros mais importantes para melhorar a estabilidade térmica de nanocompósitos PMMA-argila.

Laachachi *et al.*¹⁸ investigaram a estabilidade térmica e ao fogo do PMMA incorporado com nanopartículas de óxido de titânio (TiO₂) e óxido férrico (Fe₂O₃). Uma pequena quantidade (5% em peso) de TiO₂ ou Fe₂O₃ leva aumento da estabilidade térmica do PMMA. A combustão de PMMA-Fe₂O₃ produziu mais fumaça do que o PMMA virgem. O pico de HRR foi reduzido

em cerca de 50% na presença de 20% em peso de TiO_2 embora tenha diminuído apenas 27% quando a mesma quantidade de Fe_2O_3 foi usada. O tempo de ignição aumentou significativamente (mais do que 20 s) na presença de TiO_2 e permaneceu praticamente inalterado em uma maior taxa de carregamento de TiO_2 . Em contraste, nenhuma mudança significativa foi observada no tempo de ignição para o Fe_2O_3 , devido a menor difusividade térmica do óxido de ferro, levando a um aumento mais rápido da temperatura na superfície das amostras preenchidas com óxido de ferro.

O retardamento de chama aprimorado nos nanocompósitos PMMA- TiO_2 e PMMA- Fe_2O_3 foi atribuído a uma restrição da mobilidade das cadeias de polímero resultante de fortes interações entre o PMMA e a superfície das nanopartículas. Os autores mostraram que tanto a temperatura de transição vítrea (T_g) quanto o LOI aumentam com o conteúdo de óxido metálico, e que o efeito retardador de chama depende do tamanho de partícula e da área de superfície. Em comparação com o PMMA virgem, o valor de pHRR foi reduzido em 45% e 30% com a adição de 15% em peso de TiO_2 e Fe_2O_3 nanométrico, respectivamente. Quando a mesma quantidade de óxido micrométrico é usada o valor de pHRR é de no máximo 50% da redução obtida usando óxido nanométrico.

Laachachi *et al.*¹⁸⁷ também combinou a ação de retardador de chama de óxidos metálicos nanométricos (TiO_2 , Al_2O_3) com a formação induzida de carvão por sistemas retardadores de chama fosforados (polifosfatos e fosfinatos de amônio) em PMMA. Os resultados por medidas de cone calorimétrico mostraram que, embora Al_2O_3 e TiO_2 sejam retardadores de chama com efeitos positivos sobre o PMMA, sua combinação com fosfinato não conduz automaticamente a um efeito sinérgico. Este desempenho limitado foi atribuído ao fato de que os resíduos de carvão não cobrem toda a superfície da amostra, levando a um pobre efeito de barreira. Laachachi *et al.*¹⁸⁸ observaram também que os óxidos metálicos apresentam sinergismo com organoargilas. As curvas TG mostraram que a incorporação de óxidos metálicos aumentou a temperatura inicial de degradação no nanocompósito PMMA-Cloisite15A. Várias propriedades de combustão apresentaram melhor desempenho em comparação ao polímero puro, principalmente nos nanocompósitos contendo argila juntamente com óxidos. O calor total liberado (THR) diminuiu em 10%, o pHRR apresentou valores inferiores ao PMMA e o tempo de ignição aumentou em 17s para o nanocompósito PMMA-argila- TiO_2 .

A adição de nanopartículas de óxido melhorou o revestimento da superfície, aprimorando a propriedade de barreira do material quando a ablação do polímero causa a decomposição do modificador orgânico. Melhores resultados foram observados no caso de

formulações argila-TiO₂: promoção da carbonização associada a uma modificação da transferência de calor são apresentados como os elementos-chave para entender a inflamabilidade reduzida destes nanocompósitos.

1.10 Mecanismos de estabilização térmica de nanocompósitos PMMA-argila

A estabilidade térmica da matriz polimérica pode ser aprimorada pela incorporação de partículas inorgânicas que atuam como uma barreira isolante e de transporte de massa, para produtos voláteis gerados durante a decomposição.⁶⁹ O processo de estabilidade térmica dos materiais pode ser abordado considerando fenômenos físicos, como a formação de barreira de difusão e isolamento térmico, efeito do diluente gasoso e químicos, como a formação de carvão, a recombinação e o sequestro de radicais.⁵³ Tanto a reticulação quanto a restrição de mobilidade das cadeias poliméricas podem causar a recombinação dos radicais formados, o que retarda a degradação do polímero.

Como abordado no item 1.6.4.3, as galerias da argila atuam como barreira impedindo a difusão do oxigênio para o interior da massa polimérica, e ao mesmo tempo evitando o escape de gases para a zona de combustão gasosa. Apesar de possuir um caráter estritamente físico, o efeito de barreira gera consequências ligadas à química de decomposição do polímero.

Wilkie *et al.*¹⁸⁶ relacionam as mudanças no caminho de degradação, à recombinação de radicais do polímero e à redução no pico da taxa de liberação de calor (pHRR) ocasionada pelo efeito de confinamento proporcionado pela incorporação de argila ao polímero. A argila atua como uma barreira para impedir a evolução da degradação dos compostos, portanto, os radicais têm mais oportunidade de sofrer reações adicionais, que levam à redução da taxa de liberação de calor. Esta barreira confina as cadeias poliméricas e a degradação é realizada em um ambiente superaquecido, o que leva a uma reação de recombinação de radicais.

No sistema nanocompósito polímero-argila, as camadas de argila bem dispersas fornecem um efeito de barreira que causa o confinamento dos polímeros em degradação. Uma vez que a evolução de pequenas moléculas é retardada pelas camadas de argila, parece que esse confinamento permite que o polímero passe por vias de degradação adicionais. A cisão aleatória extensiva dos produtos formados pela recombinação radicalar é uma via de degradação adicional comum para a maioria dos nanocompósitos polímero-argila devido ao efeito de barreira das camadas de argila. Se as reações intermoleculares se tornam significativas, como mostrado nos nanocompósitos de PA6, PS e EVA, então o retardamento ao fogo dos

nanocompósitos polímero-argila melhora notavelmente. No caso de polímeros que se degradam por meio de uma via radicalar, a presença de outras vias de degradação depende da estabilidade dos radicais. Os radicais de PS e EVA são os mais estáveis e os nanocompósitos de argila desses polímeros apresentam uma grande redução na taxa de liberação de pico de calor. Esses radicais podem sofrer transferência de radical para um radical mais estável, se houver hidrogênio disponível, e reações de recombinação. Assim, pode-se concluir que a estabilidade do radical produzido na degradação está intimamente relacionada ao retardamento de chama de nanocompósitos polímero-argila em termos da redução do pHRR. Quanto mais estável o radical produzido pelo polímero, maior é a redução na taxa de liberação de calor de nanocompósitos.

A energia de ativação da despolimerização do PMMA apresenta forte dependência com a atmosfera, e juntamente com o escape dos produtos de decomposição, define o equilíbrio químico da reação de despolimerização. Para que a despolimerização e o processo de combustão se iniciem e se propaguem é necessário atingir uma temperatura mínima; a argila também atua como isolante térmico impedindo a condução do calor para o interior da massa polimérica.

O efeito de diluente gasoso causado pelas argilas está relacionado principalmente aos vapores de água e dióxido liberados na fase inicial de decomposição do nanocompósito; os vapores de água diluem os combustíveis na fase gasosa, de modo que o ponto de fulgor do material se torna mais elevado. Além disso, o volume de água liberada, retida nos poros, associada a superfícies de camadas e em espaços interlamelares, faz com que quantidades adicionais expressivas de calor sejam absorvidas tanto para o aquecimento, devido ao elevado calor específico da água, quanto para a vaporização, devido ao seu elevado calor de vaporização.

O carvão formado durante a degradação térmica de nanocompósitos PMMA-argila é um fator importante, que melhora consideravelmente a estabilidade térmica do polímero. Semelhante as lamelas da argila, o carvão pode atuar como uma barreira de difusão efetiva e como isolante térmico protegendo a massa polimérica da decomposição e também diminuindo os produtos de pirólise na zona de queima gasosa.

O carbono é o principal componente na maior parte do sistema polimérico. Uma abordagem para converter este carbono do polímero em resíduo carbonáceo em vez de combustíveis voláteis, com o objetivo de atrasar ou evitar a combustão, é a incorporação de argilas. Esta redução de combustível pode ser diretamente correlacionada a diminuição da taxa de liberação de calor;⁵³ o calor total liberado permanece o mesmo, uma vez que todo o polímero

é eventualmente queimado. Uma correlação entre resíduo carbonáceo e a estabilidade térmica do polímero foi apresentada por Krevelen,¹⁸⁹ que demonstrou empiricamente que o polímero com alto teor de carvão tem menor inflamabilidade. As principais propriedades do carvão gerado são densidade, continuidade, coerência, resistência a oxidação, isolamento térmico e permeabilidade.¹⁹⁰

As partículas de argila promovem a formação de carvão por meio de sua atividade catalítica. Argumenta-se que o sítio de próton ácido na superfície da argila, gerado como resultado de decomposição térmica de argilas modificadas organicamente, pode interagir com o polímero resultando em craqueamento de hidrocarbonetos e/ou aromatização.^{191,192}

Na presença de oxigênio, Benson *et al.*¹⁹³ argumentou que a decomposição do polímero em temperaturas mais baixas segue o mecanismo de radical livre onde a cisão de cadeia aleatória leva à volatilização subsequente por meio da geração de espécies oxigenadas como peróxidos. No entanto, o mecanismo de desidrogenação oxidativa prevalece em uma temperatura mais elevada, em que as moléculas de oxigênio abstraem aleatoriamente o hidrogênio da cadeia de polímero criando radical alquil ativo. A recombinação subsequente destes radicais alquil pode levar à estrutura aromática. Aumento da aromatização e taxas de oxidação reduzidas sugerem que o polímero pode seguir o mecanismo de desidrogenação na presença de partículas de argila gerando carvão em temperaturas de oxidação mais altas.¹⁹⁴

A carbonização se correlaciona com a estabilidade térmica e atua como barreira à transferência de massa e calor durante a queima, as quais tendem a reduzir a HRR. Um dos motivos para a alta inflamabilidade do PMMA é a não formação de resíduo carbonáceo, porém na presença da argila, o confinamento dos radicais alquil e outros produtos decorrentes da decomposição do polímero, favorecem reações adicionais, como abstração de hidrogênio, recombinação de radicais e consequentemente a formação de carvão, que promove a estabilidade térmica dos nanocompósitos.

Além disso, em nanocompósitos polímero-argila o conteúdo de carvão e o comportamento do pHRR dependem da quantidade do organomodificador: quanto maior o conteúdo de organomodificador mais intensa a formação de carvão. Song *et al.*¹⁹² sintetizaram duas argilas orgânicas com diferentes quantidades de organomodificadores (oMMT (80) e oMMT (150)) incorporado em polipropileno (PP), resultando em um mesmo estado de dispersão da nanoargila. O organomodificador foi adicionado na proporção de 51% CEC e 122% CEC para oMMT (80) e oMMT (150), respectivamente. A maior quantidade de carvão

formado após a combustão em 700 °C e o menor pHRR, por calorimetria, foi relatado no nanocompósito oMMT (150), ou seja, com a maior conteúdo de organomodificador. Portanto, , um aumento no teor de carvão observado após a incorporação de argila no polímero PP, que como o PMMA não é carbonizado, implica no possível papel das partículas de argila na promoção de carvão por meio de suas atividades catalíticas. Pode-se, portanto, inferir que pode existir interação química entre a argila, o modificador e a matriz polimérica afetando diferentes estágios do mecanismo de decomposição. Consenso ainda não foi alcançado em relação a influência da argila no mecanismo exato de carbonização catalítica, entretanto as fases de carbonização durante a decomposição do polímero incluem formação de conjugação, ciclização, aromatização, fusão de anel aromático e grafitação.

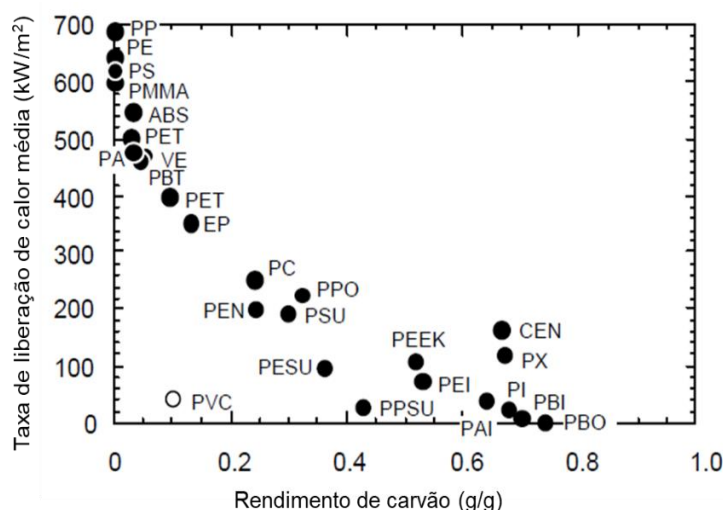


Figura 11. HRR médio de combustão versus rendimento de carbonáceo de polímeros.¹

É evidente que os nanocompósitos polímero-argila sofrem uma mudança no mecanismo de decomposição em comparação com polímeros puros. De acordo com uma teoria alternativa, o ferro, ou mesmo outros metais de transição inerentes a estrutura das argilas, age como uma armadilha de radicais, alterando o processo de decomposição. Dessa forma, podemos classificar as nanopartículas empregadas na obtenção de nanocompósitos como reativas ou inertes; as inertes aumentam a estabilidade térmica do polímero através de mecanismos de recombinação de radicais, isolamento térmico, barreira de difusão, enquanto as reativas, através do sequestro de radicais, induzindo a formação de produtos secundários durante a decomposição. Esse último mecanismo será tratado com mais detalhes na próxima secção.

1.10.1 Mecanismo de sequestro de radicais (*radical trapping*)

O uso de nanopartículas lamelares visando a estabilização térmica de polímeros aumentou a partir dos trabalhos de Kojima *et al.*⁶³, que evidenciaram a influência da forma das partículas argilosas (estrutura de lamela) nas propriedades térmicas dos polímeros, graças aos efeitos de barreira que retardam a evolução de gases, notáveis fontes de propagação de chamas geradas durante a combustão. Recentemente Wilkie *et al.*¹⁹⁵ propuseram que a composição química das partículas inorgânicas exerce um papel importante na estabilização da fase polimérica, sugerindo que o sequestro de radicais formados durante a despolimerização retarda a decomposição.

O sequestro de radicais (*radical trapping*) é a capacidade que a fase inorgânica (principalmente os metais de transição) tem de receber elétrons dos radicais formados durante a despolimerização da fase orgânica. Quando esse mecanismo acontece ocorre a redução do metal de transição, o que ajuda a impedir a propagação das reações de radicais livres durante a decomposição. A Figura 12 propõe esquematicamente como o metal estabiliza o radical, e consequentemente, interrompe a reação de despolimerização do PMMA.

Wilkie *et al.*³² observaram que em nanocompósitos PS-argila com maior teor de ferro estrutural mostrou ignição retardada; o PS apresentou ignição em 35s, o nanocompósito com 5% em peso de argila rica em ferro (42%) em 45s, contra 20s do nanocompósito PS-argila sem ferro (0,02%). Os autores propuseram que a argila rica em ferro estrutural atua como sequestradora de radicais retardando a decomposição da matriz, mas não foi possível demonstrar este efeito.

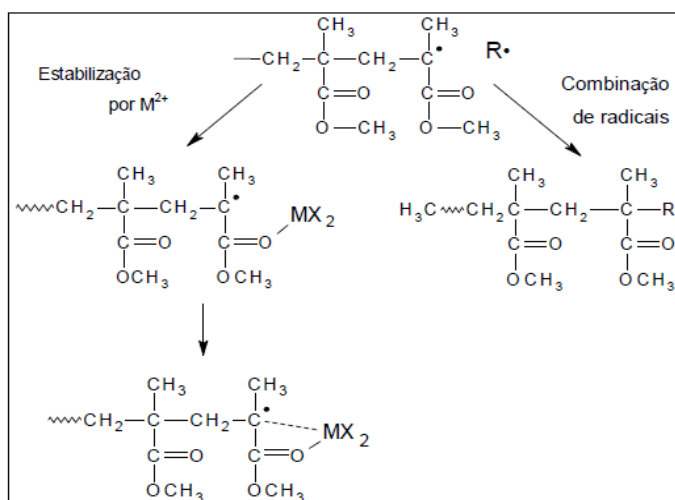


Figura 12. Estabilização térmica do PMMA a partir de reação química e sequestro de radicais.¹⁹⁵

Cai *et al.*¹⁹⁶ propuseram que a redução da temperatura de *onset* (temperatura na qual ocorre a perda de 10% da massa inicial) no nanocompósito PA6-FeOMMT seja devido a reação

catalítica de oxirredução proeminente dos metais de transição, incluindo íons férricos e avaliaram o efeito da argila FeMMT sintetizada hidrotermicamente sobre a estabilidade térmica de fibras PA6.^{196,197} O maior rendimento de resíduo foi atribuído ao efeito catalítico dos íons Fe^{3+} que facilita a formação de carvão mineral. Prakalathan *et al.*¹⁹⁸ relatou que o resíduo carbonáceo do PLA aumentou em 31 e 29% em peso para a argila montmorilonita modificada com metais de transição zinco e cobre, respectivamente. Este efeito foi atribuído à atividade catalítica do dopante junto com o efeito de formação de barreira. Nawani *et al.*¹⁹⁹ estudaram nanocompósitos EVA-argila dopada com íons Cu^{2+} e Fe^{3+} (via troca iônica) e propuseram que os metais de transição catalisam a reticulação de produtos insaturados de decomposição, bem como promovem a desidrogenação oxidativa resultando em aromatização, e consequentemente, no aumento da barreira carbonácea.

Kong *et al.*¹⁸⁴ sintetizaram nanocompósitos PMMA-Fe-argila a partir de Fe-montmorilonita cujos íons Al^{3+} foram completamente substituídos por íons Fe^{3+} por polimerização por emulsão, e verificaram que a morfologia do nanocompósito PMMA-Fe-MMT é mais homogênea do que PMMA-Na-MMT, e que a estabilidade térmica e resíduo a 600 °C também é maior. Os autores atribuíram esses resultados à presença do íon Fe na estrutura da argila, entretanto nenhuma evidência de redução do estado de oxidação dos íons Fe foi apresentada.

Nanocompósitos PS-Fe-MMT, contendo 1, 3 e 5 % m/m de Fe-MMT foram avaliados por calorimetria de cone evidenciando que a energia liberada durante a combustão dos nanocompósitos depende da carga (quantidade) de argila empregada: PS liberou 920 kW/m⁻², enquanto PS-Fe-MMT 1 % liberou 665 kW/m⁻² e PS-Fe-MMT 5 % produziu 436 kW/m⁻². Segundo os autores, a formação de espécies carbonáceas é a principal responsável pela redução da energia liberada durante a combustão.²⁰⁰ Eles propuseram que o metal de transição Fe^{3+} promove a formação de grupos carbonil que leva ao aumento do rendimento de carvão em 11,11%.²⁰¹

O estudo proposto por Nawani *et al.*¹⁹⁹ é um dos poucos que emprega EXAFS como ferramenta para sondar os mecanismos da estabilização térmica de nanocompósitos. Eles avaliaram nanocompósitos polietileno-co-acetato de vinila-Cloisite 20A (PEVA- Cloisite 20A). A argila Cloisite 20A foi impregnada com íons Fe^{3+} a partir de uma solução alcoólica de FeCl_3 e misturada ao PEVA. Os espectros de absorção de raios X na borda do Fe foram coletados a temperatura ambiente e sua análise mostrou que a simples mistura da argila modificada ao

polímero leva a redução dos íons Fe^{3+} . Entretanto, não são mencionados maiores detalhes sobre o ambiente químico desses íons.

Mais recentemente, Carvalho *et al.*³⁰ demonstraram o efeito químico de argilas ferruginosas pertencentes à família das esmectitas (Montmorilonita, Arizona, Wyoming e Nontronita) na melhoria da estabilidade térmica da matriz polimérica. O efeito de "*radical trapping*" ocasionado pelo átomo de ferro foi observado por análises *in situ* de XAS. O uso de argilas naturais contendo concentração diferente de ferro permitiu evidenciar que o íon Fe^{3+} da argila atua como aceptor de elétrons durante a termodecomposição do polímero, sendo reduzido a Fe^{2+} , e consequentemente, agindo efetivamente como sequestrador de radicais, e aumentando a estabilidade térmica do polímero.³⁰

Este comportamento também foi explorado no estudo de nanocompósitos a base de hidróxidos duplos lamelares sintetizados em laboratório, e os resultados indicam a forte dependência da estabilidade térmica com a presença de tactoides que atuam como barreira de difusão em competição com o efeito de sequestro de radicais.³¹ Entretanto a compreensão de mecanismos, espécies formadas relacionado a quantidade de ferro de diferentes estruturas, composições e quando este está presente no domínio interlamelar não foram bem estabelecidos.

Estudos recentes abordam a caracterização e capacidade da oxirredução dos íons ferro em argilominerais. Por exemplo, a argila nontronita férrica foi sintetizada por Ilgen *et al.*²⁰² para analisar a propriedade redox de sua superfície em função do estado de oxidação do ferro, enquanto a capacidade de adsorção de CO_2 em nanocompósito polipirrole/Fe-kanemita foi avaliada com relação à concentração de ferro nas amostras.²⁰³ Por outro lado, cálculos *ab initio*, (Kéri *et al.*²⁰⁴) validaram o estado de oxidação do ferro incorporado na argila montmorilonita determinado por espectroscopia de absorção de raios X (XAS). Entretanto, estes estudos não envolvem a interação do argilomineral com cadeias poliméricas, e consequentemente as reações químicas e mudanças estruturais que ocorrem na fase inorgânica durante o processo de termodecomposição.

A partir da revisão da literatura acima, é evidente que os sistemas nanocompósitos polímero-argila mostram grande potencial como sistemas retardantes de chama ecologicamente corretos devido ao incremento na estabilidade térmica e às reduções significativas em pHRR. No entanto, há uma gama de mecanismos implícitos na incorporação da argila ainda mal compreendidos; é difícil determinar em qual estágio do processo de decomposição determinado mecanismo (barreira de difusão, diluente gasoso, formação de carvão, *radical trapping*) se torna mais relevante para agregar estabilidade ao polímero. Para resolver esta questão e compreender

como a catálise de argila se associa aos vários estágios de combustão, é necessário entender a natureza das interações entre matéria orgânica e argila. Essas interações dependem principalmente da estrutura argilosa inerente que, por sua vez, é governada por íons metálicos (Mg^{2+} , Al^{3+} e Fe^{3+}) que podem estar presentes na rede de argila. Neste trabalho as argilas Laponita, Nontronita e Ripidolita naturais e modificadas com íons ferro foram usadas para preparar nanocompósitos PMMA-argila. Para verificar a influência da argila e dos íons ferro sobre a matriz de PMMA é conveniente avaliar também nanocompósitos sem argila, mas com presença exclusiva do ferro na forma de óxido.

1.11 Óxidos de ferro

O ferro compõe 35% da massa total do nosso planeta, sendo o quarto elemento mais abundante da terra. Está presente em quase todos os tipos de solos e rochas, na crosta terrestre é encontrado na forma de Fe^{2+} , que se oxida à Fe^{3+} na superfície. A literatura apresenta cerca de 17 óxidos de ferro, muitos deles obtidos sinteticamente.²⁰⁵ De todos esses óxidos, hematita, maghemita, e magnetita são os mais conhecidos, os demais são oxihidróxidos. Os oxihidróxidos de ferro ($FeOOH$) têm, em particular, recebido muita atenção devido à sua ampla abundância na natureza e alta reatividade superficial. Na natureza, a goethita é um dos óxidos de ferro bastante comum em solos devido à sua alta estabilidade termodinâmica.²⁰⁶

De maneira geral, os óxidos e hidróxidos de ferro coloidal sempre foram objeto de estudo, o que fez com que algumas de suas fases fossem identificadas e caracterizadas. Essas fases compreendem um amplo grupo de compostos amorfos e cristalinos que podem ser obtidos por vários métodos na forma de “óxidos férricos hidratados” ou “hidróxidos férricos”. Em geral os óxidos apresentam uma área superficial muito grande, e podem ser usados como agentes adsorventes, como catalisadores e em nanocompósitos poliméricos, que é o foco deste trabalho,^{205,207} além da indústria de pigmentos e de semicondutores²⁰⁸ Neste trabalho é dada atenção especial às fases hematita, maghemita, magnetita, goethita e akaganeíta.

1.11.1 Hematita

A hematita possui a mesma fórmula que a maghemita, porém com estruturas cristalinas diferentes. A Hematita ($\alpha-Fe_2O_3$) apresenta cela unitária hexagonal formada por pares de $Fe(O)_6$ octaédricos ligados entre si por arestas com outros três vizinhos no mesmo plano e compartilhando a face com um octaedro do plano adjacente (Figura 13). Ela é muito estável,

no solo apresenta coloração vermelha e pode ser obtida a partir do tratamento térmico da γ - Fe_2O_3 – maghemita, o que provoca a mudança da estrutura cúbica para hexagonal.²⁰⁵

A hematita é um óxido ferromagnético a temperatura ambiente, no entanto, essa propriedade se apresenta de forma muito fraca, o que é muito diferente da magnetita e da maghemita.

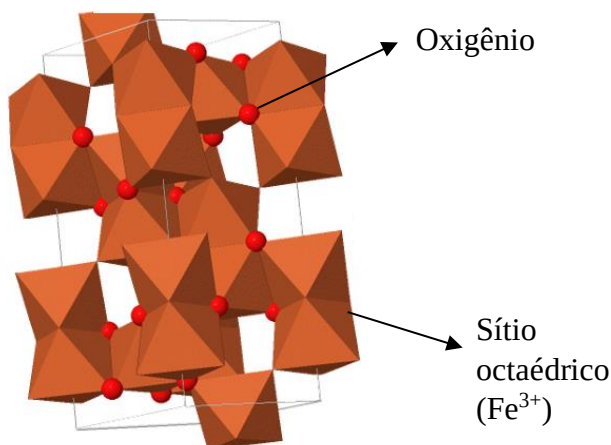


Figura 13. Representação da estrutura cristalina da hematita.

1.11.2 Maghemita

A estrutura da maghemita é muito similar à da magnetita com estrutura cúbica tipo espinélio invertido (Figura 14), porém a principal diferença é a presença de Fe^{3+} como o único cátion na γ - Fe_2O_3 . Cada cela unitária (cúbica) contém em média 32 íons O^{2-} , 21,33 íons Fe^{3+} e 2,66 vacâncias, sendo que os cátions estão distribuídos em 8 sítios tetraédricos e 16 octaédricos. As vacâncias estão localizadas nos sítios octaédricos. Portanto, a maghemita pode ser considerada uma magnetita deficiente em Fe^{2+} com formula $(\text{Fe}_8^{3+})_A[\text{Fe}_{40/3}^{3+}\square_{8/3}]_B$ em que $\square$ representa vacância, A e B sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente.²⁰⁵

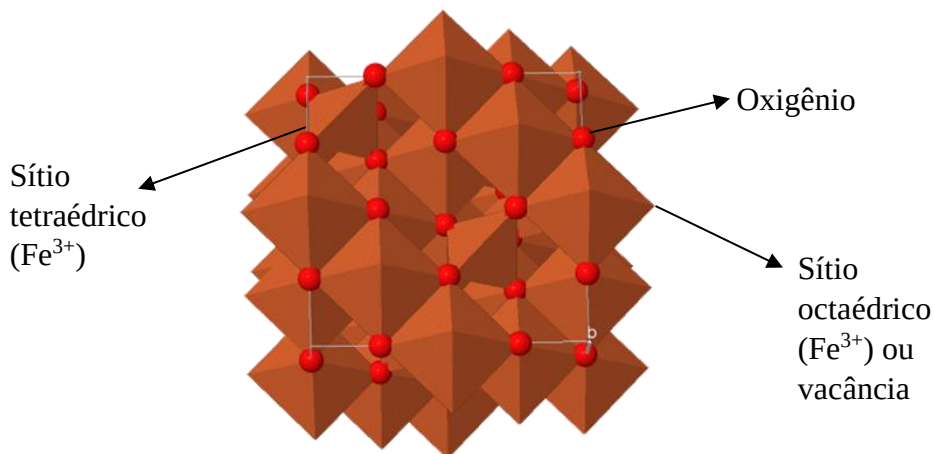


Figura 14. Representação da estrutura cristalina da maghemita.

A maghemita é um óxido ferrimagnético à temperatura ambiente, e suas propriedades magnéticas dependem do tamanho das partículas e dos efeitos de superfície. É obtida por meio de oxidação da magnetita. A presença de íons Fe^{2+} desestabiliza a estrutura da magnetita, pois estes podem ser oxidados para Fe^{3+} , gerando vacâncias no material, este processo pode ser acelerado por condições externas como aumento da pressão de oxigênio, e da temperatura (pela incidência de um laser, por exemplo).

A maghemita é o segundo óxido de ferro mais estável, e é comum que nanopartículas desse óxido sejam empregadas na biomedicina, devido ao seu magnetismo, que pode ser manipulado por campos externos, por ser biocompatível e não tóxica aos humanos.²⁰⁹

1.11.3 Magnetita

A magnetita, também conhecida como ferrita de ferro, foi o primeiro material magnético conhecido pelo homem (o primeiro ímã permanente). Há mais de 2000 anos, os gregos, observaram que certas rochas na região da Magnésia atraíam pedaços de ferro. Por esta razão foram denominadas de magnetita e, a propriedade que elas possuíam de atrair materiais ferrosos, denominou-se magnetismo. Foi este material que deu início a história do magnetismo. A magnetita difere dos outros óxidos por possuir em sua estrutura ferro bivalente e trivalente. Sua fórmula molecular é Fe_3O_4 , que também pode ser escrita $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ e apresenta a estrutura do espinélio invertido. Ela é caracterizada pelo empacotamento de íons oxigênio em um arranjo cúbico de face centrada (CFC) com parâmetro de rede da ordem de 0,839 nm, com os íons metálicos ocupando os sítios entre os íons oxigênio. Estes sítios são de dois tipos, tetraédrico e octaédrico. No sítio tetraédrico o íon metálico está localizado no centro de um tetraedro cujos vértices estão ocupados por íons oxigênio. No sítio octaédrico o íon metálico se encontra no centro de um octaedro cujos vértices estão preenchidos por átomos de oxigênio. Possui 64 sítios tetraédricos e 32 sítios octaédricos dos quais são ocupados 1/8 dos sítios tetraédricos e 1/2 dos sítios octaédricos. Desta forma, a cela unitária, contém 8 íons Fe^{3+} em sítios tetraédricos, 8 íons Fe^{3+} em sítios octaédricos, 8 íons Fe^{2+} em sítios octaédricos e 32 oxigênios. Sua fórmula pode então ser escrita da seguinte maneira $[\text{Fe}^{3+}_8]\{\text{Fe}^{3+}_8\text{Fe}^{2+}_8\}\text{O}_{32}$, onde [] representa o sítio tetraédrico e { } o sítio octaédrico.²⁰⁵

Abaixo da temperatura de 851 K, a magnetita tem comportamento ferrimagnético, com os momentos magnéticos dos sítios tetraédricos alinhados antiparalelamente aos dos sítios octaédricos. A magnetita sofre uma transição de fase a 120 K, com mudança da distribuição de

Fe^{3+} e Fe^{2+} em sítios octaédricos para uma simetria ortorrômbica.²¹⁰ À temperatura ambiente, a magnetita oxida facilmente, principalmente no caso de materiais nanoparticulados, mudando para a fase maghemita.

1.11.4 Goethita

A goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) é o óxido de ferro hidratado mais abundante na natureza. Apresenta estrutura ortorrômbica e ordem antiferromagnética. A goethita é o oxi-hidróxido de ferro de maior estabilidade, se apresenta em cristais em forma de agulha. Quando aquecida a temperaturas entre 250°C e 400°C, a goethita desidrata para formar hematita. A forma em agulha da goethita é conservada, mas cada cristal contém muitos cristalitos de hematita, produzindo tamanhos de grãos extremamente finos. Outras variedades de óxidos de ferro hidratados são comuns também: a akagaenita ($\beta\text{-FeOOH}$) de estrutura monoclinica e a feroxita ($\delta\text{-FeOOH}$) de estrutura trigonal.²⁰⁵

1.11.5 Akaganeíta

Akaganeíta, em contraste, é de ocorrência rara na natureza, e geralmente limitada a sistemas ricos em cloreto, como solos ácidos, lagos salinos, fontes termais, oceanos, bem como uma variedade de minas. Sua estrutura pode ser descrita pelo empilhamento de bastões formando tuneis (Figura 15), o que favorece seu emprego na indústria de pigmentos como catalisador ou adsorvente.^{208,211} A Akaganeíta, ou $\beta\text{-FeOOH}$, é um precursor atraente para partículas magnéticas que podem ser usadas para entrega de drogas farmacêuticas e apresenta importância industrial na fabricação de materiais ferromagnéticos, como o $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. O band-gap de energia do material é de 2,12 eV, tornando a akaganeíta um semicondutor. Essa propriedade faz dela um material apropriado na catálise de reações redox, e suas propriedades anfotéricas permitem seu uso como catalisador ácido/base. Sua fórmula química idealizada é $\text{FeOOH}_{1-x}\text{Cl}_x$. O túnel é ocupado por ânions cloreto que são essenciais para a manutenção da estrutura. Os íons cloreto estão no centro dos canais e aceitam ligações hidrogênio de hidroxilas vizinhas. Considerações cristalográficas indicam que os grupos de superfície podem ser coordenados a um, dois ou três átomos de Fe subjacentes, ou seja, grupos coordenados individualmente ($\equiv\text{FeOH}$, $-\text{OH}$), duplamente ($\equiv\text{Fe}_2\text{OH}$, $\mu\text{-OH}$) e triplamente (Fe_3OH , $\mu_3\text{-OH}$).^{208,212–214}

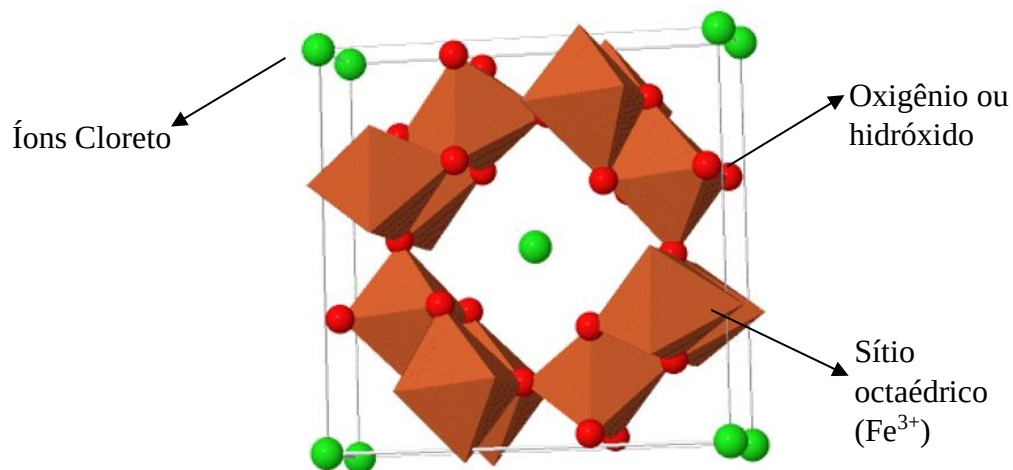


Figura 15. Representação da estrutura cristalina da akaganeíta.

1.12 Motivação e objetivos

Muitas teorias são propostas abordando a estabilização térmica de nanocompósitos polímero-argila, alguns estudos mostrando como a quantidade de íons Fe presente na argila pode modular sua capacidade de estabilizar os polímeros e também aspectos quantitativos e qualitativos da camada carbonácea. Apesar dos vários mecanismos propostos para explicar o aumento da estabilidade térmica, pouco se sabe sobre a extensão em que cada um deles ocorre. Além disto, falta compreender como esses mecanismos podem se combinar resultando no retardo da degradação do polímero.

Com muitos trabalhos mostrando maior estabilidade térmica de polímeros após incorporação de argilas, alguns com maior incremento de temperatura e menor pHRR que outros, é fundamental compreender a química envolvida durante o aquecimento do nanocompósito que influencia nessa alternância de estabilidade. Apesar dos referidos mecanismos abordados, é necessário sistematizar a influência da composição estrutural da argila, (composição que pode se alterar em altas temperaturas apresentadas durante a combustão) na estabilidade térmica do polímero em diferentes estágios de aquecimento.

Em 2013, e mais recentemente, em 2018, Carvalho *et al.*^{30,31} forneceu evidências experimentais do efeito de captura de radicais pelos íons Fe^{3+} . Redução estrutural de Fe^{3+} a Fe^{2+} foi observada quando a argila foi incorporada na matriz de PMMA e aquecida além da temperatura de decomposição do nanocompósito. Isso pode ser considerado como um primeiro passo significativo para compreender os mecanismos propostos (*radical trapping*, barreira de difusão das lamelas, barreira de carvão, diluente gasoso) devido a incorporação de argila e

estabelecer o papel da composição da argila na decomposição térmica do polímero (matéria orgânica).

A qualificação e quantificação dos efeitos físicos e químicos ocasionados pela argila em nanocompósitos poliméricos é um grande desafio. Alternativamente, a avaliação do efeito dos íons ferro presentes na argila e/ou nos óxidos quando incorporados ao PMMA pode certamente ajudar a desenvolver uma compreensão holística das mudanças *in situ* associadas a reatividade da argila (como a função do metal de transição) durante o aquecimento. Isso pode auxiliar de forma instrumental no (i) desenvolvimento de um modelo matemático que relaciona com maior precisão os mecanismos envolvidos na argila e as propriedades de combustão de nanocompósitos poliméricos; e (ii) o entendimento dos mecanismos de estabilização permitiria a elaboração de fases inorgânicas especificamente otimizadas ao tipo de polímero, atmosfera de exposição e temperatura de operação.

Diante do exposto, essa tese tem como objetivo estudar tais mecanismos de estabilização térmica, dispensando especial atenção ao comportamento da fase argila, relacionando a associação da argila, sua composição química com a decomposição do PMMA. Espera-se que essa abordagem gere novos *insights* nas propriedades de combustão do PMMA.

Assim, o objetivo principal deste trabalho foi compreender como as nanoestruturas argilosas lamelares afetam a termodecomposição da fase polimérica em nanocompósitos PMMA-argila, e conseqüentemente, qualificar/quantificar a contribuição dos principais efeitos físicos e químicos. Estudos inéditos envolvendo nanocompósitos PMMA-Fe-Laponita, PMMA-Goethita-Laponita, PMMA-Maghemita-Laponita e PMMA-Fe-Ripidolita, permitiram verificar a influência dos íons ferro no sequestro de radicais quando presentes no domínio interlamelar em comparação com a nontronita e ripidolita que possui o ferro apenas na estrutura.

A termodecomposição das argilas precursoras e dos nanocompósitos foi acompanhada por análise térmica (TG), espectroscópica (FTIR, Raman, RMN, XAS, DRX, ICP-OES, MS) e microscópica (MEV, MET). Assim, o principal incitamento deste trabalho foi relacionar as reações químicas observadas em torno do metal de transição (Fe) com a estabilidade térmica da fase polimérica nos nanocompósitos. Na medida do possível, pretende-se estabelecer conceitos que permitam propor novos nanocompósitos polímero-argila como potencial retardante de chama perante a matriz polimérica, seja pela adição de ferro na estrutura ou pelo controle da morfologia da fase inorgânica do nanocompósito.

CAPÍTULO 2.

Parte experimental

2.1 Introdução ao Capítulo 2

Neste capítulo serão descritos os procedimentos experimentais de troca catiônica das argilas, tratamento com silano e, finalmente, a obtenção dos nanocompósitos polímero-argila, polímero-Fe-argilas e polímero-óxido de ferro. Técnicas de caracterização empregadas para entender os diferentes produtos químicos e propriedades térmicas (incluindo combustão) também são descritas. A avaliação das transformações ocorridas na fase inorgânica durante a decomposição termo-oxidativa dos nanocompósitos será abordada do ponto de vista da espectroscopia de absorção de raios X (XAS), em particular, ênfase será dado aos métodos utilizados para o tratamento dos dados.

2.2 Materiais

Todos os reagentes estão disponíveis comercialmente: padrão Laponita (LNa-RD, BYK Additives and Instruments), Ripidolita (CCa-2) e Nontronita (NG-1) adquiridas da *Source Clays Repository* da *Clay Minerals Society*, EUA), óxido de ferro (γ -Fe₂O₃, 99%, 20-40 nm, US Research Nanomaterials, Inc.), oxihidróxido de ferro (α -FeOOH, 98%, 50-10nm, US Research Nanomaterials, Inc.) Cloreto de ferro(III) anidro (FeCl₃, Sigma-Aldrich), (trimetoxisilil)propil metacrilato (TMSM, Sigma-Aldrich), metacrilato de metila (MMA, contém MEHQ ≤ 30 ppm como inibidor, 99%), tetrahidrofurano (THF, anidro, pureza >99%, sem inibidor, Sigma-Aldrich), peróxido de benzoíla (BPO, Sigma-Aldrich). O MMA foi previamente destilado, sob pressão atmosférica, para remoção do inibidor de polimerização (hidroquinona) e possíveis impurezas, posteriormente armazenado em um freezer antes do uso.

2.3 Métodos de preparação

Tanto para as argilas ripidolita (Rip), nontronita (Non) e laponita (Lap), como para os óxidos de ferro usou-se o mesmo agente compatibilizante (TMSM). Lap e Rip foram empregadas para experimentos de troca catiônica devido a ausência/baixa concentração de ferro na estrutura.

A síntese dos nanocompósitos a base das argilas minerais Rip, Non, Lap e óxidos de ferro foi realizada em 4 etapas:

1°- *Purificação das argilas naturais*

As argilas naturais ripidolita, nontronita foram adquiridas da Source Clays Repository da Clay Minerals Society, EUA, enquanto a Laponita RD, sintetizada pela empresa BYK, foi gentilmente cedida pelo Professor Hudson Carvalho do Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo (CENA-USP).

O primeiro passo foi purificar a argila, isto é, extrair a fase argila do solo. Para tanto, 10 g do sedimento foram dispersos em 250 mL de água deionizada e colocada sob agitação durante 24 horas, sendo então centrifugada a 3.000 rpm por 30 min. A parte inferior foi descartada (visivelmente composta por areia) enquanto a fase superior foi recuperada; o procedimento de purificação acima descrito foi repetido mais quatro vezes, seguida pela secagem do sólido a 60 °C em estufa.¹²⁵

2º- Modificação das argilas Laponita e Ripidolita contendo diferentes concentrações de ferro interlamelar

As argilas modificadas foram preparadas usando a técnica de troca iônica em que os cátions sódio e cálcio, predominantemente presentes no domínio interlamelar da laponita e da ripidolita, respectivamente, foram trocados por um agente modificador (FeCl_3 anidro) contendo íons ferro (III). Esta técnica consistiu em dispersar 1g de argila laponita/ripidolita em água deionizada sob agitação por 24h, para delaminação das camadas da argila. Considerando um excesso de 200% do valor de CEC (porcentagem justificada na seção 1.6.4.1), adicionou-se 0,1M do agente modificador cloreto de ferro (III) previamente dissolvido. A solução permaneceu sob agitação por mais 24h a temperatura de 70°C, para obter a máxima troca de cátions, e por fim em repouso por 2h. Após lavagem e centrifugação para retirar o excesso de sal que não reagiu, os materiais foram secos e identificados como FeX%-Lap, e FeX%-Rip onde X corresponde a concentração de ferro intercalado na amostra. Rota de síntese semelhante foi aplicada para inserção de ferro na argila Laponita utilizando os reagentes goethita (G) e maghemita (M), originando as amostras G-Lap e M-Lap, respectivamente.

3º- Funcionalização das argilas e óxidos de ferro para promover a compatibilização com a fase polimérica

As argilas Ripidolita, Nontronita, Laponita, óxidos de ferro e também as argilas modificadas com ferro foram funcionalizadas com o agente acoplador (trimetoxisilil)propil metacrilato (TMSM) com o objetivo de compatibilizar a fase inorgânica com o PMMA, para melhor dispersão na matriz polimérica. As amostras Rip-TMSM, Fe-Rip-TMSM, Non-TMSM, Fe-Lap-TMSM, G-Lap-TMSM, M-Lap-TMSM, M-TMSM e G-TMSM foram preparadas a

partir do método grafting A reação foi conduzida em um sistema de refluxo a temperatura de 70 °C sob agitação constante em 100 mL de tetrahidrofurano (THF) por 24 horas. O emprego do THF é justificado por sua compatibilidade com as fases orgânica e inorgânica empregadas nesse trabalho. A preferência de utilização do THF com PMMA foi explicada e exemplificada na secção 1.8.

Primeiramente, pesou-se 1g das argilas que foram colocadas em um balão de fundo redondo juntamente com o solvente THF em banho ultrassônico (Modelo USC1650 com frequência de 25 Hz e potência de 120 W) por 3 horas a uma temperatura de 60 °C para completa dispersão da argila. Em seguida, adicionou-se 1000 µL de TMSM e 0,01M de NaOH e o sistema foi colocado sob refluxo como mencionado anteriormente. A base é necessária para promover a desprotonação dos grupos M-OH da argila (onde M representa Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Si^{4+} , Li^{+} e Fe^{2+}) e a reação destes com os prótons dos grupos silanóis advindos do TMSM. Posteriormente, a amostra foi deixada a temperatura ambiente por 72 horas para evaporação do solvente e seca em estufa a 60 °C por 12h para garantir a completa eliminação do THF. As quantidades do funcionalizante e da base foram determinadas considerando a equação (1) da secção 1.7 e a reação estequiométrica com a argila, respeitando a composição, fórmula mínima e CEC dos argilominerais apresentados abaixo.

a) **Clorita Ripidolita (Rip)**, coletada em Flagstaff Hill, El Dorado County, Califórnia, EUA.

Composição química (%): SiO_2 (26,0) Al_2O_3 (20,0) Fe_2O_3 (26,6) FeO (20,8) MgO (17,2), CaO (0,25), Na_2O (0,08), K_2O (0,03)

Capacidade de troca Catiônica de 20 meq/100 g

Estrutura: $(\text{Ca}^{2+}_{0,05} [\text{Si}_{4,51} \text{Al}_{13,49}] [\text{Al}_{0,6} \text{Fe}^{3+}_{3,47} \text{Fe}^{2+}_{3,02} \text{Mg}_{4,44}]\text{O}_{20}(\text{OH})_{16})$.

b) **Smectita Nontronita (Non)**, coletada em Hohen Hagen, Alemanha.

Composição química (%): SiO_2 (45,8) Al_2O_3 (5,93) Fe_2O_3 (32,2) MgO (1,02), CaO (1,95), Na_2O (0,03), K_2O (0,13)

Capacidade de troca Catiônica de 69,7 meq/100 g

Estrutura: $(\text{Ca}^{2+}_{0,85}, \text{Mg}^{2+}_{0,15}) [\text{Si}_{7,08} \text{Al}_{0,92}] [\text{Al}_{0,17} \text{Fe}^{3+}_{3,75} \text{Mg}_{0,08}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$.

c) **Smectita Laponita (Lap)**, sintética adquirida da BYK-Additives and Instruments.

Composição química (%): SiO_2 (59,5), MgO (27,5), Li_2O (0,8), Na_2O (2,8)

Capacidade de troca Catiônica de 75 meq/100 g

Estrutura: $(\text{Na}^{+}_{0,7}) [\text{Si}_8 \text{Mg}_{5,5} \text{Li}_{0,3}\text{O}_{20}(\text{OH})_4]^{-0,7}$

4º - Obtenção dos nanocompósitos

A etapa seguinte (Figura 16) envolve a inserção do PMMA nas amostras Rip-TMSM, Fe-Rip-TMSM, Non-TMSM, Fe-Lap-TMSM, G-Lap-TMSM, M-Lap-TMSM, M-TMSM e G-TMSM, visando conectar esse polímero aos grupos acrilato do TMSM. O PMMA foi obtido a partir da polimerização radicalar *in situ* do MMA durante a síntese do nanocompósito. Em um balão de duas bocas de fundo redondo dispersou-se as respectivas argilas funcionalizadas em THF com auxílio do banho ultrasônico por 1h. As amostras foram colocadas sobre uma chapa de aquecimento a 70 °C sob agitação magnética em sistema de refluxo. Em seguida adicionou-se 0,07 mols do monômero MMA e BPO (razão molar BPO/MMA de 0,01; inicializador da reação de polimerização) e esse sistema foi deixado sob agitação por 10 horas. Foram preparados nanocompósitos contendo 3%, 8% e 15% em massa de argila organofílica e apenas a concentração de 15% para os óxidos de ferro.

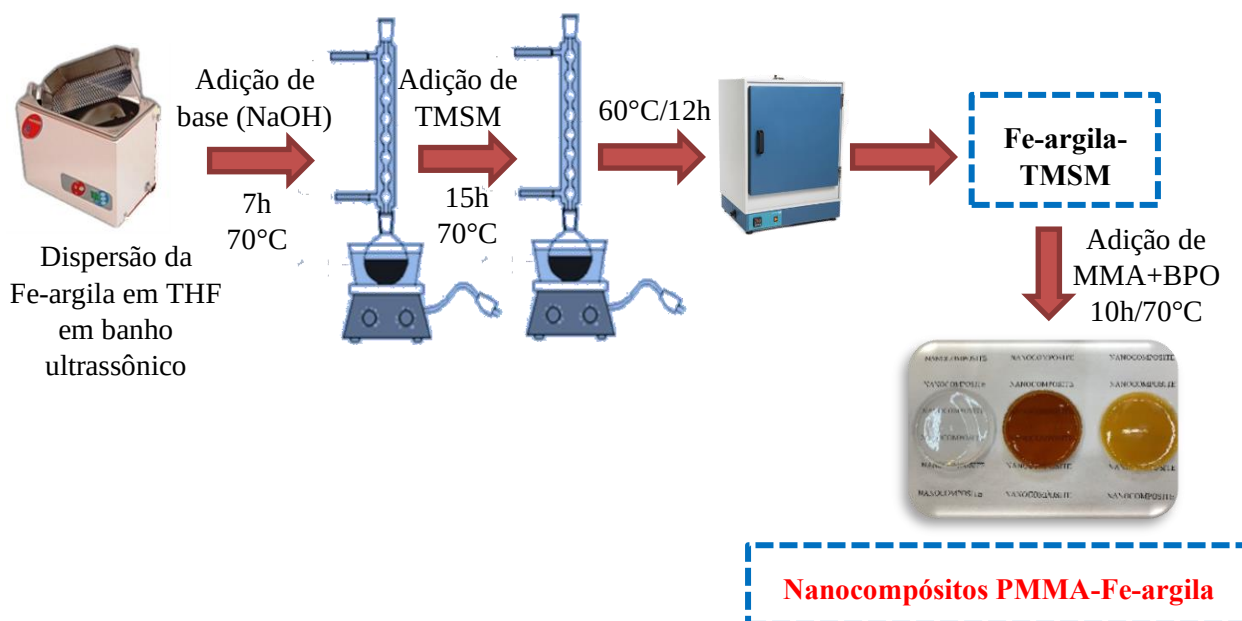


Figura 16. Esquema geral do procedimento experimental utilizado na obtenção dos nanocompósitos.

2.4 Caracterização

2.4.1 Difração de raios X

A difração de raios X (DRX) permite a identificação rápida de fases em um material cristalino e também fornece informações sobre as células unitárias. No caso de argilas, o DRX pode fornecer as distâncias interlamelares, entre as plaquetas, juntamente com suas possíveis composições estruturais.²¹⁵

O princípio de funcionamento do DRX é apresentado esquematicamente na Figura 17. Quando o feixe de raios X monocromático incide na amostra ele é difratado pelo plano de átomos desde que as condições impostas pela Lei de Bragg, isto é, $n\lambda = 2d\sin\theta$, sejam satisfeitas. Esta lei correlaciona o comprimento de onda da radiação eletromagnética (λ) com o ângulo de difração (θ) e o espaçamento da rede (d) em uma amostra cristalina.

Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando-se os equipamentos: SIEMENS modelo D5000, DIFFRAC PLUS XRD Commander para as amostra a temperatura ambiente e o da marca Bruker modelo D2 PHASER para as amostras após tratamento térmico. O primeiro está operacional no parque de equipamentos multiusuários do IQ e o segundo localizado no laboratório de luz Síncrotron SOLEIL. O equipamento é composto por um goniômetro para medidas de difratometria em amostras sólidas, com geometria Bragg-Brentano, θ - 2θ , radiação Cu K α com comprimento de onda de 1,5418 Å, detector de cintilação e monocromador de grafite. O ângulo foi variado entre 2° e 80° com passo de 0,02° a cada 3s.

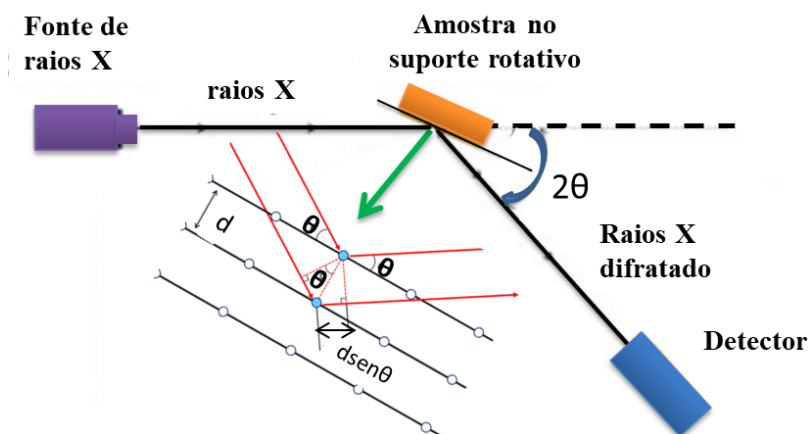


Figura 17. Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X.

2.4.2 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica é uma técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da variação da temperatura programada à qual esta substância está submetida, e é amplamente utilizada para avaliar a decomposição térmica de materiais. A decomposição em condições de pirólise ou oxidativas pode ser estudada selecionando gás de purga apropriado, ou seja, nitrogênio ou ar, respectivamente. Aplicada a polímeros, fornece o comportamento de degradação (pirólise ou oxidação térmica), o teor de voláteis, o grau de

higroscopicidade e a cinética de reações, entre outras. A derivada da curva termogravimétrica (dTG) fornece a taxa de variação de massa (função da temperatura ou tempo) auxiliando na interpretação dos resultados de TG.

Para a análise termogravimétrica (TG) o equipamento da TA Instruments modelo SDT/Q600, operacional no Laboratório do GFQM foi utilizado. Aproximadamente 5 mg de amostra foram aquecidos sob atmosfera de N₂ (ou ar) em um cadinho de alumina da temperatura ambiente (RT) até 800 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Uma das limitações mais importantes da técnica TG (para o estudo atual) é a taxa de aquecimento utilizada. As taxas de aquecimento permitidas pelo instrumento TG (1–20 °C/min) são menores que as taxas de aquecimento experimentadas em cenários reais de incêndio (observado em técnicas de microcalorimetria de combustão, cone calorimétrico, etc), que são tipicamente de magnitude superior a 100 °C/min.

2.4.3 Microcalorimetria de combustão

A calorimetria de combustão em microescala (MCC) tornou-se recentemente disponível comercialmente para avaliar a inflamabilidade de polímeros usando apenas miligramas de amostra. Foi desenvolvida pela *Federal Aviation Administration* (FAA) para oferecer à indústria um ferramenta de pesquisa para melhorar a segurança contra incêndio de materiais de aeronaves,²¹⁶ pois fornece dados significativos sobre a inflamabilidade de materiais.

A microcalorimetria de combustão é um ensaio térmico que se baseia na degradação anaeróbica do material sob uma taxa de aquecimento controlada, seguida da combustão completa dos gases liberados em um ambiente rico em oxigênio. MCC fornece uma grande quantidade de informações sobre o risco de incêndio de um material. Por esse ensaio, avalia-se a taxa de liberação de calor (*heat release rate*, *HRR*) em relação à temperatura, podendo ser extraídas informações de valor máximo de taxa de liberação de calor e a temperatura em que esse evento ocorre (*peak heat release rate*, *pHRR*), o valor total de calor liberado (*total heat release*, *THR*), e a capacidade de liberação de calor (*heat release capacity*, *HRC*). A norma que rege este ensaio é a *ASTM D7309 – Standard Test Method for Determining Flammability Characteristics of Plastics and Other Solid Materials Using Microscale Combustion Calorimetry*, Método A.^{217–221}

Todos os testes seguiram o procedimento do “Método A” do MCC. No procedimento do “Método A”, a amostra passa por uma decomposição térmica controlada²²¹ quando

submetida ao aquecimento em um ambiente livre de oxigênio/anaeróbio. Os gases liberados pela amostra durante a operação são varridos da câmara da amostra por nitrogênio, subsequentemente misturados com excesso de oxigênio e, então, completamente oxidados em um forno de combustão de alta temperatura. A taxa de fluxo volumétrico e concentração volumétrica de oxigênio da corrente de gás que sai do forno de combustão são continuamente medidos durante o teste para calcular a taxa de calor liberado de por meio do consumo de oxigênio. No Método A, o calor de combustão dos componentes voláteis (espécies gasosas) é medido²²¹ e as propriedades de combustão são determinadas.

Uma aplicação comum de testes de inflamabilidade é obter dados para conformidade regulamentar. Os códigos e regulamentos de segurança contra incêndio geralmente se baseiam em duas estratégias. A primeira estratégia envolve prevenir ou, pelo menos, minimizar a probabilidade de ignição, visto que, na prática, não é possível eliminar completamente a ignição, a segunda estratégia envolve gerenciar o impacto de um incêndio subsequente.

Os testes de inflamabilidade LOI e UL94 são normalmente associados à primeira estratégia. A amostra de um polímero é exposta a uma pequena fonte de calor (Bico de Bunsen, fio quente, etc.) por um curto período (segundos). Os critérios de aprovação/reprovação são baseados na ignição da amostra durante a exposição, formação de gotículas em chamas ou combustão contínua ou combustão lenta após a remoção da fonte de calor. Os testes de MCC, calorimetria de cone, entre outros são associados à segunda estratégia e definidos como métodos experimentais para caracterizar o comportamento de polímeros sob condições de exposição térmica mais severas que são representativas da fase de crescimento de um incêndio em um compartimento de carga. Essas condições são simuladas com um aquecedor elétrico ou a gás.

Passar em um teste de inflamabilidade como LOI ou UL94 não significa que um material será menos perigoso quando envolvido em um incêndio. Isso é consistente com a definição do termo inflamável, que é descrito na ASTM E176, “Terminologia dos Padrões de Incêndio”, como “sujeito a fácil ignição e combustão de chama rápida”.²²² É importante salientar que é necessário um conjunto de testes (LOI, UL94, MCC, etc.), para indicar o nível de perigo de um material sob condições reais de incêndio.

É notável que todos os dados adquiridos por MCC se aplicam ao desenvolvimento de situações de incêndio que podem classificar a propagação das chamas e contribuição do material em combustão para a liberação de calor. Propriedades fundamentais de inflamabilidade são determinados por outras técnicas como a classificação LOI ou UL94. No entanto, do ponto

de vista de um cenário da vida real, dados sobre a taxa de liberação de calor fornecem mais informações do que apenas conhecer a inflamabilidade fundamental de determinado material.

O LOI é o valor limite da concentração de oxigênio, na qual a amostra ensaiada é autoextinguida em menos de 3 min e menos de 5 cm de material é consumido. Esse teste não representa um cenário ideal de fogo, mas é uma boa ferramenta de triagem como exigido pela norma ASTM2863 test. O teste UL94 mede a capacidade de ignição e a velocidade de propagação da chama em materiais poliméricos expostos a uma pequena chama. É aceito como padrão internacionalmente. As principais classificações possíveis através desse teste são: V-0, V-1 e V-2 que indicam baixa inflamabilidade e capacidade de extinção da chama durante o ensaio (Tabela 11).

Tabela 11. Critérios para a avaliação de amostras para o teste de chama baseado na norma UL94.¹

Critério	V-0	V-1	V-2
A - Tempo de queima inicial	≤10 s	≤30 s	≤30 s
B - Tempo de queima total	≤50 s	≤250 s	≤250 s
C - Tempo de queima + tempo de incandescência	≤30 s	≤60 s	≤60 s
D - Queima do corpo de prova até a garra	Não	Não	Não
E - Ignição do algodão por fagulhas ou por gotas emitidas	Não	Não	Sim

A inflamabilidade de plásticos (Qiang Xu *et al.*²¹⁶) pode ser avaliada a partir da capacidade de liberação de calor, HRC, obtida por MCC, que se relaciona com o Índice Limite de Oxigênio (LOI, ASTM2863) e com a norma UL94 (teste *Underwriters Laboratories*) por:

$$LOI = 12 + \frac{4000}{HRC} \quad (1)$$

Os intervalos correspondentes de HRC e LOI são os seguintes:

- HRC ≥ 400 J g⁻¹ K⁻¹; sem avaliação por queima vertical UL94 e LOI < 25 caracterizando materiais combustíveis.
- HRC = 200–400 J g⁻¹ K⁻¹; autoextinguível no teste UL94 (classificação V-2/V-1, Tabela 11) e LOI = 25-30.
- HRC = 100–200 J g⁻¹ K⁻¹; autoextinguível em teste UL94 (classificação V-0) e LOI = 30–40.
- HRC ≤ 100 J g⁻¹ K⁻¹; sem ignição (sem chama residual por UL94) e LOI > 40.

O equipamento utilizado para a realização deste ensaio foi o microcalorímetro FAA, da marca Fire Testing Technology, em operação no Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a responsabilidade de Mauro Ricardo da Silveira. A taxa de aquecimento foi de 1°C/s até a temperatura de 700 °C, sob

atmosfera inerte de nitrogênio. Os gases liberados passaram para a câmara de combustão, onde o fluxo de nitrogênio era de 80 cm³/min, e o fluxo de oxigênio era de 20 cm³/min. Aproximadamente 5 mg de cada amostra foi utilizado para o ensaio. Optou-se pela análise direta dos monolitos, por representar melhor a situação real de uso do material.

2.4.4 Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica importante para identificar grupos funcionais presentes em amostras sólidas, líquidas ou gasosas, e fundamenta-se na interação da radiação eletromagnética na região do infravermelho com a matéria. De fato, as frequências vibracionais das ligações químicas correspondem a níveis de energia vibracional da molécula, que absorvem a radiação de mesma energia, desde que o momento de dipolo da molécula varie com a vibração. Cada grupo funcional possui frequências únicas como uma impressão digital química que é usada na identificação das moléculas.

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

2.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica que produz imagens irradiando a superfície da amostra com um feixe de elétrons de alta energia.²²³ Interação dos elétrons com átomos na superfície da amostra geram uma variedade de sinais revelando informações sobre textura/morfologia da superfície e composições químicas (elementares). Os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem a topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens

de alta resolução devido aos elétrons emitidos serem próximos a superfície de uma amostra quando bombardeada com feixe de elétrons. Por outro lado, os retroespalhados são elétrons emitidos do átomo em uma profundidade muito maior (Figura 18), levando a perda de resolução, mas fornece imagem característica de variação de composição. Como resultado, o modo por elétrons secundários foi usado para estudar superfícies de argila revestidas por polímero ou não.

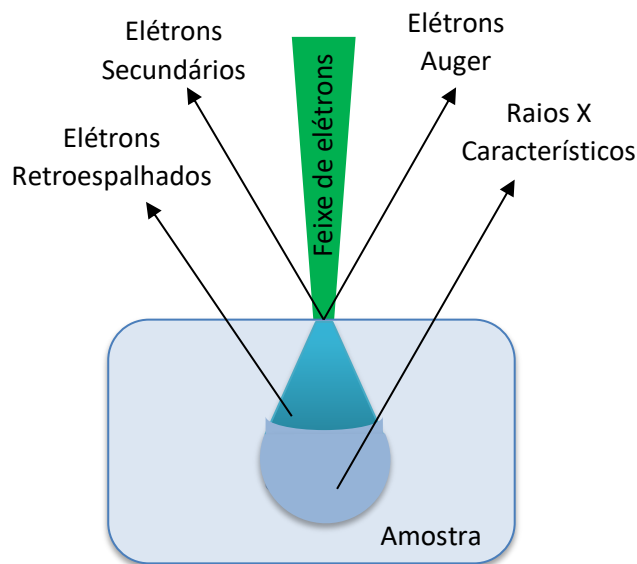


Figura 18. Representação esquemática da profundidade de penetração do feixe de elétrons na amostra.

A morfologia das amostras foi estudada utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (FEG-MEV); JEOL modelo 7500F, operando a uma voltagem de 2 kV a 10 kV, operacional no parque de equipamentos multiusuários do IQ. As amostras na forma de pó foram dispersas em isopropanol em um substrato de silício preso ao porta-amostras de análise e deixou-se evaporar o solvente; posteriormente os filmes foram recobertos com um filme de carbono, antes da análise, para favorecer a condutividade da amostra.

2.4.6 Espectroscopia de raios X por dispersão de energia

Neste trabalho também foi realizada a microanálise química por dispersão de energia (Energy Dispersive Spectroscopy - EDS); esta técnica se encontra extremamente correlacionada com a microscopia eletrônica de varredura, sendo muito usada para a determinação dos elementos presentes em volumes micrométricos. De fato, o potencial da MEV é ampliado adaptando-se detectores de raios X na câmara da amostra, que permitem a realização de análise química na amostra em observação. Os raios X característicos emitidos pela amostra,

resultado da interação dos elétrons primários com a superfície, fornecem informações qualitativas da composição da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de elétrons facilitando a identificação das variações de composição química dentro de um grão.²²³

A emissão de raios X característicos é decorrente do fato que elétrons primários com energias da ordem de milhares de eV, como os utilizados no MEV, são suficientes para provocar ionização interna, arrancando um elétron de um orbital interno da eletrosfera de um átomo da amostra. A eletrosfera com uma lacuna em um orbital interno é instável (estado excitado) e rapidamente decai para o estado fundamental, emitindo um fóton, cuja energia corresponde a diferença entre o nível inicial e final. Esta energia é característica do elemento químico e encontra-se na região denominada de raios X no espectro de radiação eletromagnética. O que se detecta no espectro de raios X é a existência de “linhas/raias” com energias características, que permitem identificar qualitativamente o elemento químico presente. Para a análise “quantitativa” é utilizada a intensidade das linhas, que está relacionada com a concentração deste elemento, porém de forma complexa.

Normalmente os elementos em maior quantidade na amostra são identificados com elevada precisão, mas quando estão presentes em quantidades pequenas ou traços, erros de interpretação podem ocorrer em consequência das interferências, artefatos e multiplicidade das raias espectrais para cada elemento. Portanto, devido à baixa concentração de algumas espécies químicas na estrutura da argila, apenas a análise qualitativa foi realizada para determinação dos elementos presentes nas amostras de argila e Fe-argila, usando o EDS acoplado ao FEG-MEV, JEOL modelo 7500F, operacional no parque de equipamentos multiusuários do IQ.

2.4.7 Ressonância magnética nuclear

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é utilizada para a identificação de espécies químicas e estruturais em materiais,²²⁴ permitindo investigar a fração funcionalizante da rede de siloxano na estrutura da argila. Os resultados em RMN são obtidos através do acoplamento magnético entre o spin de um núcleo estudado e um campo magnético externo aplicado. A condição para que ocorra o acoplamento é que o spin seja diferente de zero, ou seja, que possua momento magnético. Quando o spin nuclear é diferente de zero, o núcleo assume determinados estados de spin bem definidos que estão relacionados com as orientações permitidas para o spin nuclear. Na presença de um campo magnético intenso, a degenerescência destes estados energéticos é levantada, podendo ocorrer transições entre os diferentes estados de spin nuclear.

Essas transições são de baixa energia quando comparadas com outras técnicas espectroscópicas e a radiação eletromagnética envolvida encontra-se no comprimento de onda das radiofrequências. A absorção da radiação eletromagnética ocorre de forma ressonante quando a frequência da radiação coincide com a frequência de transição entre os possíveis estados de energia magnética. Em um espectrômetro de RMN, a ocorrência de transições pode ser detectada através da radiação emitida quando os núcleos excitados regressam ao estado fundamental. Ou seja, o experimento de RMN é baseado na perturbação do equilíbrio da magnetização resultante e a observação da evolução desse momento magnético total retornando ao equilíbrio.

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si com rotação em torno do ângulo mágico (RMN CP/MAS) foi realizada em um instrumento Bruker Avance III HD 400 WB, campo magnético de 9,40 T, operacional no parque de equipamentos multiusuários do IQ. Os deslocamentos químicos foram referenciados usando tetrametilsilano como um padrão externo. O espectro foi obtido a partir da transformada de Fourier do decaimento por indução livre de um único pulso de excitação $\pi/2$, com um tempo morto de 2s.

2.4.8 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, ICP-OES) é uma das técnicas analíticas multielementares mais utilizadas para quantificar pequenas quantidades de elementos presentes em solução. O princípio de funcionamento envolve atomização da solução na forma de vapor, que é transportada para o plasma de argônio a temperaturas próximas a 7000 °C, provocando a excitação de elétrons da camada externa dos elementos presentes na solução inicial. O retorno desses elétrons excitados para ao estado fundamental, de menor energia, é acompanhado pela emissão de fótons com energias características associadas a cada elemento. Essas emissões são difratadas separando os comprimentos de onda. Os fotodetectores medem a intensidade da luz e enviam um sinal eletrônico para o computador, e então é convertido em concentração.

As concentrações dos metais presentes nas diferentes amostras de argila foram determinadas usando o ICP-OES PlasmaQuant 9000 fabricado pela Analytik Jena, em operação no Laboratório de Luz Sincrotron SOLEIL, com detectores que analisam Na, Ca, Li, Mg, Al e Fe. Para a preparação da amostra, pesou-se com precisão 30 mg de argila e dissolveu-se em 8 mL de uma solução de HNO_3/HCl (6:2) por 3 h usando um banho ultrassônico. A suspensão

foi subsequentemente centrifugada a 6000 rpm durante 5 min. O sobrenadante foi coletado em um balão volumétrico de 50 mL, em seguida, a solução foi diluída até a marca de 50 mL com água deionizada. 15 mL desta solução foram usados para quantificar o respectivo conteúdo de íons.

2.4.9 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman utiliza a interação da luz com a matéria para determinar a constituição ou composição de um material, como a FTIR. As informações fornecidas pela espectroscopia Raman são resultado de um processo de espalhamento da luz, enquanto a espectroscopia IR se dá pela absorção da luz. Ao contrário da espectroscopia FTIR, que investiga mudanças nos momentos dipolares, a Raman investiga as mudanças na polarizabilidade das ligações moleculares. A interação da luz com uma molécula pode induzir a deformação da nuvem de elétrons, que altera sua polarizabilidade. As ligações moleculares têm transições de energia específicas nas quais ocorre uma mudança na polarizabilidade, dando origem aos modos ativos em Raman. Uma regra geral é que grupos funcionais com grandes mudanças nos momentos de dipolos são fortes no IR, enquanto grupos funcionais com mudanças fracas no momento de dipolo ou com um alto grau de simetria são mais bem visualizadas no espectro Raman.

Quando a luz interage com as moléculas de um gás, líquido ou sólido, a maior parte dos fótons é dispersa ou propagada com a mesma energia que os fótons incidentes. Entretanto, cerca de 1 fóton em 10 milhões, é propagado em uma frequência diferente da frequência do fóton incidente, isto é, ocorre espalhamento inelástico; o efeito Raman.²²⁵

Numerosos comprimentos de onda diferentes de luz são comumente usados na espectroscopia Raman, variando do ultravioleta (UV) ao visível e no infravermelho próximo (780 - 2500 nm). A escolha do melhor comprimento de onda de iluminação para uma determinada aplicação nem sempre é óbvia. Muitas variáveis do sistema devem ser consideradas para otimizar um experimento de espectroscopia Raman, e várias delas estão conectadas à seleção do comprimento de onda. O comprimento de onda deve oferecer o melhor equilíbrio entre a eficiência de espalhamento e a do detector, a menor influência da fluorescência e ser uma fonte de laser de alta qualidade, compacta e econômica.

A dependência do comprimento de onda da intensidade do sinal Raman, a sensibilidade de detecção e a resolução espacial parecem apontar para o uso de iluminação de comprimento de onda mais curto (UV e visível) em oposição a comprimentos de onda mais longos (no

infravermelho próximo). No entanto, existe um grande desafio a ser superado com a iluminação de comprimento de onda mais curto: a emissão de fluorescência. Muitos materiais tendem a emitir muita fluorescência quando excitados com luz UV-visível e este fundo de fluorescência tende a drenar o sinal Raman.

Os espectros de espalhamento Raman foram obtidos em dois momentos deste trabalho. Primeiro foram obtidos à temperatura ambiente para amostras dos nanocompósitos na forma de pó, em um espectrômetro RAMII da Bruker acoplado com um detector CCD utilizando um laser de Ge ($\lambda = 1064$ nm) com potência de saída de 8 mW, operacional no parque de equipamentos multiusuários do IQ. Os dados foram coletados com tempo de aquisição de 30s na região entre 250 e 3500 cm^{-1} . Em um segundo momento foram coletados espectros Raman *in situ* durante a termodecomposição dos nanocompósitos PMMA-argila em um equipamento Raman Kosi RXN1-785 da Kaiser Optical Systems Inc. acoplado a um detector CCD de 100-3450 cm^{-1} empregando duas linhas de excitação *laser*: 785 nm – 532 nm, cujo critério de seleção consistiu em minimizar efeitos indesejáveis de fluorescência que poderiam prejudicar a identificação das bandas características Raman.

2.4.10 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) é outra técnica de imagem em que um feixe focalizado de elétrons de alta energia é transmitido através de uma seção ultrafina da amostra. Dependendo da interação de elétrons com as partículas presentes na amostra, uma imagem com contraste diferencial é gerada que é ampliado e detectado por um sensor (câmera CCD).²²⁶ O contraste depende das diferenças inerentes de densidade, espessura e difração entre os diferentes segmentos presente na amostra. Por exemplo, em seção delgada dos nanocompósitos polímero-argila, as plaquetas de argila, devido ao alto valor de densidade espalham o feixe de elétrons em maior extensão fazendo-os aparecer mais escuro em comparação com o polímero que é relativamente transparente. Assim, cria-se o contraste necessário para a imagem.

Para observar a dispersão de argila na matriz de polímero, amostras de nanocompósitos polímero-argila foram microtomizadas a 0,2 mm/s usando uma faca de diamante no Leica Ultracut UCT em ambiente de N_2 líquido a -100°C para obter seções de 70-110 nm de espessura. As seções foram coletadas usando uma gota de 2,3 mols de sacarose e colocados em grades de cobre revestidas com carbono. Após enxágue completo com água destilada para

retirar a sacarose, as seções foram observadas usando o microscópio de transmissão eletrônica JEM 1200 EXII, operacional no Laboratório de Microscopia Eletrônica IQSC/USP, no modo de campo claro e em uma tensão de aceleração de 120 kV.

2.4.11 Espectroscopia de absorção de raios X (borda K do Fe)

Absorção de raios X (XAS) é uma ferramenta única para estudar, em escalas atômica e molecular, o estado de oxidação e a estrutura local, em torno de um elemento selecionado. Um espectro de absorção de raios X fornece informações a respeito das transições eletrônicas nos níveis mais internos de um átomo, sendo que o processo básico de XAS consiste na excitação dos elétrons localizados em níveis 1s ou 2p através da absorção de raios X.

As medidas *in situ* e com resolução temporal de absorção de raios X foram feitas com um monocromador Quick-XAS na linha ROCK no Síncrotron SOLEIL (Saint-Aubin, França). O cristal Si (111) foi ajustado para um ângulo de Bragg de 15.33°. Para medir o espectro XAS na borda K do Fe foi escolhida a amplitude de oscilação do cristal em torno de 2.7°. O monocromador foi calibrado ajustando o primeiro ponto de inflexão do espectro da borda K de uma folha de ferro metálico padrão em 7112 eV. Os estágios inicial e final de decomposição térmica de nanocompósitos PMMA-argila foram acompanhados na linha ROCK no Síncrotron SOLEIL (Saint-Aubin, França)²²⁷, na borda de absorção kapa do ferro (Fe K-edge), utilizando uma célula específica ligada ao sistema de alimentação de gases instalado na linha ROCK. A Figura 19 ilustra o *setup* experimental empregado nas medidas e o procedimento cronológico utilizado para cada amostra. Durante as medidas de XAS, os nanocompósitos foram colocados em um forno, expostos à atmosfera de ar estático ou nitrogênio, a partir da temperatura ambiente até 550 °C (10 °C/min). Após o aquecimento, a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente e os dados foram medidos no final do tratamento térmico. As medidas de XANES e EXAFS foram realizadas *in situ* e simultaneamente com espectrometria de massa na análise dos produtos gasosos emitidos e espectroscopia Raman. Devido à elevada resolução temporal disponível na linha ROCK um volume elevado de dados foi obtido. Para o tratamento desses dados foram utilizadas ferramentas quimiométricas para determinação dos espectros dos componentes puros, os respectivos perfis de concentração e a evolução temporal dos espectros de XAS durante a termodecomposição dos nanocompósitos.

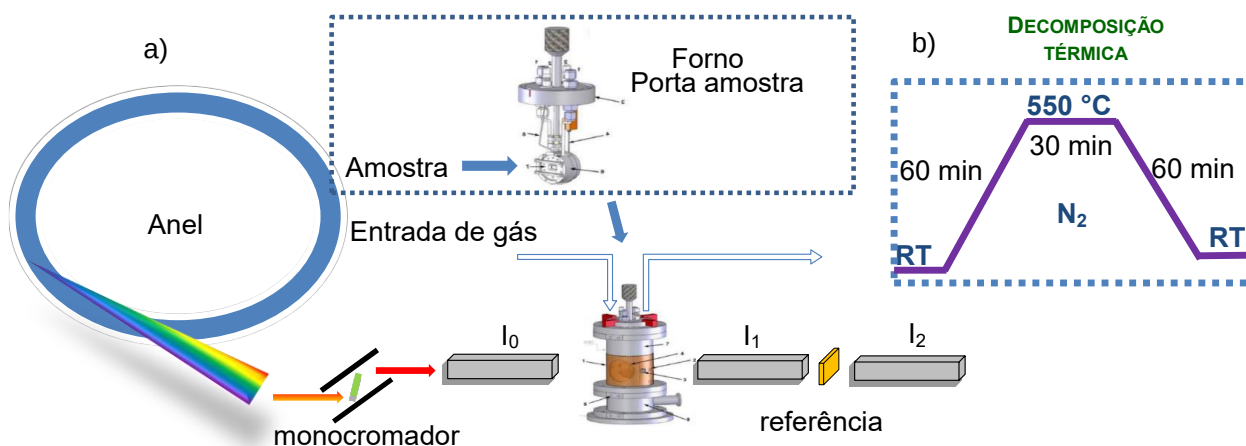


Figura 19. Descrição do setup experimental empregado nas medidas de absorção de raios X *in situ* (a), procedimento cronológico utilizado para cada amostra (b).

2.4.11.1 Fundamentos de espectroscopia de absorção de raios X

Em um processo de absorção, um fóton interage com a matéria seguindo diversos processos como o efeito fotoelétrico, onde um fóton de energia $E=h\nu$ é totalmente absorvido por um átomo e um elétron é emitido com uma certa energia cinética.²²⁸ A esse elétron emitido damos o nome de fotoelétron. A energia cinética do fotoelétron (E_c) é dada por

$$E_c = E - E_0 \quad (1)$$

onde E_0 é a energia mínima necessária para arrancar um elétron do átomo. No caso dos raios-X, essa energia é suficiente para arrancar um elétron de níveis profundos.

A espectroscopia de absorção de raios X consiste em medir as variações do coeficiente de absorção μ de uma amostra submetida a raios X em função da energia dos fótons incidentes. Quando o fluxo de fótons X de intensidade I_0 atinge uma amostra de espessura x , parte desses fótons é absorvida e parte é transmitida, respeitando a lei de Beer-Lambert:

$$I = I_0 \cdot e^{(-\mu(E)x)} \quad (2)$$

onde $\mu(E)$ é o coeficiente de absorção linear que depende da energia (E) do fóton incidente. Quando a energia (E) coincide com a energia de ligação de um elétron de um átomo do material, o coeficiente de absorção sofre um aumento repentino, conhecido como borda de absorção de raios X, energia esta característica para cada elemento.

A Figura 20 apresenta a variação do coeficiente de absorção linear $\mu(E)$ em função da energia dos fótons incidentes na borda K do átomo de ferro, isto é, o espectro de absorção de raios-X. A região de pré-borda, localizada entre 2 e 10 eV abaixo da borda de absorção, pode apresentar estruturas de absorção de raios-X devido a transições eletrônicas de níveis internos (1s, 2s, etc) para níveis externos parcialmente preenchidos ou não preenchidos. Nesta região os fótons são pouco absorvidos porque não há energia suficiente para ionizar o elemento, no entanto, as transições eletrônicas podem ocorrer quando a energia do fóton é suficiente para excitar um elétron no átomo absorvedor, embora seja menor do que a energia de ionização dos elétrons. A probabilidade de transição e a intensidade da absorção observadas na região de pré-borda são determinadas em parte pela simetria do sítio do átomo absorvedor.

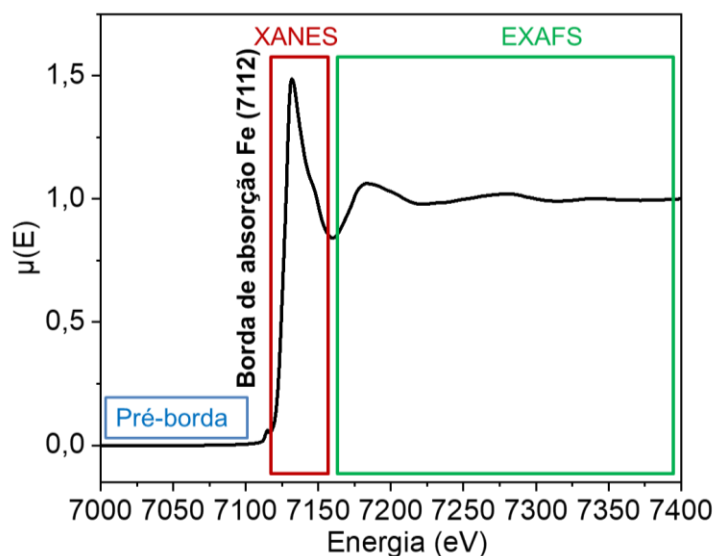


Figura 20. As principais regiões de um espectro XAS tomando o exemplo a borda de absorção do ferro.

A região de XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) está compreendida na faixa de até 50 eV acima da borda de absorção. Ocorre quando a energia do fóton aumenta e se torna igual a E_0 , então observamos um aumento muito forte no coeficiente de absorção. A parte XANES dos espectros, permite determinar uma estrutura eletrônica média, estado de oxidação e também a ordem local (simetria, ângulos de ligação) do elemento absorvedor. Entretanto, quando a energia do fóton é maior que E_0 , o fotoelétron é ejetado para os estados do contínuo com uma energia cinética correspondente à diferença entre a energia dos fótons ($h\nu$) e a energia de ligação (E_0). Obtém-se então o espectro EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*), que dá acesso à natureza e ao número de vizinhos do átomo absorvedor, bem como às distâncias entre o átomo absorvedor e seus vizinhos. Ele varia de 50 a 1000 eV acima da

borda de absorção. As oscilações observadas em um espectro EXAFS resultam de processo de interferência construtiva e destrutiva entre o fotoelétron emitido pelo átomo absorvedor e o fotoelétron retroespalhado pelos primeiros átomos vizinhos. Estas oscilações têm origem principalmente em processos de espalhamento simples.²²⁹

A frequência das oscilações EXAFS, portanto, depende da distância entre o átomo central e seus vizinhos, enquanto a amplitude das oscilações depende do número de vizinhos, sua natureza química e a desordem dentro das camadas vizinhas. O sinal EXAFS é definido como a diferença entre o coeficiente de absorção medido e a absorção atômica, que é a absorção do átomo absorvedor na ausência de quaisquer vizinhos. Portanto, se μ é o coeficiente de absorção experimental e μ_0 o valor hipotético do coeficiente de absorção atômico, as oscilações EXAFS podem ser definidas como:

$$\chi = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} \quad (3)$$

As oscilações EXAFS podem ser expressas como $\chi(E)$ ou $\chi(k)$. E é a energia do fóton em eV, entretanto a redução dos dados se torna mais fácil quando as oscilações EXAFS são expressas em função de k ($\text{\AA}^{-1}$), que é o módulo do vetor de onda do fotoelétron. k é definido como:

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}} \quad (4)$$

sendo m a massa de um elétron, $\hbar$ a constante de Planck dividida por 2π e E_0 a energia de ionização do elétron central.

As oscilações $\chi(k)$ produzidas pelas diferentes camadas atômicas em torno do átomo absorvedor somam-se para produzir o sinal total de EXAFS. De acordo com a aproximação de ondas planas, a expressão geral é a seguinte:

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_j N_j F_j(k) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2r_j/\lambda_j(k)} \frac{\sin(2kr_j + \Phi_{aj}(k))}{kr_j^2} \quad (5)$$

onde: j faz referência a esfera de coordenação que difunde o fotoelétron, S_0^2 é o fator de redução na amplitude devido ao átomo que absorve por espalhamentos múltiplos, N_j é o número de átomos na referida camada j , r_j é a distância média entre o átomo absorvedor e os átomos na camada j , σ^2 é o fator de Debye-Waller que reflete o efeito da desordem dentro da camada j no

sinal EXAFS, levando em consideração a desordem térmica e estrutural da amostra, λ é o livre caminho médio do fotoelétron, $F_j(k)$ corresponde à amplitude de retroespalhamento do átomo vizinho, $e^{-2r_j / \lambda_j(k)}$ é o fator de amortecimento relacionado às perdas elásticas do fotoelétron e $\Phi_{aj}(k)$ é a diferença de fase causada pelos átomos presentes na camada j .^{230,231}

No processo de interpretação dos dados de EXAFS, o primeiro passo é a eliminação do sinal da linha de base acima da borda, obtendo-se assim, as oscilações de EXAFS em termos de $\chi(k)$. Para elementos com $Z \leq 36$, as oscilações de EXAFS $\chi(k)$ são geralmente multiplicadas por uma potência de k , normalmente um fator k^3 , com o objetivo de ponderar as oscilações de EXAFS mais uniformemente na faixa de $4 \leq k \leq 20 \text{ \AA}^{-1}$, evitando que oscilações de maior amplitude prevaleçam sobre as menores na determinação das distâncias. Em seguida, o $\chi(k)$ correspondente à parte EXAFS é isolado e convertido em distância (R) no espaço real através de uma transformada de Fourier (TF), conforme ilustrado na Figura 21. O cálculo da transformada de Fourier é feito entre dois valores de k ; o valor de $K_{\min}$ deve ser escolhido de tal forma que não inclua informações do espectro XANES, enquanto a escolha do valor de $K_{\max}$ depende de muitos fatores, como a razão sinal/ruído. Para limitar esta região do espectro, utiliza-se uma janela de corte $W(k)$, já incluída na equação da transformada de Fourier. No tratamento dos dados desta tese utilizou-se uma janela do tipo Kaiser-Bessel ($dk=2$) entre $k_{\min}=3,3$ e $k_{\max}= 11,3$.

Em 1971, Sayers, Stern e Lytle²³² explicaram, a partir da teoria da ordem de curto alcance, que a transformada de Fourier do sinal EXAFS fornece informações sobre os vizinhos mais próximos [3]. As simulações das transformadas de Fourier de compostos modelo, cuja estrutura é conhecida, permitem determinar os parâmetros de amplitude S_0^2 e E_{not} associados a um tipo de átomo absorvedor. O parâmetro E_{not} permite combinar a escala k das funções teóricas usadas para a simulação com a escala k da nossa extração do sinal EXAFS. Uma vez determinados esses parâmetros, é possível fixá-los nas simulações de compostos com estruturas desconhecidas para obter o número de ligações N , as distâncias R entre o átomo absorvedor e seus vizinhos próximos, bem como σ^2 (fator de Debye-Waller).

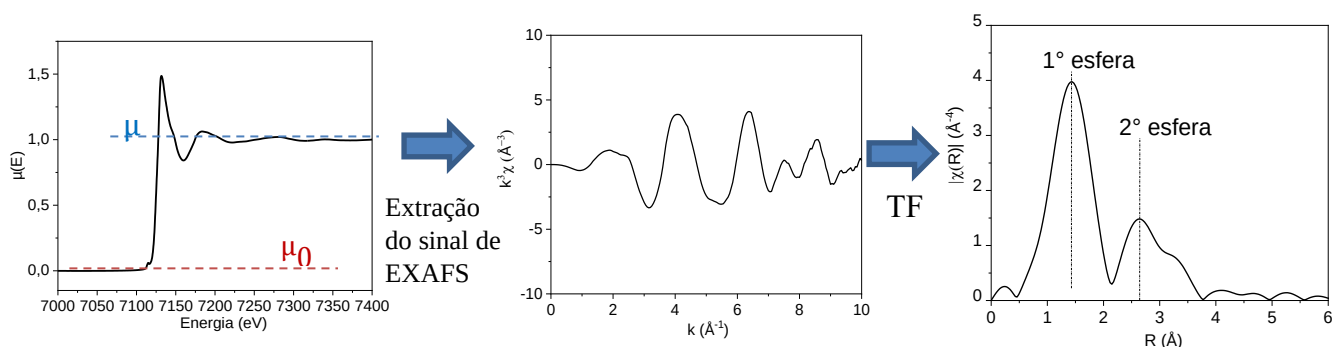


Figura 21. Processo de interpretação dos dados de EXAFS a partir de um espectro de absorção de raios X.

Os ajustes dos espectros experimentais desta tese foram realizados empregando-se compostos de referência ou espectros teóricos. O ajuste do sinal de EXAFS foi feito utilizando o programa Artemis. O modelo teórico para obtenção dos parâmetros estruturais a partir do ajuste do sinal de EXAFS foi feito com o programa FEFF para a folha de ferro metálico usada como referência. Os dados cristalográficos e o grupo de simetria foram empregados para gerar os arquivos no programa FEFF para obtenção das curvas teóricas. Então as funções de fase e amplitude foram calculadas e ajustadas aos espectros experimentais. Os parâmetros estruturais ajustados foram o número de átomos retroespalhadores (N), distância de ligação (R) e desordem estrutural ou fator de Debye Waller (σ^2).

2.4.11.2 Tratamento dos dados de XAS

A análise dos dados XAS foi realizada utilizando o pacote de programas IFEFFIT.²³³ O programa gráfico python “*normal_gui*” desenvolvido no SOLEIL para o manuseio rápido dos dados de Quick-XAS foi utilizado para a normalização e alinhamento dos espectros de absorção e para a extração das oscilações EXAFS (χ).

Cada espectro de absorção coletado na linha ROCK tem um espectro de referência associado, correspondente a uma folha de metal do elemento sonda. Usando a interface gráfica para usuários “*normal_gui*” os máximos da primeira derivada das referências são alinhados para todos os espectros experimentais da reação. Cada espectro realinhado em energia é então normalizado em função dos parâmetros testados em um espectro chamado “*pivot*” e que são recalculados para cada espectro. O uso desta interface torna possível padronizar rapidamente um grande número de espectros. Um exemplo de normalização é apresentado na Figura 22.

Cada espectro de absorção coletado na linha ROCK tem um espectro de referência



Figura 22. Normalização de espectros na borda K do Fe sobre rampa de temperatura usando “normal_gui”.

A normalização dos espectros baseia-se na subtração da pré-borda e da absorção atômica. O salto é determinado subtraindo o sinal entre as bordas, e a diferença entre os dois patamares considerada (0-1). A normalização permite que o espectro de absorção não dependa do fluxo de fótons antes e depois da amostra. O valor da energia da borda de absorção (E_0) foi determinado como o máximo da derivada do espectro de absorção (Figura 22). Os espectros foram alinhados com o espectro de uma folha de ferro metálico calibrado na energia de 7112 eV.

2.4.11.3 Métodos quimiométricos

O termo "quimiometria" descreve todas as técnicas matemáticas e operações usadas para a interpretação de dados químicos. A análise *in situ* com a resolução temporal disponível na linha ROCK gera uma quantidade muito grande de dados, por isso é importante usar novas ferramentas para processamento eficiente dos dados obtidos. As ferramentas disponíveis

atualmente são baseadas em métodos multivariados sofisticados de álgebra linear, que podem ser utilizadas para a estimativa do número de componentes em uma mistura de espécies desconhecidas em uma reação para extração dos espectros puros e o perfil de concentração de cada espécie. Dois métodos amplamente empregados para análise de dados *in situ* são a Análise de Componentes Principais (PCA) e a resolução multivariada com mínimos quadrados alternantes (MCR-ALS).^{234, 235}

Independentemente do método, PCA ou MCR-ALS, a matriz quadrada de dados originais (D) contendo os q espectros, registrados ao longo da reação, em função do número k de pontos de energia é representada pela soma de duas matrizes: o produto de C (matriz de concentração relativa) por S^T (matriz de espectros puros), caracterizado por matrizes de dimensão n menor que q em uma direção, adicionado a uma matriz residual E contendo o ruído experimental, conforme esquema apresentado na Figura 23.

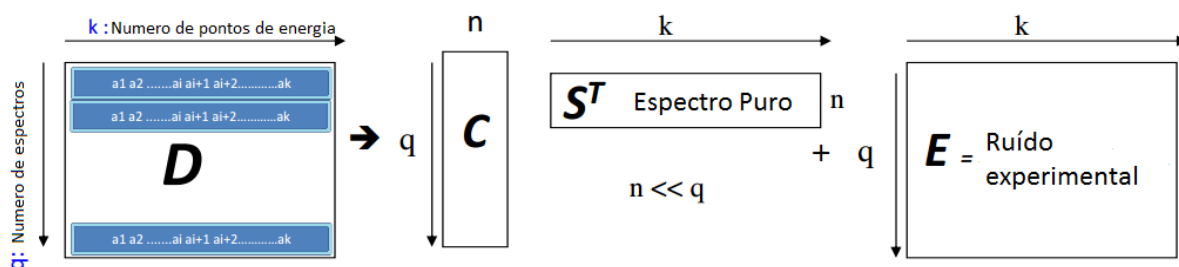


Figura 23. Matriz quadrada de dados originais.

A análise dos componentes principais dos dados espectroscópicos é uma ferramenta que permite determinar o número de componentes presentes nas misturas quando uma matriz contendo os dados experimentais está disponível. A ideia principal do PCA é reduzir a dimensionalidade de um conjunto de dados composto por um grande número de variáveis interconectadas, mantendo tanto quanto possível, a variância presente no conjunto de dados. O PCA permite, assim, obter um novo conjunto de dados contendo componentes principais (CP) correlacionados entre si e classificadas por ordem de importância; a partir desses componentes é possível explicar quase toda a variação dos dados experimentais. Isso equivale a explicar a variação de um conjunto de dados experimental usando um número limitado de variáveis, que são, portanto, combinações lineares das variáveis originais. Por ser um método valioso para estimar o número de espécies diferentes em um conjunto de dados sem realizar suposições, *a priori*, sobre o número ou tipo de componentes, o PCA deve ser sempre usado como um primeiro estágio de análise de especiação (mesmo quando as referências são reconhecidas à primeira vista). Na maioria dos softwares, a PCA da matriz de dados experimentais D é feita

utilizando o algoritmo de decomposição de valor singular (SVD) que decompõe D em um produto de 3 sub-matrizes:

$$D = C S^T E \rightarrow D = U S V^T \quad \text{ou}$$

$$\begin{pmatrix} a_{11} & \dots & a_{1k} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{q1} & \dots & a_{qk} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U_{11} & \dots & U_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ U_{q1} & \dots & U_{qn} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} S_{11} & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & S_{nn} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} V_{11} & \dots & V_{1k} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ V_{n1} & \dots & V_{nk} \end{pmatrix}$$

Para usar o algoritmo SVD descrito acima, no caso de espectros XAS, uma matriz linha D deve ser construída contendo espectros XAS experimentais interpolados na mesma rede de energia. A partir dos valores singulares (autovalores) na matriz de saída S, podemos determinar quantos vetores são necessários para reproduzir o espectro experimental de XAS. Ou seja, entre estes k PCA, temos que determinar quantos dados devem ser considerados para explicar toda a variação no conjunto de dados.

O resultado do PCA, isto é, os valores singulares e os autovetores dos dados experimentais são dados em muitas formas. A Figura 24 representa as primeiras 6 linhas da matriz V^T obtida por PCA para a decomposição térmica do nanocompósito PMMA-ZCA.³¹ Observe que os componentes principais (ou autovetores) não são espectros XANES. O primeiro componente é o único que se parece com XANES porque é a média de todo o conjunto de dados, mas não é representativo de uma espécie química. Os componentes sucessivos levam em consideração flutuações observadas no conjunto de dados com a condição de que cada componente é ortogonal ao anterior.

Cada componente principal considera uma certa quantidade da variância do sistema analisado, aqui temos 99,8% para PCA1, 0,23% para PCA2, 0,0070% para PCA3, 0,00030% para PCA4, 0,0001% para PCA5 e, finalmente, 0,00006% para PCA6. Para entender melhor onde está o limite entre os componentes que contêm informação real e aqueles que contêm principalmente ruído deve-se analisar também a figura de "scree plot", que exibe os autovalores determinados pelo SVD para cada componente, organizado em ordem decrescente em função do número de espectros em D. O número de componentes é estipulado na inflexão da curva antes do primeiro ponto que inicia a tendência da linha assintótica. Uma representação logarítmica é bem adequada para análise de dados de XAS.

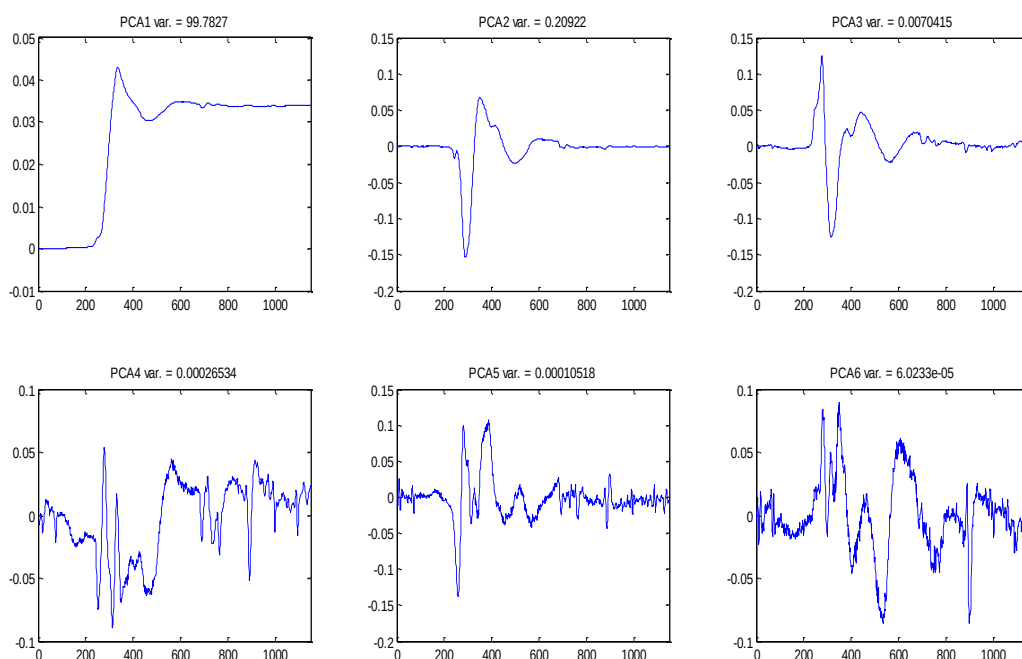


Figura 24. Representação dos 6 primeiros componentes PCA obtidos pela decomposição térmica do nanocompósito PMMA-ZnO.³¹

Carvalho *et al.*³¹ realizaram a análise PCA de dados XAS e explicam que a quebra observada na rampa permite determinar o número mínimo de componentes necessários. As duas representações mostram que esta quebra ocorre entre o quinto e o sexto componente, existe, portanto, 5 componentes principais no conjunto de dados que ilustram o método na Figura 25.

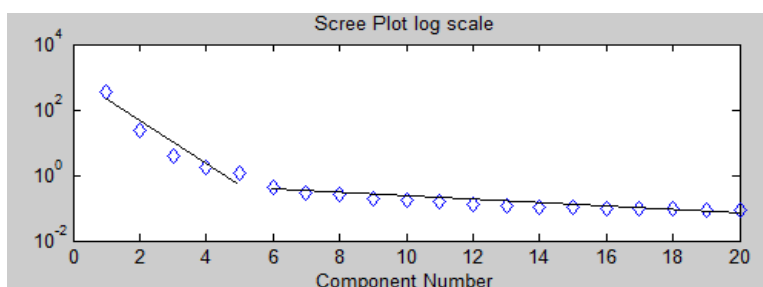


Figura 25. Representação logarítmica do "Scree plot" utilizada para determinar o número de componentes a serem retidos para a descrição da variância associada ao conjunto de dados XAS registrados na borda do Cu durante a decomposição térmica de PMMA-ZnO.³¹

Outro método indicado para concluir sobre a presença de 5 componentes principais neste conjunto de dados é representar o produto US , por exemplo, para o componente i versus componente j , o gráfico de Un_i versus Un_j (Figura 26). No caso do acompanhamento de uma cinética em que os espectros são de fato ordenados intrinsecamente, espera-se que as trajetórias

sejam observadas com esta representação. Assim, na Figura 26, uma trajetória linear e bem definida é observada para a representação do PCA1 em função do PCA2; este sinal representa duas variáveis independentes importantes para a decomposição desse conjunto de dados. Este também é o caso de todas as representações, incluindo os componentes 1 a 5. Portanto, pode-se concluir que todos os PCA são componentes importantes para esses dados e que temos 5 componentes independentes. Por outro lado, se há uma recorrência de representações, onde pontos são dispostos aleatoriamente e não formam trajetórias, este componente PCA não deve ser considerado. O PCA5, por exemplo, foi incluído devido as trajetórias formadas em PCA2 vs PCA5 e PCA3 vs PCA5 e também, é claro, devido ao resultado prévio obtido no scree plot que indica a presença de 5 componentes principais.

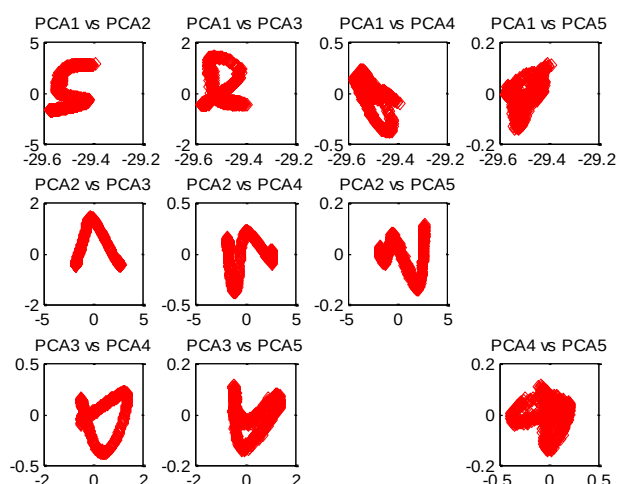


Figura 26. Projeção de *scores* no espaço dos componentes principais para decomposição térmica do nanocompósito PMMA-ZCA.³¹

A análise de componentes principais também permite uma representação da trajetória de *scores* calculadas pela decomposição do valor singular para cada componente em função das coordenadas da reação (Figura 27). Esta representação, que desenha as colunas da matriz U de acordo com o número de espectros medidos, permite uma visualização direta do número de componentes principais obtidos. De acordo com o mesmo princípio da representação anterior, como parte de um acompanhamento da cinética, espera-se ver trajetórias para a representação de componentes significativos. A representação da Figura 27 confirma, no caso da decomposição térmica do nanocompósito PMMA-ZCA, a presença de 5 componentes principais. De fato, após o componente 5 há uma relação sinal/ruído mais representativa, contrária aos 5 primeiros gráficos.

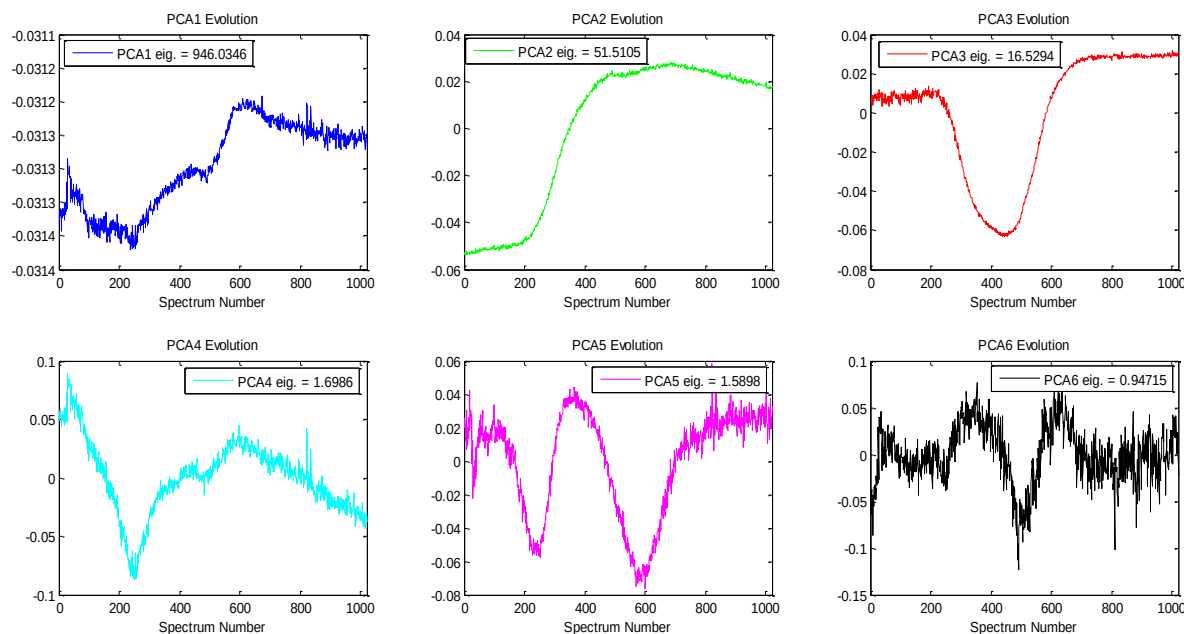


Figura 27. Representação do gráfico de scores usada para determinar o número de componentes a serem retidos para a descrição da variação associada ao conjunto de dados XAS registrado na borda do Cu durante a decomposição térmica de PMMA-ZCA.³¹

O objetivo do PCA é, portanto, extrair informações importantes de um conjunto de dados experimentais, para simplificar a descrição e análise. No entanto, o PCA permite determinar apenas os autovalores de um conjunto de dados e não espectros ou espécies químicas. Uma vez realizada a análise PCA, devemos usar a resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alternados (MCR-ALS) para melhor exploração dos dados.

A resolução multivariada (da qual o MCR-ALS faz parte) é uma família de métodos destinados a resolver a análise de misturas a partir de dados experimentais que satisfazem uma relação bilinear assim associado com a lei de Beer-Lambert.²³⁶ De fato, a partir do espectro de uma mistura, este método permite realizar a extração de espectros puros participantes desta mistura assim como a sua proporção, em outras palavras, o perfil de concentração das espécies puras da mistura.

O MCR-ALS proporciona uma estimativa significativa de C e de S^T , onde C representa o perfil de concentração das espécies químicas descritas pelo seu espectro puro representado em S^T . A convergência do algoritmo MCR-ALS nas matrizes C e S^T pode ser limitada por restrições físicas significativas, tais como a não-negatividade da concentração e do espectro de absorção e/ou a concentração de unimodalidade, o que significa que nenhum máximo secundário pode descrever os perfis de concentração das espécies. O número de componentes n que deve ser utilizado como suposição de partida para o ajuste tem que ser determinado antes

de começar a regressão utilizando, por exemplo, o método PCA. A metodologia MCR-ALS aplicada a XAS pode ser encontrada em mais detalhes na literatura.²³⁵ A representação esquemática da resolução multivariada dos dados de espectroscopia pode ser vista na Figura 28.

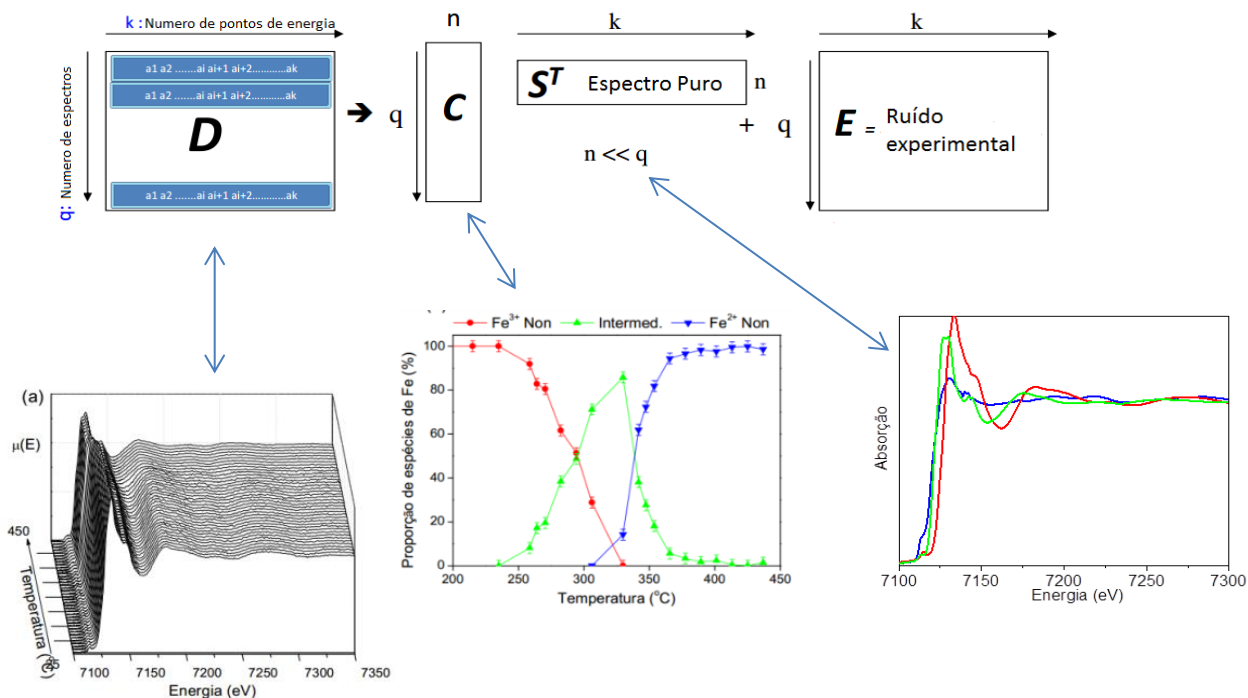


Figura 28. Representação esquemática da resolução multivariada dos dados de espectroscopia para amostra de PMMA-Nontronita.³⁰

Quando é necessário lidar com uma grande quantidade de dados, como aquela que uma análise cinética por Quick-XAS oferece, os métodos quimiométricos, como MCR-ALS e PCA, são indispensáveis. Afinal, é através desses métodos que é possível fazer a especiação (perfis de concentração e espectros puros) durante uma reação. Devido a isso, um número crescente de publicações utilizam tais métodos como ferramenta de análise, que abrangem desde áreas como armazenamento de energia, catálise, ciências ambientais e nanocompósitos que são objeto de estudo desse trabalho.^{237,238,239,31}

Os métodos PCA e MCR-ALS foram utilizados neste trabalho para isolar as espécies de ferro durante a termodecomposição dos nanocompósitos PMMA-argila. Usamos a plataforma Matlab para realizar o PCA e determinar o número mínimo de componentes necessários para a reprodução satisfatória do conjunto de dados de XAS experimentais. Os ajustes MCR-ALS foram realizados usando a ferramenta ALS2014 desenvolvida pelo grupo de Roma Tauler para a plataforma Matlab.²⁴⁰

CAPÍTULO 3.

Propriedades e decomposição das argilas antes e após troca iônica

3.1 Introdução ao capítulo 3

Como mencionado anteriormente, existem vários aspectos estruturais das argilas primitivas que devem ser considerados para compreender como estas agregam estabilidade ao polímero. Por uma questão de continuidade, alguns desses aspectos são destacados novamente, porém com mais detalhes nesse capítulo. A estabilidade térmica da argila é influenciada por sua estrutura que envolve número de hidroxilas na superfície, maior ou menor expansão lamelar frente a trocas iônicas, tipo de cátions de troca, presença de ferro estrutural, e localização dos íons ferro. A reatividade da argila é alterada pela substituição de cátions como Na^+ e Ca^{2+} de suas superfícies por íons metálicos de maior valência como Fe^{3+} .²⁴¹ O efeito pode variar significativamente com a concentração de ferro predominante em argilas. Este fato tem sido explorado frente a maior estabilidade térmica em polímeros.³⁰ Dependendo da localização dos íons ferro, estes podem ter maior facilidade de se mover na estrutura e interagir com a matriz polimérica. Conhecendo a localização e características dos íons ferro presentes na argila, a correlação entre a química estrutural da argila e a decomposição do polímero é inicialmente estabelecida. Este capítulo explora a estrutura da argila após a troca iônica por íons Fe^{3+} e também pela adição do modificador orgânico (TMSM).

3.2 Aspectos estruturais das argilas modificadas com ferro

Reações de troca iônica em argilas naturais são conhecidas por influenciar diretamente os aspectos físicos desses materiais, incluindo alterações no espaçamento basal d_{001} , grau de hidratação e desidratação do contra íon, entre outros.^{242,243} Sua capacidade de formar complexos de hidratação termodinamicamente estáveis na presença de água tem sido amplamente relatada.²⁴² Complexos de hidratação são formados através de ligações coordenadas de moléculas de água com íons metálicos, como representado na Figura 29. Eles são representados como $[\text{M}^{z+}(\text{H}_2\text{O})_6]^{z+}$ onde z é a valência do cátion M . A força destes complexos de hidratação é governada pela densidade de carga do cátion presente na posição central, ou seja, em termos de seu caráter iônico, força e raio. Quanto maior o caráter iônico mais forte a associação, exigindo maior energia de ativação para dissociar o complexo. O poder de polarização também afetará o tamanho das esferas de hidratação. O complexo tende a diminuir de tamanho com o aumento do grau de polarização do cátion, isto é, aumento da força de atração; isso é evidente quando se observa a redução da distância de ligação entre o íon metálico e o oxigênio da molécula de água, conforme a Tabela 12. Os cátions Na^+ , Ca^{2+} e Fe^{3+} possuem tamanhos

diferentes (Na>Ca>Fe), logo, a força de atração sobre o oxigênio será diferente, além de que a densidade de carga em relação ao volume do elemento com elevado número de oxidação é maior, ocasionando um maior poder de polarizabilidade. O valor da dissociação ácida (pKa), mostrado na Tabela 12, corresponde a reação de hidrólise em que o próton se dissocia do complexo Metal-H₂O, sendo que quanto menor este valor, mais fácil a dissociação.^{244,245}

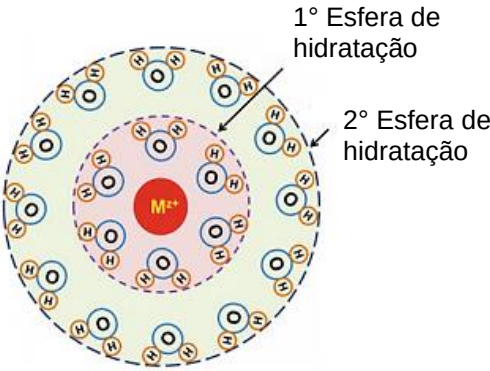


Figura 29. Representação esquemática da hidratação dos complexos aqua-metal ($Mz^+ = Na^+, Ca^{2+}, Fe^{3+}$).²⁴⁶

Tabela 12. Raio iônico, distância íon-oxigênio e constante de dissociação ácida reportado para complexos aqua-metálicos.

Argila	Aqua Complexo	Raio iônico	M-O distância (Å)	pKa
Na-Laponita	$[Na(H_2O)_6]^+$	1,09	2,43	13,9
Fe-Laponita	$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	0,66	2,00	2,20
Ca-Ripidolita	$[Ca(H_2O)_6]^{2+}$	0,76	2,10	11,2
Fe-Ripidolita	$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	0,66	2,00	2,20

Dessa forma, mudanças no espaçamento basal dependem da carga, tamanho e hidratação do íon ou molécula que se localiza no domínio interlamelar e a interação deste com a camada de filossilicatos, além de considerar a CEC da argila primitiva. O sódio possui o maior raio iônico e conseqüentemente, uma esfera de hidratação maior na primeira etapa da reação de troca iônica, onde água em excesso é adicionada para promover o inchamento das lamelas. A Figura 30 mostra o perfil de DRX das argilas Fe-Laponita antes e após a reação de troca iônica; o tamanho menor do ferro pode, em princípio, explicar a alteração para maiores valores de 2θ na Fe-Laponita. Szabo *et al.*,²⁴⁷ ao propor adição de ferro na estrutura da argila Laponita, verificaram que houve intercalação do sal de ferro para posterior formação de óxidos de ferro. Eles demonstraram que o poder de intercalação é inerente a cada argila e isso, além da natureza

das moléculas de água interlamelar, pode influenciar e muito na síntese e natureza dos materiais. Sendo assim, os autores observaram diferentes propriedades nos compostos de Fe-argila, como por exemplo, tamanho médio de partícula, distribuição de tamanho, estado de agregação, área de superfície específica, estrutura porosa e a dispersão em nanoescala do ferro na matriz de argila.

Nguyen-Thanh *et al.*²⁴⁸ não encontraram picos de difração d001 bem definidos para Fe-montmorilonita, atribuindo este efeito à adsorção de oxocations de ferro de diferentes tamanhos ou graus de delaminação.

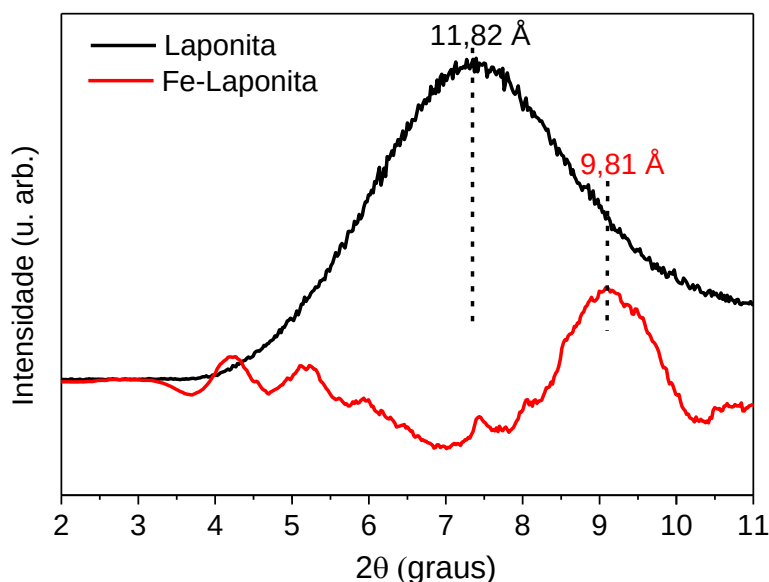


Figura 30. Difratograma de raios X das argilas antes e após a reação de troca iônica dos íons sódio por ferro.

Deve-se apontar que a adição da solução de cloreto de ferro à suspensão de argila altera o pH para valores em torno de 3–3,5, no qual o Fe (III) começa a sofrer hidrólise. Os oligômeros de íons Fe^{3+} ou complexos de ferro polinucleares, dependendo de sua carga, podem ser imobilizados por meio de um mecanismo de troca iônica, ou simplesmente ser depositados na superfície do silicato, e nesta última forma a quantidade não sofre influência dos diferentes valores de CEC e densidades de carga superficial presente nas argilas. Embora as quantidades de espécies de ferro adsorvidas sejam independentes da CEC, as diferentes densidades de carga na superfície podem desempenhar um papel na evolução das partículas, afetando os processos de nucleação, crescimento e migração das partículas de ferro. Devido a alta densidade de locais de troca iônica na Laponita, os complexos de ferro oligonucleares altamente carregados (via interações eletrostática) são mais fortemente ligados à superfície do que as espécies menos carregadas ou neutras.

No caso da argila Fe-Ripidolita, praticamente nenhum deslocamento significativo do espaçamento basal ocorre (Figura 31), indicando que a maior parte do ferro ou compostos de ferro esteja distribuída sobre a superfície da argila. Um fator preponderante na troca iônica da argila ripidolita foi seu baixo valor de CEC, que diminui as chances de delaminação e consequentemente a troca iônica, levando a uma maior adsorção do que intercalação.

Na amostra Fe-Laponita com a menor adição do sal FeCl_3 o pico d001 não apresentou qualquer deslocamento. Isso pode ser devido a adsorção, ou mesmo a baixa quantidade de ferro entre as lamelas que foi insuficiente para promover o deslocamento basal. O DRX dessa amostra será apresentado na seção 3.7.

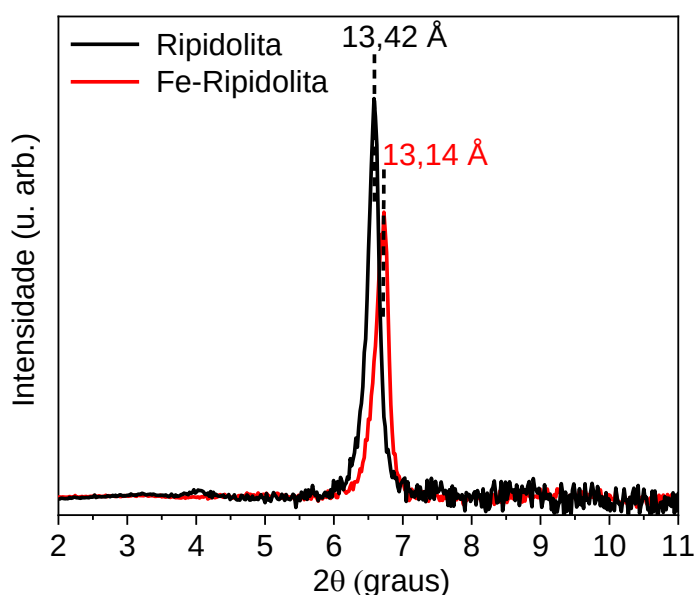


Figura 31. Difratograma de raios X das argilas antes e após a reação de troca iônica dos íons cálcio por ferro.

3.3 Análise quantitativa e qualitativa da concentração dos metais presentes nas argilas percussoras

Para correlacionar a magnitude dos íons ferro presentes em diferentes argilas com sua influência na decomposição do polímero, foi realizada a análise química elementar por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Resultados de ICP-OES, Tabela 13, indicam que após a troca iônica, o teor de ferro na argila ripidolita passa de 1,2% (valor não detectável por EDS) para 8,6% em massa de ferro. No caso da argila laponita, que não contém ferro originalmente, foi possível incluir 9% e 14% em massa de ferro para as amostras $\text{FeX}_1\%$ -Laponita e $\text{FeX}_2\%$ -Laponita, respectivamente. Nas amostras com

menor adição de sal, FeX₃%-Laponita, a porcentagem de ferro ficou, em torno, de 4% semelhante a quantidade proporcionada pela inserção de goethita (4,5% em massa de Fe) na amostra G-Lap. Os valores próximos de 4% também não foram detectados por EDS. A amostra M-Laponita apresentou 8,5% de ferro na estrutura.

Os valores calculados de concentração de troca catiônica (CEC) considerando a valência dos íons metálicos trocados mostram que cátions com maiores valências substituíram aqueles com menor valência resultando em valores de concentração progressivamente maiores. A argila ripidolita, que apresenta valor de CEC inferior à argila laponita, apresenta concentração de ferro na estrutura da mesma ordem de grandeza da laponita, quando certa quantidade de cloreto de ferro é adicionada em ambas. Isso se justifica por uma adsorção parcial do ferro na superfície ou pode estar relacionado a valência no contra íon majoritário. Como o contra íon majoritário da ripidolita é o cálcio (valência 2+) para entrada de um átomo de ferro é necessária a saída de dois Ca²⁺, no mínimo, enquanto na laponita é necessária a saída de três cátions sódio para a entrada de um Fe³⁺. A manutenção desta proporcionalidade só foi possível pela adição de excesso de sal comparado ao valor de CEC. Resultados semelhantes são relatados por outros autores.^{243,249} A argila nontronita apresentou 5,6% em massa de ferro presente naturalmente na estrutura; as variações observadas nas concentrações dos cátions podem ser atribuídas às diferentes origens mineralógicas das argilas naturais que foram utilizadas, bem como aos procedimentos de síntese e análise implementados. Considerando os resultados da análise por ICP-OES as amostras submetidas a troca iônica receberam a seguinte denominação: Fe-Rip, Fe9%-Lap, Fe14%-Lap, Fe4%-Lap, G-Lap e M-Lap.

Amostras de Ripidolita, Fe-Ripidolita, Laponita, Fe-Laponita, G-Laponita, M-Laponita e Nontronita utilizadas nesse trabalho foram observadas por Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução (FEG-MEV). As Figura 32, Figura 33, Figura 34 apresentam as micrografias de pó das argilas e análises de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS); esta última foi usada para determinar a presença de ferro após a reação de troca iônica. Observa-se que as partículas são plaquetas irregulares, empilhadas umas sobre as outras formando uma variedade de agregados com diferentes tamanhos e espessuras. As argilas primitivas, ripidolita, nontronita e laponita, consistem em partículas que se associam formando aglomerados contínuos de tamanhos irregulares. Sabe-se que estes fatores desempenham um papel importante na interação entre o material de enchimento, a matriz, e as adesões interfaciais.

Tabela 13. Concentração dos metais presentes nas argilas (valores em % em massa: mg/kg) medidas por ICP-OES.

	Al	Ca	Fe	Li	Mg	Na
Ripidolita	10,6	1,7	1,19	-	19,2	0,17
Fe-Ripidolita	9,04	0,06	8,56	-	16,1	0,15
Laponita	-	0,15	-	3,30	14,3	1,91
FeX ₁ %-Laponita	-	0,08	9,00	2,30	9,35	0,29
FeX ₂ %-Laponita	-	0,02	14,2	1,98	8,54	0,33
FeX ₃ %-Laponita	-	0,08	4,17	2,87	11,5	0,44
G-Laponita	-	0,15	4,52	2,79	11,8	1,65
M-Laponita	-	0,15	8,47	2,56	10,9	1,48
Nontronita	0,31	0,32	5,58	-	9,00	0,01

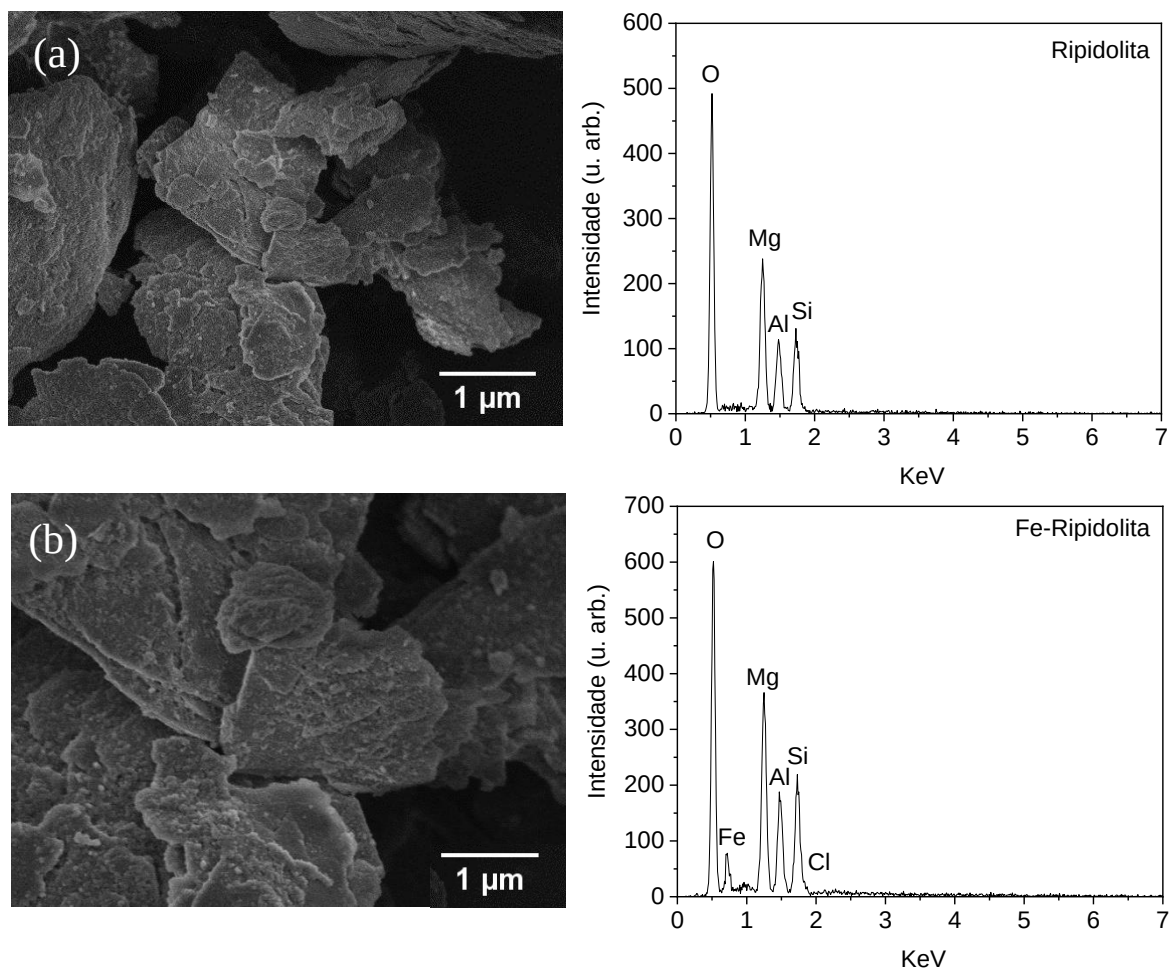


Figura 32. Imagens de MEV e análise elementar por EDS da argila ripidolita (a) e Fe-ripidolita (b).

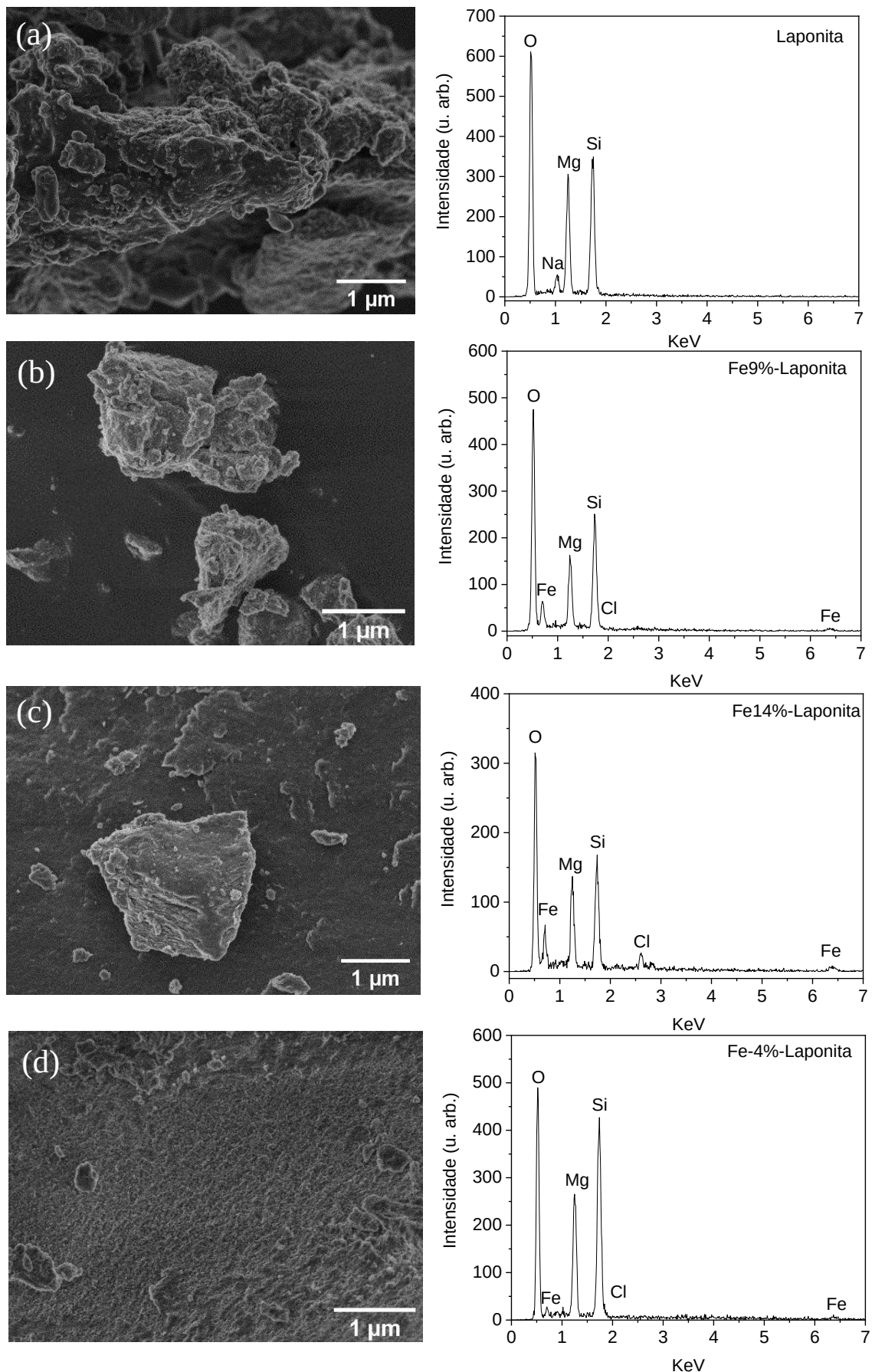


Figura 33. Imagens de MEV e análise elemental por EDS da argila Laponita(a) e seus derivados de troca iônica (b, c, d) em 3 diferentes concentrações de sal adicionado.

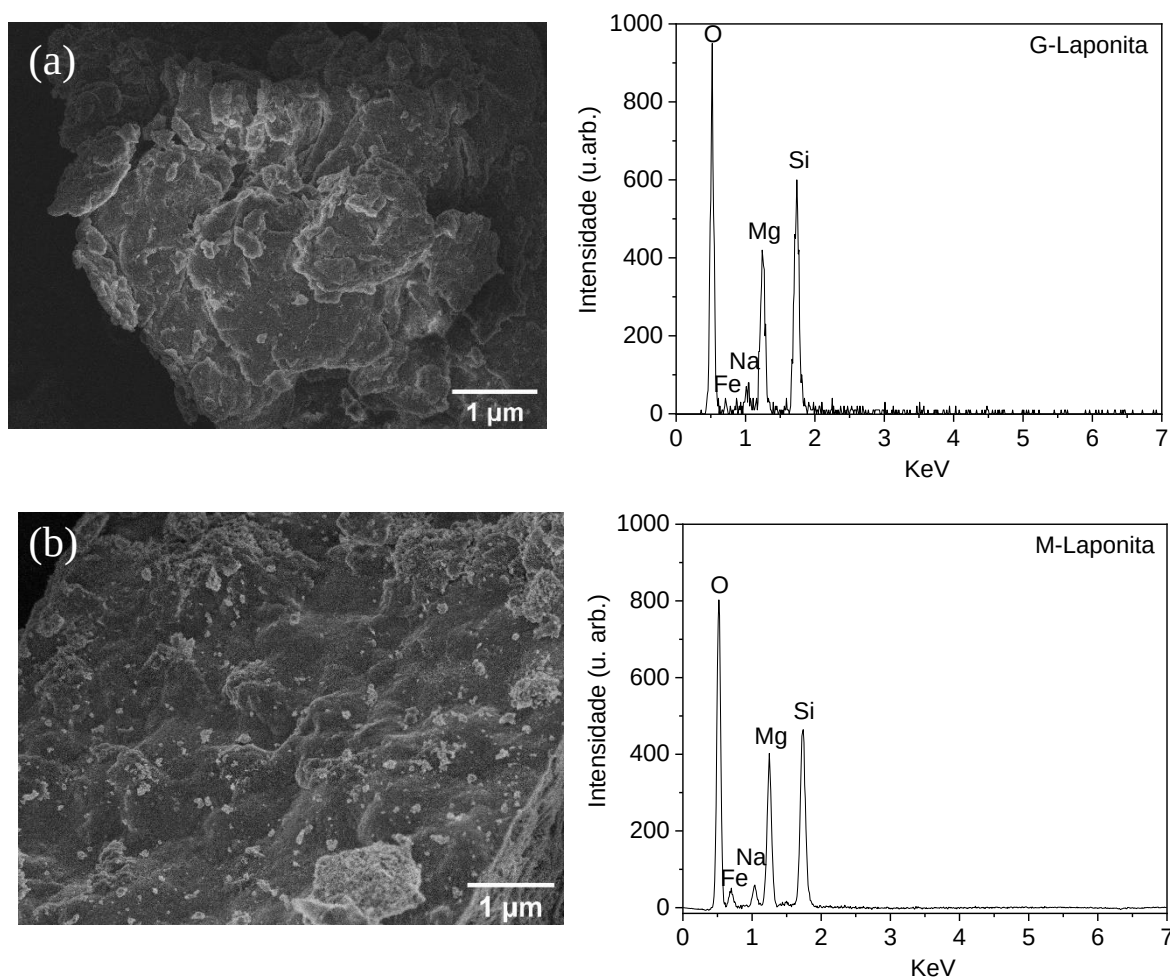


Figura 34. Imagens de MEV e análise elementar por EDS da argila Laponita modificada com goethita (a) e maghemita (b).

A argila ripidolita original deveria apresentar uma quantidade significativa de ferro, porém os resultados de EDS (Figura 32 (a)) não mostram qualquer sinal da presença de ferro, indicando a ausência ou presença em concentração muito baixa, não atingindo o limite de detecção da técnica empregada. Levando em consideração o objetivo do trabalho em estudar o efeito do ferro sobre a fase polimérica, a argila ripidolita foi submetida à reação de troca iônica dos íons cálcio por Fe^{3+} . A eficiência da inserção de ferro e manutenção da estrutura pode ser visualizada na Figura 32 (b).

Em relação a argila primitiva Laponita houve certa discrepância da micrografia para a amostra Fe4%-Laponita; amostra ao qual foi adicionado a menor quantidade de sal de cloreto de ferro(III). A Figura 33(d) apresenta partículas mais uniformemente distribuídas indicando uma possível esfoliação. A morfologia da M-Laponita (Figura 34 (b)) mostra aglomerados de nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dispersas na superfície da argila.

A princípio, na argila Laponita o pico característico do sódio desaparece com a inserção de ferro evidenciando o processo de troca iônica (Figura 33). A substituição isomórfica de íons magnésio por íons lítio é característica da estrutura da Laponita, porém a análise por EDS não permite detectar Li^+ porque, geralmente as janelas dos detectores são de berílio, e, portanto, apenas elementos com número atômico superior a 4 podem ser detectados. Além disto, normalmente são usados picos de energia entre 0 e 10 keV o que permite a observação de raias acima do átomo de berílio.²²⁶ Verifica-se o aparecimento do sinal do cloro apenas na amostra Fe14%-Laponita em que foi inserida a maior quantidade de ferro; note que a eliminação total de cloreto de amostras lamelares é complicada, e que argilas naturais normalmente contém cloro em sua estrutura, entre outras impurezas. A Figura 35 mostra a morfologia e análise química para a argila nontronita.

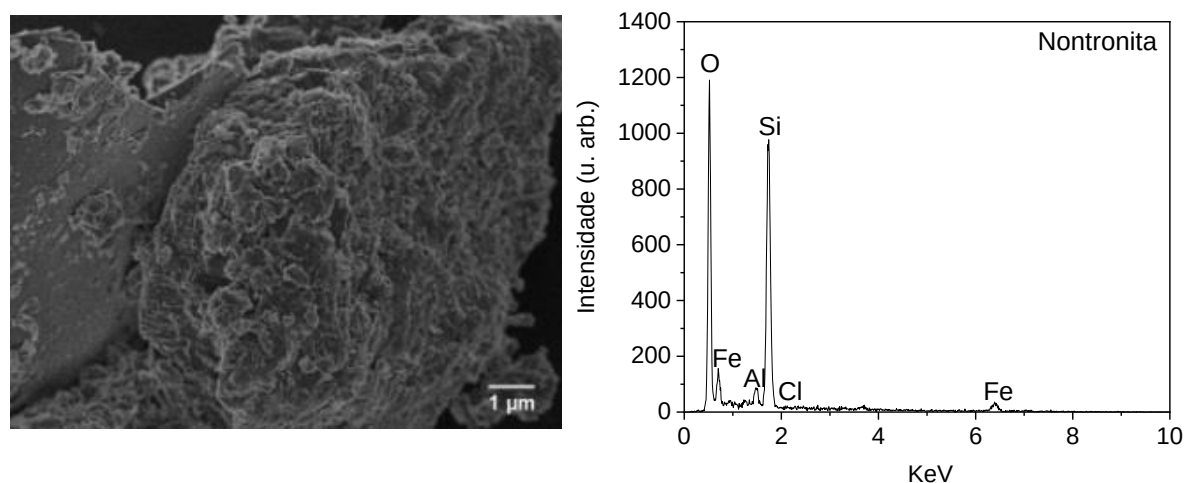


Figura 35. Imagens de MEV e análise elementar por EDS da argila nontronita.

Apesar da técnica de EDS permitir análises qualitativas e quantitativas, esta última não será empregada devido as baixas concentrações de ferro (<10%) em algumas amostras o que pode levar a interpretações incorretas. A amostra Fe4%-Laponita e G-Laponita provavelmente devido à baixa concentração não apresentam, nem ao menos, picos que são estatisticamente significativos para o átomo de ferro, e que possam ser considerados para análise quantitativa. Uma regra básica que deve sempre ser mantida no procedimento de quantificação dos elementos é que ao identificar uma raia do elemento, todas as demais raias da família devem ser identificadas, particularmente as de menor energia. Como observado nos gráficos de EDS o átomo de ferro apresenta apenas a raia correspondente a radiação $\text{L}\alpha$ bem definida, sendo sua família de raias composta também de radiações $\text{K}\alpha$ e $\text{K}\beta$.

3.4 Estabilidade térmica das argilas primitivas

O comportamento térmico das argilas naturais e enriquecidas com ferro foi avaliado por termogravimetria. A Figura 36 apresenta as curvas termogravimétricas das argilas primitivas sob atmosfera de nitrogênio, onde são observadas diversas as perdas de massa. A primeira, abaixo de 100°C, corresponde à evaporação de água fracamente adsorvida (fisissorvida), o segundo evento entre 215-252°C evidente para as amostras Fe-Rip e Fe9%-Lap, Fe14%-Lap é ocasionado pela evaporação de moléculas de água interlamelar que compõe a camada de hidratação mais externa, que envolve os íons Fe^{3+} . A perda de massa em temperatura superior a 400°C (amostra Fe-Rip) é atribuída a perda de uma segunda esfera de hidratação que recobre o cátion intercalado.²⁵⁰ O evento distinto da Ripidolita e Fe-Rip que ocorre em torno de 550°C corresponde a perda de água da camada tipo brucita presente no domínio interlamelar dessa classe de argilas. O último evento nas amostras derivadas da Laponita, que se estende entre 700 e 800 °C, está relacionado a perda de água estrutural por desidroxilação das camadas de Laponita e corresponde a perda de massa de 5,0%, seguido por um colapso da estrutura laponita e recristalização de metafasas amorfas. Segundo Pálková e colaboradores,²⁵¹ a análise espectral de massas dos gases desenvolvidos durante a decomposição térmica da Laponita mostra o perfil de 18 íons, correspondendo às espécies H_2O^+ , indicando que a desidroxilação das camadas de Laponita ocorre gradativamente. Tendo em vista a morfologia da Laponita, a primeira etapa também foi atribuída à desidroxilação que ocorre nas bordas das lamelas, seguida pela remoção das hidroxilas do volume interno da estrutura (última etapa). Apenas a amostra Fe4%-Lap apresentou dois eventos de decomposição conforme a argila primitiva Laponita. O evento isolado em 288 °C da amostra G-Lap é devido à desidratação e desidroxilação da goethita para formar hematita.^{252,253}

A desidratação da esfera concêntrica ocorre em temperaturas elevadas porque as moléculas de água estão coordenadas ao cátion metálico através de interações cátion-dipolo. A esfera de hidratação externa consiste em moléculas de água que não estão diretamente ligadas ao cátion, mas estabelece uma ligação de hidrogênio com a esfera interna. Energias de ligação para esfera interna e externa são relatadas como 19 e 10 kcal/mol, respectivamente.^{254, 255} A argila Ripidolita apresentou perda de massa total de 12%, a Fe-Rip de 17%, a Laponita de 23%, a Fe9%-Lap de 26%, Fe14%-Lap de 34%, Fe4%-Lap de 20%, G-Lap de 18%, M-Lap de 14% e a Nontronita de 6%.

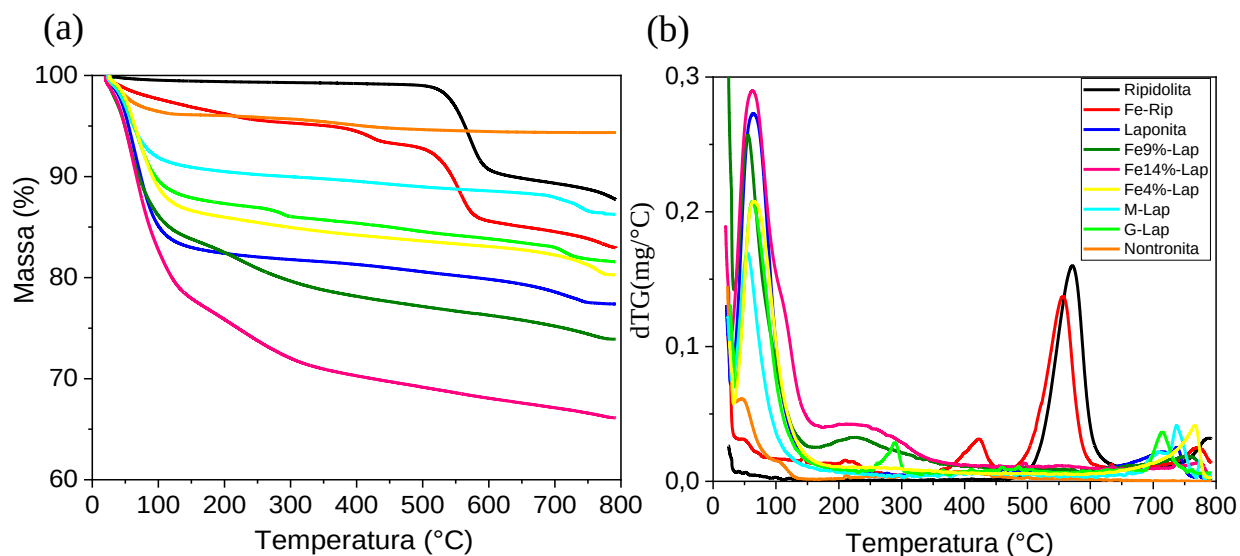


Figura 36. Termogramas (a) e Derivadas das curvas termogravimétricas (b) para as argilas primitivas sob atmosfera de N₂.

3.5 Influência da temperatura (atmosfera de N₂) nas argilas primitivas: uma análise da ordem a médio alcance por difração de raios X

A caracterização das argilas a temperatura ambiente e a 550°C foi realizada por difração de raios X. As argilas que foram submetidas à troca iônica dos íons sódio/cálcio por ferro apresentaram picos característicos de óxidos de ferro conforme a indexação apresentada no próprio difratograma. O parâmetro estrutural mais importante é o parâmetro de rede *c*, que corresponde ao pico d001 ou espaçamento basal/interlamelar em materiais argilosos. O parâmetro de rede *c* foi estimado para determinar a intercalação dos átomos ou espécies de ferro a partir do deslocamento do pico d001.

Todas as análises de DRX após o tratamento térmico a 550°C apresentam picos referente ao suporte nitreto de boro (BN), utilizado como diluente nas argilas primitivas devido a alta concentração de ferro que interfere nas análises por absorção de raios X. De fato, os difratogramas foram coletados usando as mesmas amostras preparadas para as medidas de absorção de raios X. Para efeito de comparação a Figura 37 representa o difratograma da fase hexagonal do BN que apresenta um pico largo em $2\theta = 18^\circ$ e outros picos bem mais definidos em $26,5^\circ$, $41,5^\circ$, 44° , 50° , 55° e 76° (JCPDS nº 34-0421), indicando uma estrutura com elevado grau de cristalinidade. Os picos definidos mais intensos correspondem às reflexões (002) e (100) da fase hexagonal. O BN não apresenta sinal no espectro de XAS, trata-se de um material com excelente condutividade térmica e inércia química.²⁵⁶ No caso dos nanocompósitos esta

diluição é desnecessária, pois o PMMA assume essa função. O difratograma do BN em baixa intensidade foi incluído nas figuras das argilas a título de comparação.

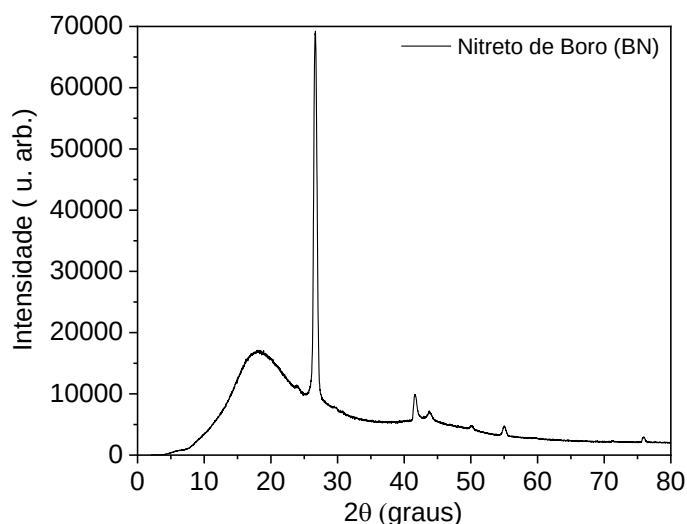


Figura 37. Difratograma de raios X do diluente nitreto de boro (BN).

A Figura 38 mostra os DRX da Na-Laponita: picos alargados devido à baixa cristalinidade e ao pequeno tamanho das partículas.^{257,258} O padrão de difração mostra todas os picos de reflexão da argila laponita ($2\theta = 7,2^\circ, 19,5^\circ, 27,6^\circ, 35^\circ, 60,7^\circ$) correspondendo aos planos cristalinos d(001), d(100), d(005), d(110), e d(330) (ICSD n° 414249), correspondente a um silicato em camadas relativamente ordenado, de forma que aplicando-se a lei de Bragg ($2d \sin\theta = n\lambda$) obtém-se um espaçamento basal de 11,82 Å.^{259,260}

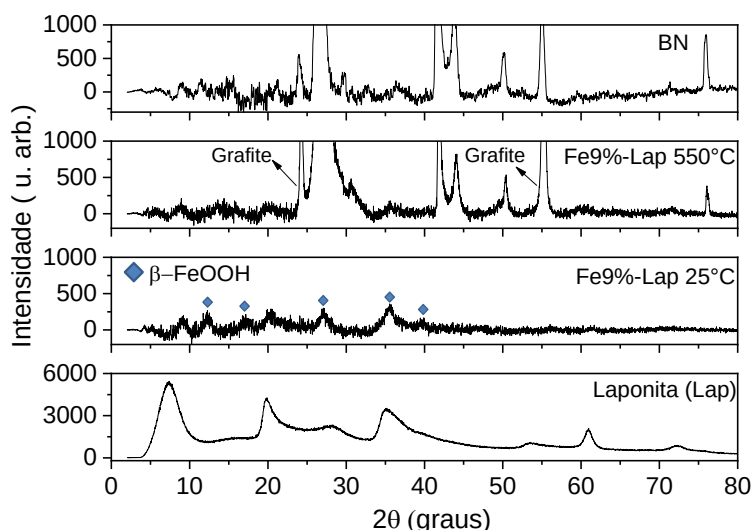


Figura 38. Difratogramas de raios X das argilas Laponita, Fe9%-Laponita antes e após o tratamento térmico sob atmosfera de N₂ e do diluente nitreto de boro (BN).

Ainda na Figura 38, é mostrado o padrão de difração para a amostra Fe-Laponita com 9% em massa de ferro que apresenta uma diferença significativa em comparação à Na-laponita indicando que o produto da reação de troca iônica contém novos picos decorrentes da presença de espécies de ferro; a formação de uma nova estrutura foi ilustrada pelos picos em $2\theta = 12,2^\circ$; $17,1^\circ$; $27,2^\circ$; $35,6^\circ$ e $39,8^\circ$, correspondendo aos planos (101), (200), (301), (112) e (310), respectivamente, que confirma a presença do oxihidróxido de ferro β -FeOOH, conhecido como Akaganeita (ICSD nº 69606). Outro destaque nesse difratograma, como já mencionado (Figura 31), é o deslocamento do pico d001 da argila laponita de $11,82 \text{ \AA}$ ($2\theta = 7,51^\circ$) para $9,81 \text{ \AA}$ ($2\theta = 9,01^\circ$) na amostra Fe9%-Laponita a temperatura ambiente, correspondente a uma redução do domínio interlamelar. Esse fato indica a troca catiônica entre Na^+ e Fe^{3+} de modo que as nanopartículas de ferro sintetizados podem estar localizados entre as lamelas da argila e também na superfície.²⁶¹ Na verdade, como mostrado por Soleymani e colaboradores,²⁶² nanopartículas de ferro sintetizadas *in situ* podem levar à uma esfoliação parcial das plaquetas da argila laponita. No entanto, Borgnino e colaboradores²⁶³ mostraram que a incorporação de Fe (III) na estrutura da argila leva a uma leve diminuição no espaço interlamelar que foi atribuído ao menor raio de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ comparado ao cátion Na^+ hidratado, enquanto, Chen *et al.*²⁶⁴ mostrou que ocorre um deslocamento do pico de reflexão d(001) devido a presença de espécies de Fe entre as lamelas, fato que ocorreu nas amostras Fe9%-Lap, Fe14%-Lap submetidas a troca iônica.

A ausência de picos de difração de Bragg em materiais argilosos pode indicar que a argila foi completamente esfoliada ou delaminada. Morgan e Gilman²⁶⁵ e Eckel *et al.*²⁶⁶ apontou que a análise de DRX por si só pode levar a falsas interpretações da extensão da esfoliação. Vários fatores como diluição de argila, alargamento de pico e orientação preferencial interferem na precisão dos resultados de difração de argilas ou mesmo nanocompósitos polímero-argila, exigindo medidas complementares. Após o tratamento térmico só foi possível observar picos do diluente BN e do grafite que é componente do porta amostra, sendo importante realizar uma análise criteriosa de EXAFS dos espectros obtidos a 550°C . É importante notar que os picos referente ao porta amostra de grafite se somam aos do BN. A amostra Fe14%-Lap apresentou resultados semelhantes ao da amostra anteriormente discutida como pode ser observado na Figura 39.

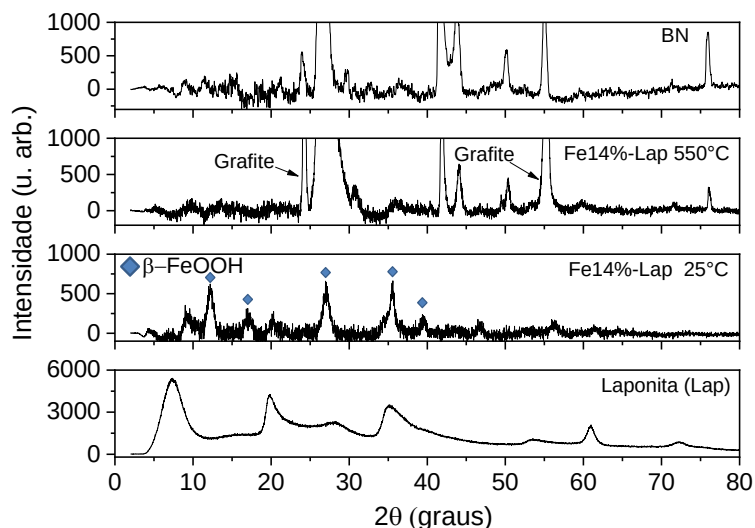


Figura 39. Difratomogramas de raios X das argilas Laponita, Fe14%-Laponita antes e após o tratamento térmico sob atmosfera de N_2 e do diluente nitreto de boro (BN).

A Figura 40 ilustra os perfis de DRX da Fe4%-Lap antes e após o aquecimento. A figura Fe4%-Lap 550°C pode ajudar a distinguir as transformações que ocorrem com ferro após adição de polímero, na amostra nanocompósito polímero-argila submetido ao aquecimento. As intensidades de todas as reflexões da argila laponita diminuíram depois da adição de ferro na estrutura e a largura a meia altura do pico basal praticamente duplicou, porém diferente das amostras anteriormente discutidas, esta não apresentou picos referentes a fase de ferro akaganeíta ou qualquer deslocamento no pico d(001). Este conjunto de observações também indica que a argila sofreu delaminação. O difratograma, após o tratamento térmico apresenta picos referentes ao BN e com grande razão sinal/ruído, picos referentes a uma possível fase do óxido de ferro. As reflexões em 35°, 68°; e 60,8° são característica da estrutura tipo espinélio Fe_3O_4 ou $\gamma-Fe_2O_4$, ICSD n° 26410 e 172905, respectivamente. É difícil diferenciar claramente difratogramas de magnetita e maghemita visto que possuem a mesma estrutura cristalográfica. A fase de ferro formada será confirmada através dos resultados de XAS.

Observou-se que a cor do resíduo da amostra G-Lap mudou após o aquecimento até 550°C de amarelo para vermelho. Esta mudança de cor pode ser facilmente justificada por uma mudança de fase do óxido de ferro. A fim de verificar se ocorreu mudança de fase, a amostra G-Lap foi analisada por difração de raios X antes e após o aquecimento (Figura 41). O padrão de DRX da goethita também foi definido; como um controle do produto formado após adição do oxihidróxido sobre a argila laponita. No difratograma da amostra G-Lap, há picos em 2θ de 21,7°, 33,6° e 35° e 37°, que são as características dos planos (101), (301), (210) e (111) da

fase α -FeOOH (ICSD n° 245057) e os picos da laponita, embora em menor intensidade como resultado do carregamento das nanopartículas.

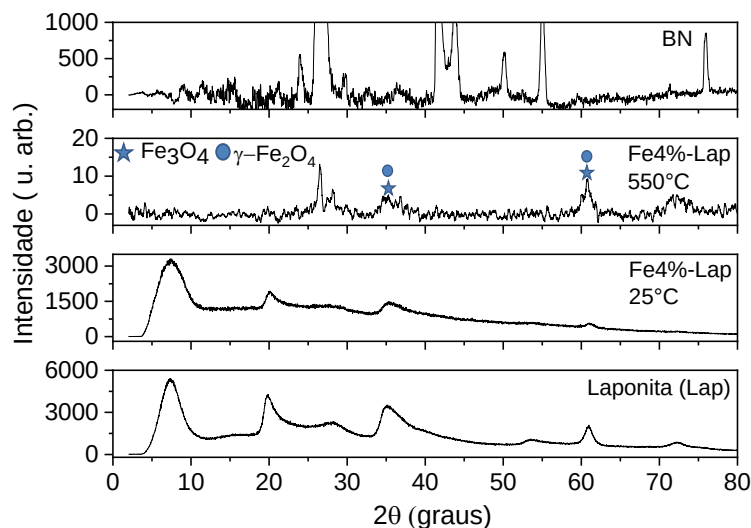


Figura 40. Difratomogramas de raios X das argilas Laponita, Fe4%-Laponita antes e após o tratamento térmico sob atmosfera de N_2 e do diluente nitreto de boro (BN).

A presença de diferentes picos no difratograma da amostra G-Lap após o tratamento térmico evidencia que ocorreu a mudança de fase. A comparação das posições dos picos observados com a base de dados ICSD n° 81248 revelou a presença de hematita trigonal com reflexões em $2\theta = 33,3^\circ$; $35,6^\circ$ e $50,1^\circ$. Isto significa que $550^\circ C$ parece ser suficiente para a desidratação completa da argila, resultando em colapso parcial das plaquetas na estrutura. O espaçamento entre as camadas diminui de $12 \text{ \AA}$ para $9,6 \text{ \AA}$.

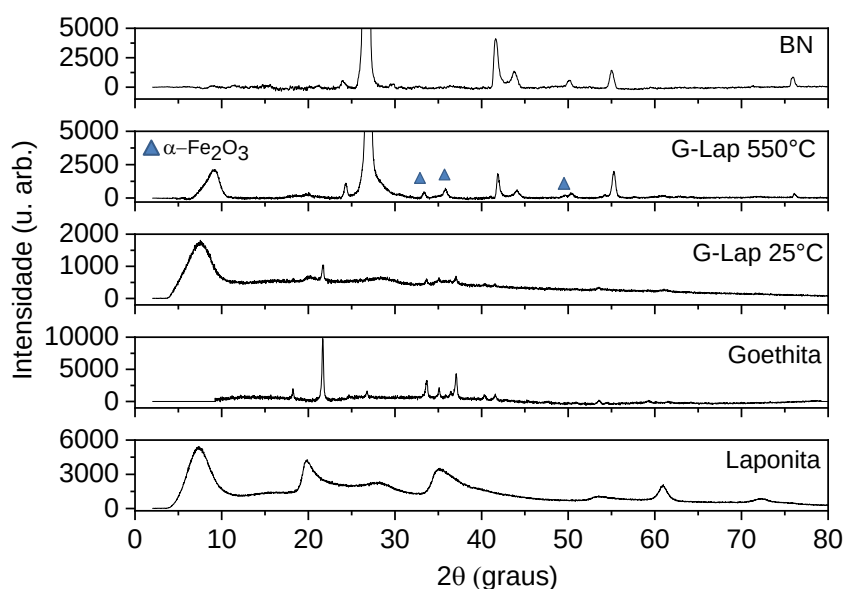


Figura 41. Difratomogramas de raios X das argilas Laponita, Goethita e G-Laponita antes e após o tratamento térmico sob atmosfera de N_2 e do diluente nitreto de boro (BN).

A Figura 42 mostra os difratogramas da M-Lap a 25°C e após o tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio. É notável que após o aquecimento não houve mudança de fase referente ao óxido de ferro, maghemita, adicionado. A amostra M-Lap em 550 °C mantém os picos referentes a argila laponita e a fase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, a diferença se dá na menor intensidade dos picos que pode estar relacionado a uma estrutura parcialmente delaminada, enquanto, o deslocamento do d(001) da argila para valores maiores de 2θ está relacionado a uma estrutura lamelar desidratada. Em outras palavras, a argila tende a apresentar diferentes estruturas em um mesmo material. Outro fator a ser levado em consideração é à presença do diluente BN que também diminui a intensidade dos picos.

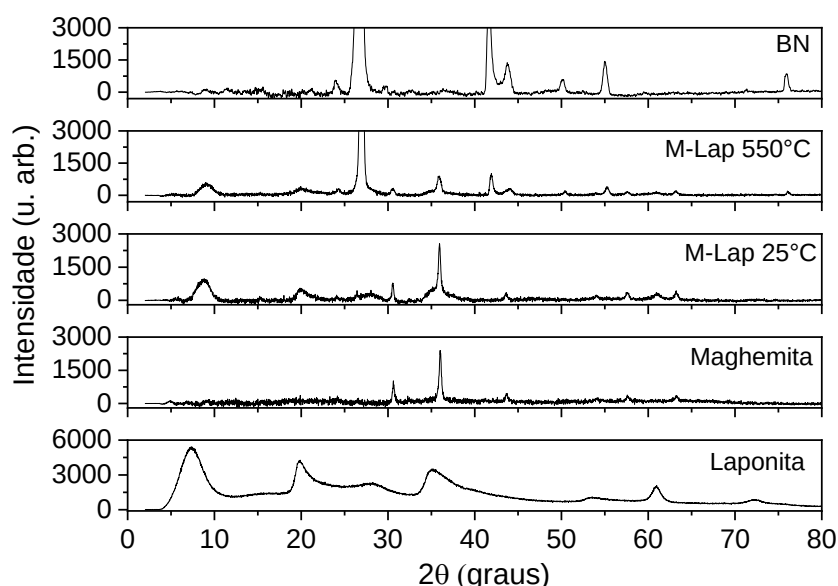


Figura 42. Difratogramas de raios X das argilas Laponita, Maghemita e M-Laponita antes e após o tratamento térmico sob atmosfera de N_2 e do diluente nitreto de boro (BN).

Os difratogramas das amostras Ripidolita e Fe-Ripidolita com 8,6% em massa de ferro a temperatura ambiente (RT) e a amostra Fe-Ripidolita após o tratamento térmico a 550°C estão apresentados na Figura 43. Observa-se um pequeno deslocamento, em torno de 0,28 Å, do pico d(001) da argila inicial para valores menores de 2θ após a reação de troca iônica, e após o aquecimento até 550 °C, temperatura de perda de moléculas de água da segunda esfera de hidratação do cátion intercalado, resultando em um sutil aumento do espaçamento basal (13,14 para 13,0 Å). É complicado observar por essa técnica a formação de espécies de óxidos de ferro, pois os picos característicos da argila ripidolita estão em regiões muito próximas, ou na mesma região, que os picos característicos da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (ICSD n°81248), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (ICSD n°172905), akaganeita ($\beta\text{-FeOOHCl}$) (ICSD n°69606) ou goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) (ICSD n°245057). Após realizado o tratamento térmico da argila Fe-Ripidolita observa-se o

pico d(001) da argila ripidolita, e também picos referentes a presença de óxidos de ferro, além dos picos do BN e do grafite. Uma análise mais detalhada da argila Fe-Ripidolita será realizada no espaço k das oscilações de EXAFS para determinação precisa das fases de ferro formadas ao final da decomposição desse material.

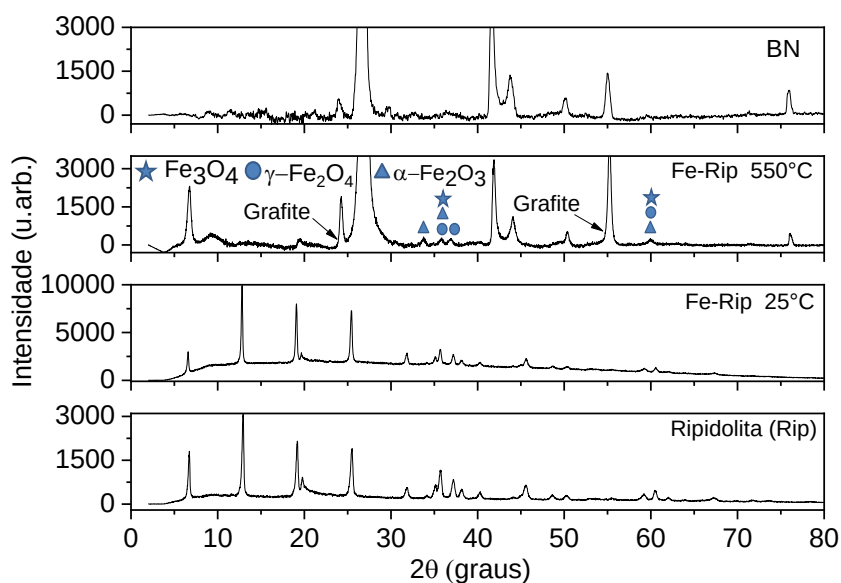


Figura 43. Difratogramas de raios X das argilas Ripidolita, Fe-Ripidolita antes e após o tratamento térmico sob atmosfera de N_2 e do diluente nitreto de boro (BN).

O difratograma de raios X para a argila nontronita natural é apresentado na Figura 44 e fornece informações sobre seus principais constituintes minerais, sendo as reflexões a $7,0^\circ$ (plano 001), $19,7^\circ$, $59,8^\circ$ (plano 061) e $60,8^\circ$ (plano 060). O pico de difração a $7,0^\circ$ na amostra natural corresponde ao espaço basal de $12,52 \text{ \AA}$, o qual é característico da nontronita onde o espaçamento da camada intermediária é preenchido com os cátions intercambiáveis hidratados. As reflexões em $21,7^\circ$ (plano 101) e $26,6^\circ$ (plano 011), caracterizam cristais de cristobalita e quartzo, respectivamente. O difratograma da amostra Nontronita 550°C que corresponde ao resíduo obtido após o tratamento térmico apresenta os mesmos picos em relação a nontronita a 25°C com acréscimo dos picos do diluente BN. Ocorre uma modificação apenas na posição do pico d(001) que sofre um deslocamento para regiões maiores de $2\theta=9,3^\circ$, correspondente a uma redução do domínio interlamelar para $9,6 \text{ \AA}$, devido à desidratação completa da argila.

A estrutura e possíveis transformações de fase dos compostos de ferro em tratamento térmico termoxidativo por atmosfera de ar sintético também foi investigado por difração de raios X. Obteve-se resultados semelhantes em relação a atmosfera inerte (Apêndice A3.1). Dessa forma, independente da atmosfera o aquecimento não mostra, ou pelo menos não é evidente, a redução dos íons Fe^{3+} na presença da argila; mesmo quando é visível a mudança de

fase, há fortes indicações de que a fase produzida mantém a valência do ferro original. Os casos em que existe a possibilidade de formação da magnetita que possui íons Fe^{2+} serão investigados com mais detalhes por XAS.

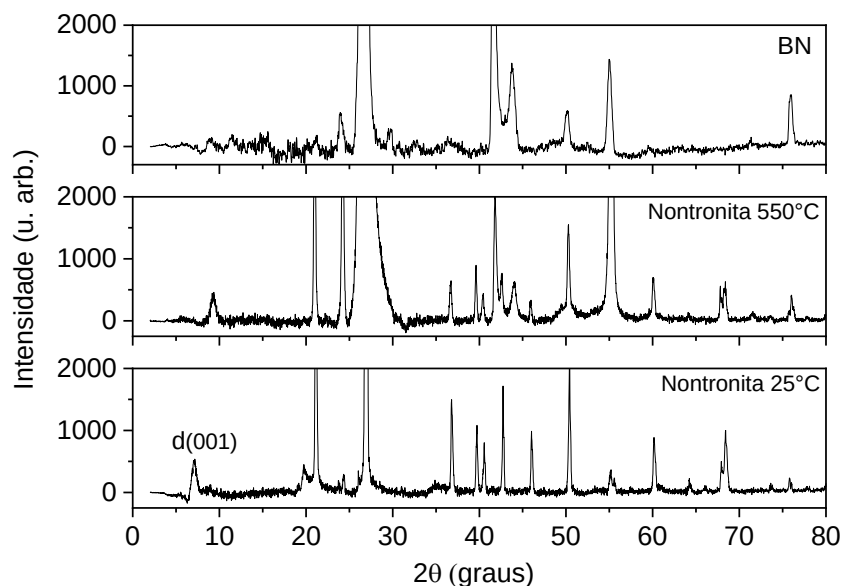


Figura 44. Difratogramas de raios X da argila Nontronita antes e após o tratamento térmico sob atmosfera de N_2 e do diluente nitreto de boro (BN).

3.6 Análises espectroscópica na região do infravermelho das Fe-argilas sem e com funcionalizante

A Figura 45 (a), (b) e (c) mostra os espectros da argila laponita antes e após a reação de troca iônica, i.e., funcionalização com TMSM, em três diferentes concentrações de massa de ferro. As bandas intensas características da Laponita em 1015 cm^{-1} e 470 cm^{-1} foram atribuídas às vibrações da flexão Si-O. Por outro lado, a banda em 660 cm^{-1} indica o estiramento da ligação Mg-O. Outra banda comum em argilominerais é na faixa de $3000\text{--}3700$ atribuída aos grupos hidroxila da superfície e também referente a moléculas de água adsorvidas na estrutura.²⁶⁷ Após a reação de troca catiônica verifica-se uma banda em 1635 cm^{-1} correspondente à deformação da ligação OH de oxihidróxido de ferro. Esse resultado fornece evidências que a reação de troca iônica levou à inserção de diferentes compostos de ferro, aglomerados de $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{H}$ e, não necessariamente apenas íons Fe^{3+} .^{203,205,268} Porém, as bandas característica de ligação Fe-O (450 e 470 cm^{-1}) não são detectáveis devido à sua sobreposição com a região de “*fingerprint*” da argila laponita, que contém bandas características desse componente em maior proporção. A região de 1300 e 400 é geralmente muito complexa, principalmente quando se trabalha com nanocompósitos polímero-argila, que apresentam um

grande número de bandas de absorção. Para a amostra Fe4%-Lap o não aparecimento da banda de estiramento da ligação OH pode estar relacionado a baixa concentração de oxihidróxidos de ferro adicionados na estrutura.

Os espectros vibracionais para os materiais mistos G-Lap e M-Lap juntamente com os espectros vibracionais da argila (Figura 45 (d) e (e)) são bastante distintos daquele dos materiais de partida, principalmente na região que compreende a vibração dos óxidos ($400-1000\text{cm}^{-1}$). Para essas amostras, verifica-se grandes alterações no espectro vibracional dos óxidos, devido as diferentes fases de ferro utilizadas como material de partida. O surgimento de um ombro na banda 917 cm^{-1} e 794 cm^{-1} de absorção da hidroxila para amostra G-Lap é uma indicação de que há uma diferenciação entre os estiramentos OH presentes nas amostras Fe-Lap. É perceptível que o oxihidróxido de ferro possivelmente formado na estrutura da laponita após adição de FeCl_3 não corresponde à fase goethita. A banda em $\sim 794\text{cm}^{-1}$ é referente a uma deformação do tipo -OH que ocorre fora do plano, e em torno de 900 cm^{-1} temos uma banda de absorção referente a uma deformação do tipo -OH que ocorre no plano. Na amostra Maghemita em aproximadamente 670 cm^{-1} , 590 cm^{-1} e 470 cm^{-1} temos bandas de absorção referentes ao estiramento Fe-O de sítios octaédricos e tetraédricos.²⁶⁹

A Figura 45 (f) mostra os resultados obtidos para a argila Ripidolita. Além das bandas características de filossilicatos observadas no espectro da argila laponita, a ripidolita ainda possui: i) as bandas em 3580 e 3428 cm^{-1} referentes ao estiramento das hidroxilas presentes na camada tipo brucita; ii) um ombro em 820 cm^{-1} juntamente com a banda 750 cm^{-1} , característicos de deformações angulares da ligação Si-O-Al.²⁷⁰

Um aspecto notável na análise dos espectros após a funcionalização com TMSM é a presença de algumas bandas originárias de grupos orgânicos provenientes do TMSM. No espectro da amostra funcionalizada ocorrem bandas em $3000-2950\text{ cm}^{-1}$, característica da vibração no modo estiramento (stretching) de ligações C-H de carbono sp^3 ; em 1720 cm^{-1} a banda atribuída à carbonila proveniente do grupo éster do TMSM; 1456 cm^{-1} , característica da vibração de grupos metileno. Pelos resultados de FTIR pode ser inferido que o composto TMSM está presente no meio e que provavelmente o *grafting* ocorreu. Entretanto, não se descarta a possibilidade de que parte do TMSM tenha se funcionalizado nas partículas de ferro. Uma banda centrada em 570 cm^{-1} , que pode ser atribuída a vibrações Si-O-Fe,²⁷¹ não ocorre em nenhuma das amostras. Análises por RMN serão apresentadas na próxima secção para maiores evidências da reação de enxerto.

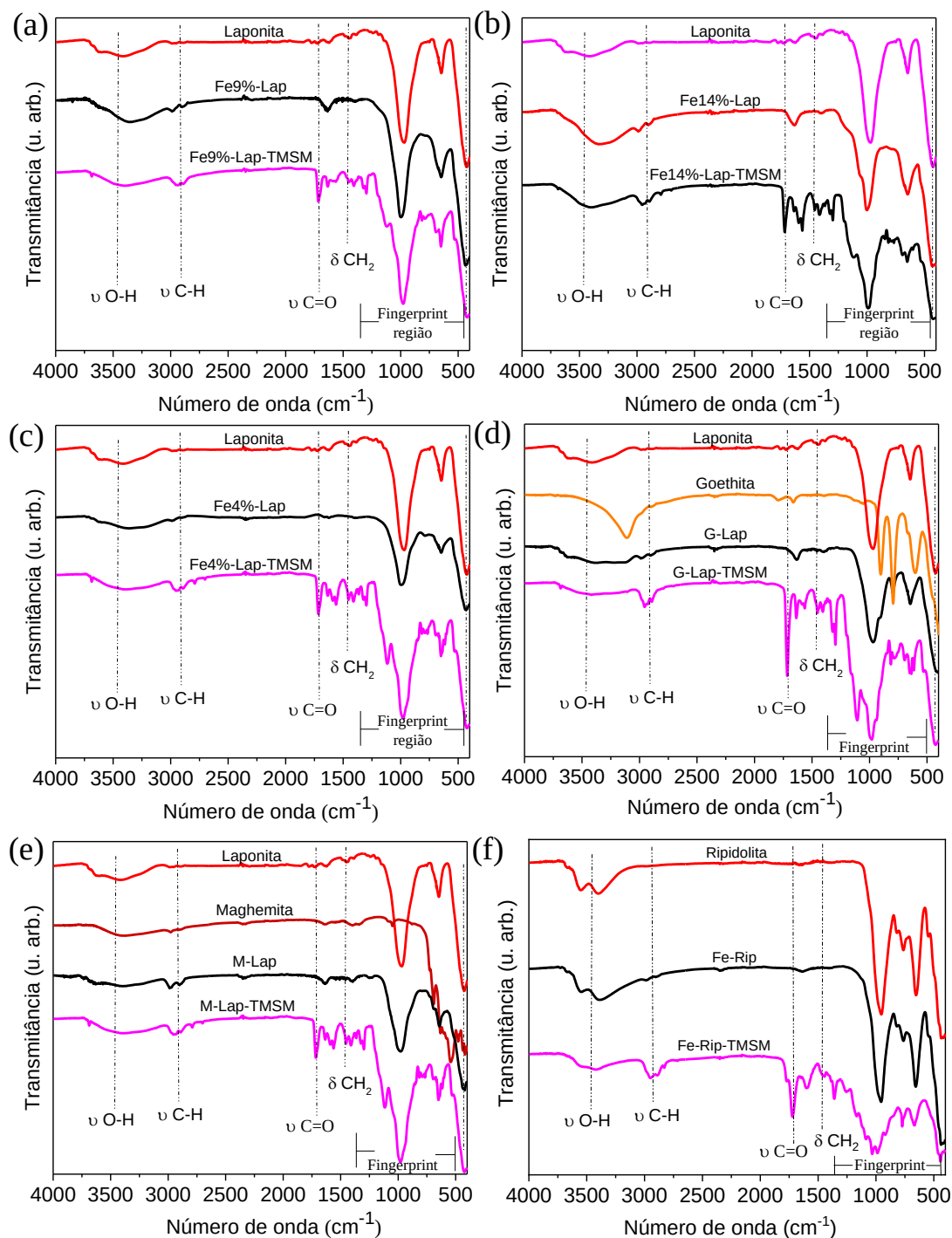


Figura 45. FTIR das argilas antes e após a inserção de ferro e organosilano.

3.7 Caracterização estrutural da argila funcionalizada

Uma técnica muito empregada para caracterização de espécies na superfície de argilas silicatadas é a espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{29}Si no estado sólido. Diversos trabalhos são descritos na literatura onde há utilização dessa técnica para

caracterização estrutural de sílicas, modificadas ou não. Uma das primeiras aplicações dessa técnica foi para comprovação da existência do grupo silanol geminal.^{272,273} Dessa forma, é possível elucidar a presença e a forma que se encontram os silicatos em nanocompósitos poliméricos, dependendo de medidas do tempo de relaxação spin-rede (T1) do ²⁹Si. Conforme discutido anteriormente, a superfície dos argilominerais, de forma geral, é composta por folhas de silicato tetraédricas em torno de uma única camada de uma folha de alumina octaédrica em que a substituição ocorre quando o Al³⁺ é substituído por íons trocáveis, como Mg²⁺ ou Fe³⁺. O estudo deste último cátion é muito importante, pois contribui para as propriedades paramagnéticas da argila e, no caso desse estudo, é responsável pelo possível fenômeno de *radical trapping*. Diversos trabalhos na literatura sugeriram que o fenômeno de transição entre os dois estados de spin que ocorre entre elétrons não compartilhados de diferentes átomos de Fe resulta em flutuações paramagnéticas na vizinhança das frequências de precessão para núcleos de ²⁹Si. Isso é muito importante porque a concentração de Fe nas camadas de argila e as distâncias médias entre as camadas de argila afetam as medidas de T1.²⁷⁴⁻²⁷⁶ Nesse contexto, este trabalho investiga através de RMN a estrutura funcionalizada apenas das argilas Laponita e Ripidolita (1,19% de Ferro) pelo método *grafting*. As demais argilas são inviáveis para análise por RMN devido a concentração relevante de ferro, pois como o ferro é paramagnético ocorre um decaimento muito rápido de spin, que ocasiona a perda do sinal.

Existe uma relação direta entre as altas concentrações de ferro, e a extensão da dispersão desse átomo nas camadas de argila. Por exemplo, se as camadas de argila se agregam com o funcionalizante e são imiscíveis na matriz polimérica, os valores de T1 são menos afetados pelas flutuações paramagnéticas médias, pois as distâncias médias entre as interfaces do funcionalizante ou polímero e argila são grandes,²⁷⁵ nesse caso seria possível algum sinal no espectro de RMN, fato que não foi observado para amostras Fe-argilas-TMSM e nanocompósitos PMMA-Fe-argilas.

A Figura 46 compara os espectros de RMN CP/MAS de ²⁹Si da argila laponita antes e depois da funcionalização. O espectro da Laponita, apresenta duas ressonâncias relacionadas ao ambiente químico do Si: em -84 ppm que representa as espécies Q₂ [Si(OSi)₂(OH)₂] e -94 ppm atribuído a espécies Q₃ [Si(OSi)₃OH] e, para a argila funcionalizada Laponita-TMSM, apenas o pico Q₃ permanece e ocorre aparecimento do pico Q₄ em -110 ppm que representa as espécies [Si(OSi)₄]. O não aparecimento de Q₂ e a presença de grupos Q₄ depois da reação de funcionalização é um indicativo de que a reação foi bem sucedida, uma vez que os grupos Q₄ representam a reação do grupo silanol da superfície da argila com a molécula de TMSM. Isso

se deve ao fato de que nos grupos silanol geminais (Q_2), a ligação O-H foi substituída por uma ligação O-Si (Q_4), exatamente como o esperado para a reação *grafting*. Depois do *grafting*, outros dois picos aparecem no espectro: um em -59 ppm, que representa as espécies T_2 [$Si(OSi)_2(OR')R1$] e outro em -67,0 ppm que corresponde a espécies T_3 [$Si(OSi)_3R1$]. Essas espécies T e Q estão estruturalmente representadas na Figura 46. O número subscrito nessas espécies denota o número de oxigênios ligados (-OSi) cercando o silício central.¹⁵ O aparecimento de espécies T, advindas do TMSM, evidencia a funcionalização da superfície da argila.

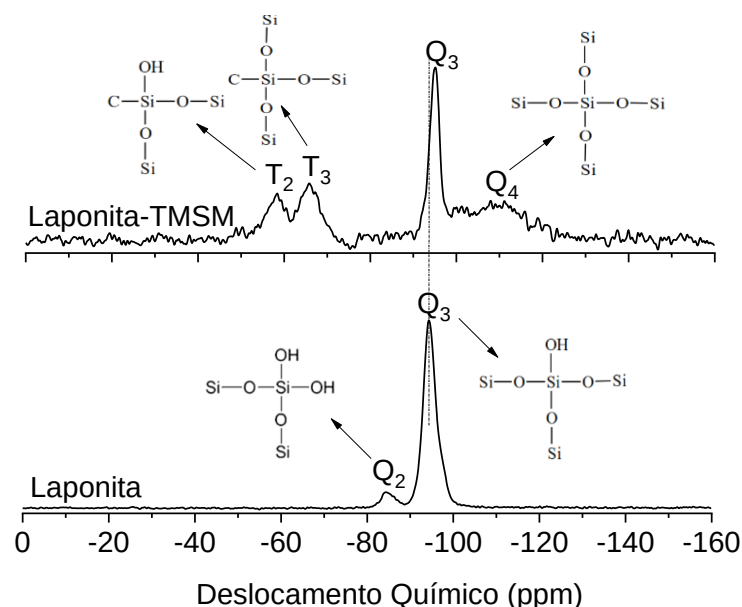


Figura 46. RMN de ^{29}Si para a argila Laponita e Laponita funcionalizada com TMSM.

O mecanismo do enxerto é proposto na Figura 47: (1) Grupos silanóis livres reagem com o organoalcoxissilano para formar grupos silil enxertados com a geração de metanol. (2) O metanol pode reagir com grupos silanóis vizinhos para formar grupos alcoxi e água. (3) A água gerada pode interagir com O^-Na^+ local para formar hidróxido de sódio e grupos silanol. (4) Grupos silanol livres recém-formados (etapa 3) reagem com o organoalcoxissilano como na etapa 1. Mecanismo semelhante foi proposto por Isoda e colaboradores.¹⁴⁹

O mecanismo proposto leva em consideração a ancoragem das moléculas de TMSM nas hidroxilas voltadas para dentro da lamela, porém essa situação levaria ao aumento do espaçamento basal e consequentemente um deslocamento do pico d001 para baixos valores de 2θ . A Figura 48 mostra o difratograma de raios X para as amostras Rip-TMSM e Lap-TMSM, nas quais o pico d001 se mantém inalterado para Rip-TMSM, indicando que a ancoragem tenha ocorrido preferencialmente na superfície e bordas da lamela, enquanto, para Lap-TMSM parece ter ocorrido a delaminação da estrutura. No caso das ferro argilas espera-se resultados

semelhantes, uma vez que, a ripidolita não é expansiva e mostra manutenção da estrutura com adição de íons ferro, enquanto, nas Fe-Laponitas, a inserção de ferro previamente assinala uma delaminação parcial, que provavelmente se completa com a inserção de TMSM.

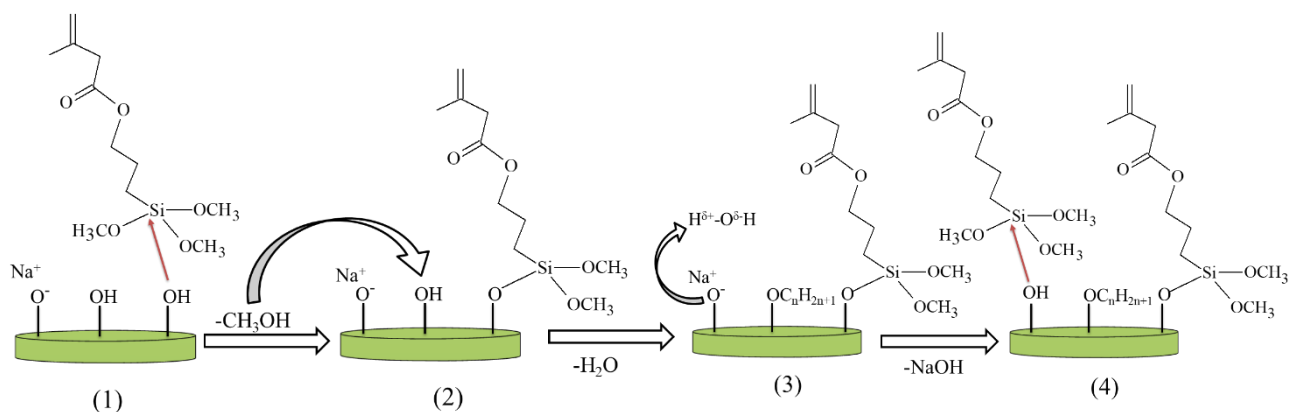


Figura 47. Mecanismo de enxerto do funcionalizante TMSM nas lamelas da argila Laponita.

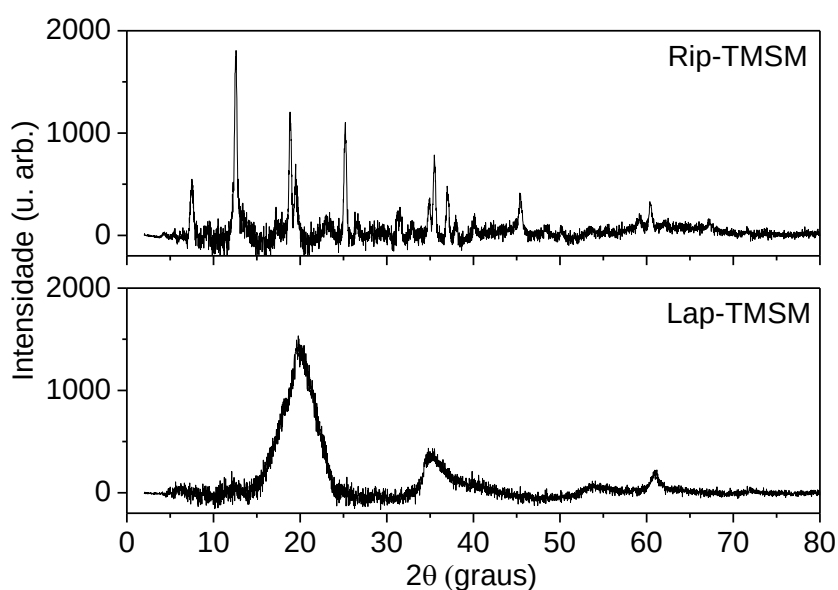


Figura 48. Difratogramas das amostras de argila Ripidolita e Laponita modificadas com TMSM.

A Figura 49 mostra o espectro de ^{29}Si RMN para a argila ripidolita antes e após funcionalização com TMSM (Rip e Rip-TMSM). A ripidolita apresenta um pico importante relacionado ao ambiente químico do Si em -86 ppm, atribuído a espécies Q_3 e em -102 ppm que representa as espécies Q_4 . Na argila funcionalizada esses dois picos permanecem, mas deslocam-se para valores mais negativos. Nota-se uma maior quantidade de grupos Q_4 em relação aos grupos Q_3 depois da reação de funcionalização; um indicativo de que a reação foi bem sucedida. Realizando o cálculo da área sobre os picos Q_3 e Q_4 antes e após a funcionalização verifica-se que para argila ripidolita primitiva temos, respectivamente, os valores de 277 e 63, com a inserção de TMSM Q_3 é reduzido a 180 e Q_4 aumenta para 226.

Após esta reação dois picos aparecem no espectro: um em -57,4 ppm, que representa as espécies T_2 e outro em -66,0 ppm que corresponde a espécies T_3 . Novamente, o aparecimento de espécies T , advindas do TMSM, é um forte indício da funcionalização da superfície da argila.

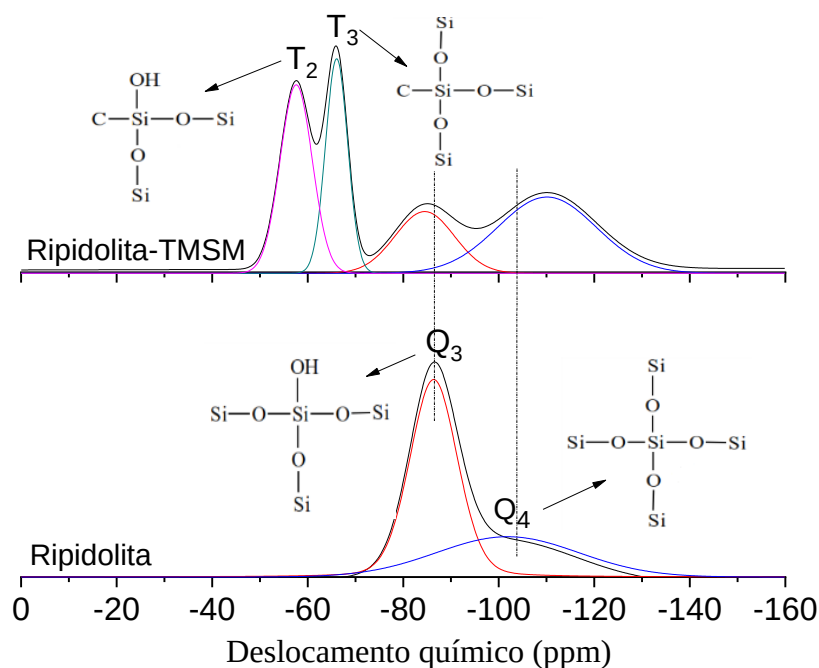


Figura 49. RMN de ^{29}Si para a argila Ripidolita e Ripidolita funcionalizada com TMSM.

3.8 Conclusões parciais

No presente estudo, argilominerais naturais e um sintético foram preparados com compostos de ferro pelo mesmo procedimento experimental. Além de sua origem, as principais diferenças entre essas argilas são as distâncias interlamelares e a capacidade de troca catiônica. Os resultados até aqui apresentados mostram claramente que esses fatores influenciaram na morfologia, composição e estrutura final obtida.

Um melhor entendimento sobre a estrutura e morfologia das argilas e Fe-argilas foi alcançado através das análises de MEV. A composição das argilas foi coerentemente determinada por EDS em conjunto com os resultados de ICP-OES. As análises térmicas das argilas e Fe-argilas, revelaram informações sobre as etapas de decomposição relativas à perda de moléculas de água e temperatura limite para colapso da estrutura. A interação argila-oxihidróxido de ferro resulta num material com melhor estabilidade térmica.

O método de troca iônica empregado permitiu a obtenção das argilas contendo Fe^{3+} , mais precisamente, um ambiente rico em íons cloreto levou a formação da fase de óxido de

ferro conhecida como akaganeita, comprovada por DRX. A espectroscopia FTIR confirma os dados de DRX quanto a presença de oxihidróxidos de ferro nos materiais preparados; muitos dos processos referentes a deformação e estiramento OH das argilas e oxihidróxidos ocorrem na mesma região; o espectro das Fe-argilas e argilas primitivas apresentam ligeira diferença. O método *grafting* foi utilizado para a compatibilização da superfície da argila sendo que os dados espectroscópicos advindos das técnicas de RMN e FTIR mostram que as argilas foram funcionalizadas através do estabelecimento de uma ligação covalente com organosilano.

As análises por difração de raios X após tratamento térmico das Fe-argilas mostram transformações na fase do óxido de ferro primário, porém com fortes indícios da manutenção da valência dos íons ferro. Com aquecimento, pode-se constatar no difratograma da amostra G-Lap a presença de picos de hematita, que é uma fase termodinamicamente mais estável.

CAPÍTULO 4.

**Caracterização e estabilidade térmica dos nanocompósitos
PMMA-argilas e PMMA-Fe-argilas sob atmosfera de N₂ e
ar sintético**

4.1 Introdução ao capítulo 4

Este capítulo descreve a estrutura e a estabilidade térmica dos nanocompósitos polímero-argila produzidos durante a pesquisa de doutorado. Nesta etapa buscou-se obter nanocompósitos a base do polímero PMMA a partir das argilas funcionalizadas. Procurou-se caracterizar os nanocompósitos de forma mais objetiva e clara possível, empregando todas as técnicas necessárias para uma descrição satisfatória dos sistemas tratados. Além disso, a influência do ferro na estabilidade desses materiais será parcialmente discutida. Portanto, esta etapa do trabalho se concentra na avaliação dos efeitos da troca iônica sob as propriedades termo-oxidativas dos nanocompósitos. O conceito explorado foi a propriedade de barreira ocasionada pela fase inorgânica dos nanocompósitos, mais especificamente os nanocompósitos polímero-argila.

4.2 Caracterização por espectroscopia Raman

A etapa seguinte do projeto foi realizar a polimerização de MMA na superfície das lamelas das argilas previamente funcionalizadas: Rip-TMSM, Fe-Rip-TMSM, Non-TMSM, Lap-TMSM, Fe-Lap-TMSM (4%, 9% e 14% de massa de ferro), óxido de ferro-Lap-TMSM. A síntese do material híbrido nesse caso baseou-se na adição de BPO e MMA à solução da argila-TMSM; a presença de BPO promove a formação do PMMA e a ligação entre o PMMA e o TMSM através da quebra das ligações vinílicas e também causa o crescimento das cadeias orgânicas por poliadição radicalar (reação de polimerização). Pode ocorrer a formação dos seguintes casos de cadeias híbridas: (a) TMSM-TMSM, (b) TMSM-(MMA)_n-TMSM, (c) TMSM-(MMA)_n, (d) (MMA)_n não ligado à rede inorgânica. Para verificar a eficiência da polimerização, espectros Raman foram analisados (Figura 50).

A maioria das bandas Raman são identificadas com espectros disponíveis na literatura.^{277,278} Uma das principais vantagens da espectroscopia Raman é a alta sensibilidade a ligações não polares, e por isso essa técnica pode ser utilizada com grande confiabilidade para estudo da evolução da banda C=C presente no monômero. O espectro Raman característico do MMA exibe várias bandas bem definidas entre 3000-2800 cm⁻¹ provenientes de vibrações de alongamento da ligação C-H, duas bandas de baixa resolução em torno de 600 cm⁻¹ devido a vibrações da ligação C-C-O e C-COO e uma banda do estiramento C=C em torno de 1640 cm⁻¹.²⁷⁸ Após a reação de polimerização, Figura 50, as múltiplas bandas estreitas devido ao

estiramento C-H de grupos CH₂ e CH₃ fundem-se em uma única banda, o mesmo acontece em 600 cm⁻¹ onde apenas uma banda majoritária é observada e não há o aparecimento da banda em 1640 cm⁻¹, provando que a polimerização foi bem sucedida com o consumo de monômero e formação da cadeia polimérica composta por ligações C-C (alifáticas). As outras bandas observadas estão em 811, 977, 1196, 1451, 1727 cm⁻¹. Atribuições das bandas Raman são mostradas na Tabela 14. Os espectros Raman das amostras PMMA-G e PMMA-M encontram-se no apêndice Figura A3. 2 desta tese.

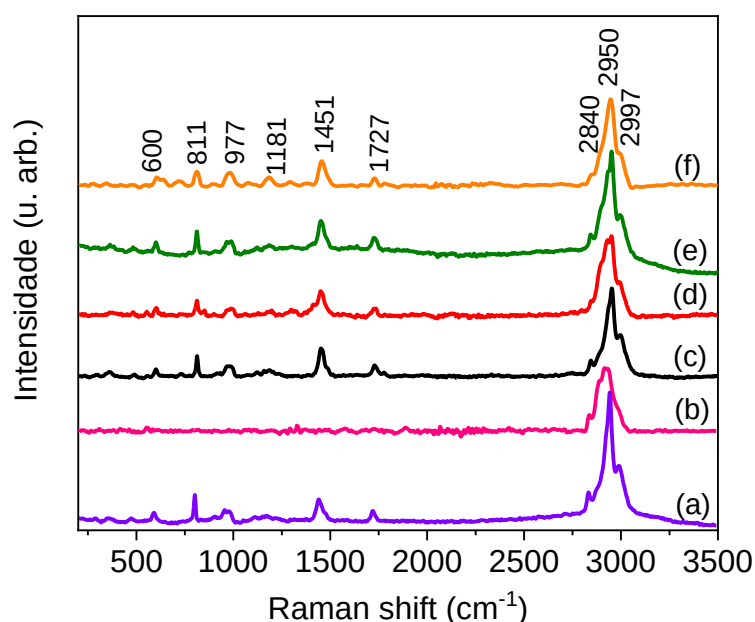


Figura 50. Espectro Raman dos nanocompósitos PMMA-Lap (a), PMMA-G-Lap (b), PMMA-Rip (c), PMMA-Fe-Rip (d), PMMA-Fe-Lap (e), PMMA-Non (f).

Tabela 14. Bandas Raman observadas e suas atribuições. ²⁷⁷

Banda Raman (cm ⁻¹)	Atribuição
603	$\nu(\text{C-COO})$ $\nu_s(\text{C-C-O})$
811	$\nu(\text{CH}_2)$
977	O-CH ₃
1181	$\nu(\text{C-C})$
1451	$\delta_a(\text{C-H})$ de $\alpha\text{-CH}_3$; $\delta_a(\text{C-H})$ de O-CH ₃
1727	$\nu(\text{C=O})$ de (C-COO)
2840	Combinação de bandas envolvendo O-CH ₃
2950	$\nu_s(\text{C-H})$ de O-CH ₃ com $\nu_s(\text{C-H})$ de $\alpha\text{-CH}_3$ e $\nu(\text{CH}_2)$
2997	$\nu_a(\text{C-H})$ de O-CH ₃ com $\nu_a(\text{C-H})$ de $\alpha\text{-CH}_3$

4.3 Caracterização por espectroscopia na região do infravermelho

A formação e caracterização dos nanocompósitos PMMA-argila foram verificadas por medidas de absorção na região do infravermelho. Na Figura 51 é possível perceber a semelhança entre as bandas dos nanocompósitos das 5 argilas e para todas as concentrações de argila testadas.

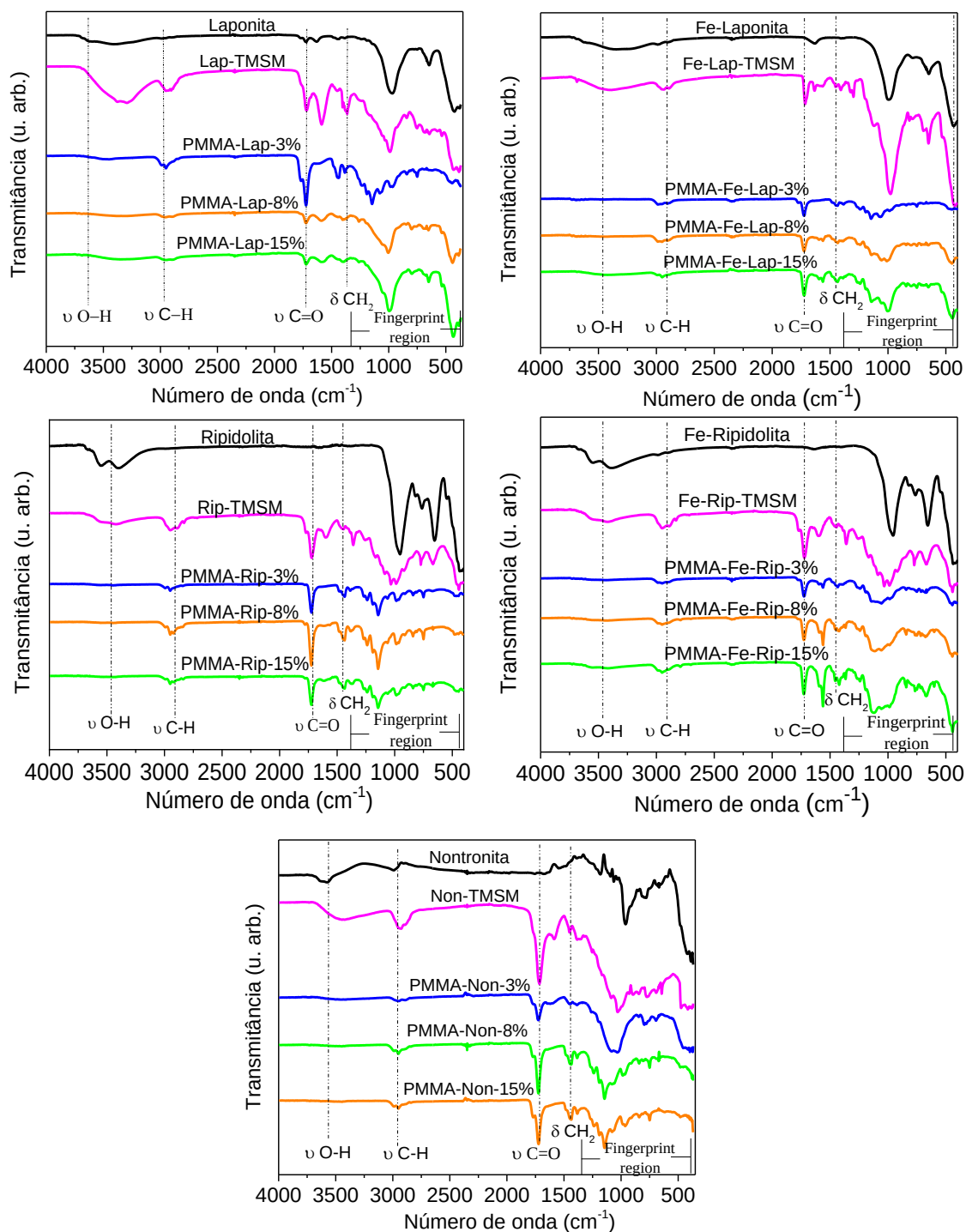


Figura 51. Espectros vibracionais (FTIR) obtidos para os nanocompósitos a base do polímero PMMA.

A Figura 51 mostra os resultados obtidos para os nanocompósitos PMMA-Lap, PMMA-Fe-Lap, PMMA-Rip, PMMA-Fe-Rip PMMA-Non: i) a banda intensa em 1735 cm^{-1} corresponde à vibração C=O tanto do PMMA como do TMSM; ii) um ombro pequeno característico de deformação axial do grupo hidroxila ligado a metal (Al, Fe, Mg, Li) e silício (Si-OH) em torno de 3628 cm^{-1} , apresenta baixa intensidade na amostra funcionalizada em comparação com as argilas primitivas não funcionalizadas e praticamente não aparece nos nanocompósitos, indicando a reação de desprotonação da lamela e a consequente entrada do compatibilizante TMSM. Esse sinal da ligação O-H para as amostras com argila laponita, principalmente, se sobrepõe com a ampla banda em cerca de 3500 cm^{-1} , que indica a presença de moléculas de água livres ou fracamente adsorvidas; iii) a presença da banda característica na região de $3000\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ associada à vibração de alongamento C-H do carbono sp^3 , também introduzida pela matriz polimérica; iv) a impressão digital (*fingerprint*) dos grupos orgânicos do polímero ($1500\text{-}500\text{ cm}^{-1}$) e TMSM de forma majoritária, em conjunto e sobreposto, mas de forma minoritária com as vibrações das ligações Si-O, tanto da estrutura de argila como do compatibilizante; v) a presença de bandas provenientes da porção lamelar das argilas (526 e 462 cm^{-1}) manteve-se, mas diminui de intensidade. A vibração principal de alcenos (C-H de carbono sp^2 em $3095\text{-}3010\text{ cm}^{-1}$ e C=C em $1660\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$) não aparece indicando um alto grau de polimerização, que começa com a quebra da dupla ligação C=C.

A Figura 52 mostra os espectros vibracionais para os nanocompósitos derivados dos peróxidos de óxido de ferro. As bandas características do PMMA são observadas como nas amostras anteriores. As amostras contendo óxido de ferro foram sintetizadas apenas com porcentagem maior de fase inorgânica.

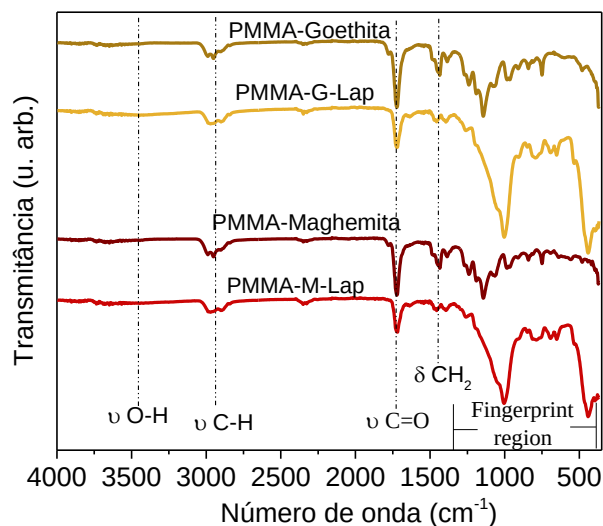


Figura 52. Espectros vibracionais (FTIR) dos nanocompósitos PMMA-óxidos de ferro e PMMA-óxido de ferro-argila.

Em geral, os perfis de espectros de FTIR foram semelhantes para todas as amostras. No entanto, foi possível perceber algumas ligeiras mudanças nas bandas (mudanças de posição, estreitamento e ampliação), que demonstram a influência da combinação de diferentes precursores nas características estruturais dos nanocompósitos.

4.4 Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura

Para avaliação da morfologia dos nanocompósitos obtidos visando verificar a dispersão das cargas na fase matriz polimérica em diferentes escalas foram feitas micrografias com ampliação de 10.000x e 100.000x, inclusive para correlacionar microestrutura e propriedades dos nanocompósitos obtidos. Para tal foi utilizado Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As micrografias dos nanocompósitos apresentam mudanças significativas em relação às apresentadas pelas argilas na seção 3.2. A Figura 53, que ilustra as imagens dos nanocompósitos com maior porcentagem de fase inorgânica, mostra a presença de grãos de diversos tamanhos na forma de aglomerados de perfil irregular. Verifica-se uma distribuição parcialmente homogênea de partículas esféricas oriundas da polimerização *in situ*, onde as partículas de argila são inicialmente dispersas na solução contendo monômero, que é então submetido a polimerização. Morfologia semelhante foi encontrada por Karim e Yeum²⁷⁹ e Fang e Kim²⁶⁷.

As amostras PMMA-Lap, PMMA-Fe-Lap (9% e 14% em massa de Fe) apresentaram morfologia semelhante como é mostrado na imagem Figura 53 (a) e (b); a ligeira diferença se dá na intensidade de ocorrência desse relevo globular quando o ferro está presente. Entretanto, para a amostra PMMA-Fe4%-Lap (Figura 53 (c) e (c.1)) é notável uma morfologia diferente seja em baixa ou alta ampliação. Nota-se uma melhor dispersão do polímero sobre a argila, há um aspecto mais uniforme de distribuição da fase inorgânica sobre a orgânica, indicando a possível esfoliação da argila sobre a matriz polimérica, fato que será confirmado por microscopia eletrônica de transmissão.

Para o nanocompósito derivado da argila ripidolita verifica-se uma modificação na superfície, ocorre uma superfície enrugada, provavelmente decorrente de uma polimerização parcial também nessa região. Após adição de ferro essa mudança na superfície se torna menos pronunciada, sendo verificada uma granulação em imagens de 100nm. Nas amostras contendo óxido de ferro também ocorre essa baixa granulação para amostra PMMA-Goethita (Figura 53 (g)). As imagens dos demais nanocompósitos se encontram no apêndice Figura A3. 3.

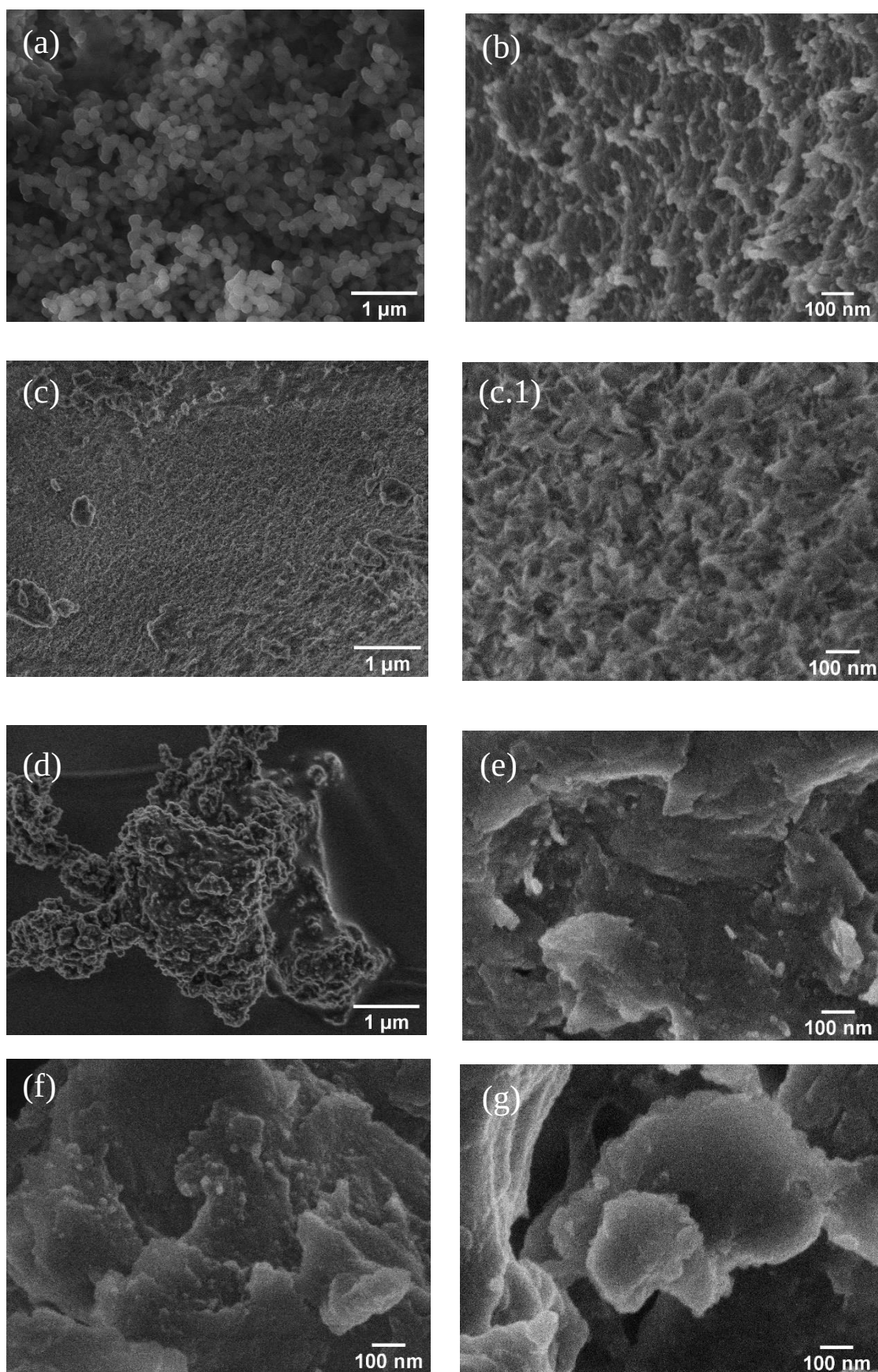


Figura 53. Imagens de FEG-MEV dos nanocompósitos PMMA-Lap (a), PMMA-Fe9%-Lap (b), PMMA-Fe4%-Lap (c e c.1), PMMA-Rip (d), PMMA-Fe-Rip (e), PMMA-G (f) e PMMA-G-Lap (g).

4.5 Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de transmissão

MET é uma técnica amplamente utilizada no estudo de nanoestruturas e pode ajudar na interpretação de resultados sobre a organização das camadas de argila no nanocompósito. Esta técnica permite investigar a distribuição intercalada ou esfoliada de argila sob o PMMA. A Figura 54 apresenta imagens de microscopia eletrônica obtidas para os nanocompósitos: PMMA-Fe4%-Lap e PMMA-Fe9%-Lap, com maior porcentagem de fase inorgânica. Nas imagens, a região cinza brilhante (claro) são associadas às cadeias poliméricas e regiões escuras, resultantes das folhas de argila. Com relação a amostra PMMA-Fe4%-Lap, que apresentou morfologia bastante distinta nas análises por MEV, revela o nível mais alto de homogeneidade e delaminação. Enquanto a amostra PMMA-Fe9%-Lap existem pontos em que as lamelas estão separadas uma das outras, no entanto, dispersão de argila na matriz polimérica não está completa e aglomerados (tactoides sequenciados) estão presentes. Não é possível afirmar que houve aumento basal na argila nas amostras de nanocompósitos, no entanto, os materiais apresentaram uma mistura, tactoide e morfologia esfoliada. Mesmo com um pequeno grau de dispersão de argila na matriz polimérica; a dispersão contribuiu para o aumento da estabilidade térmica de nanocompósitos.

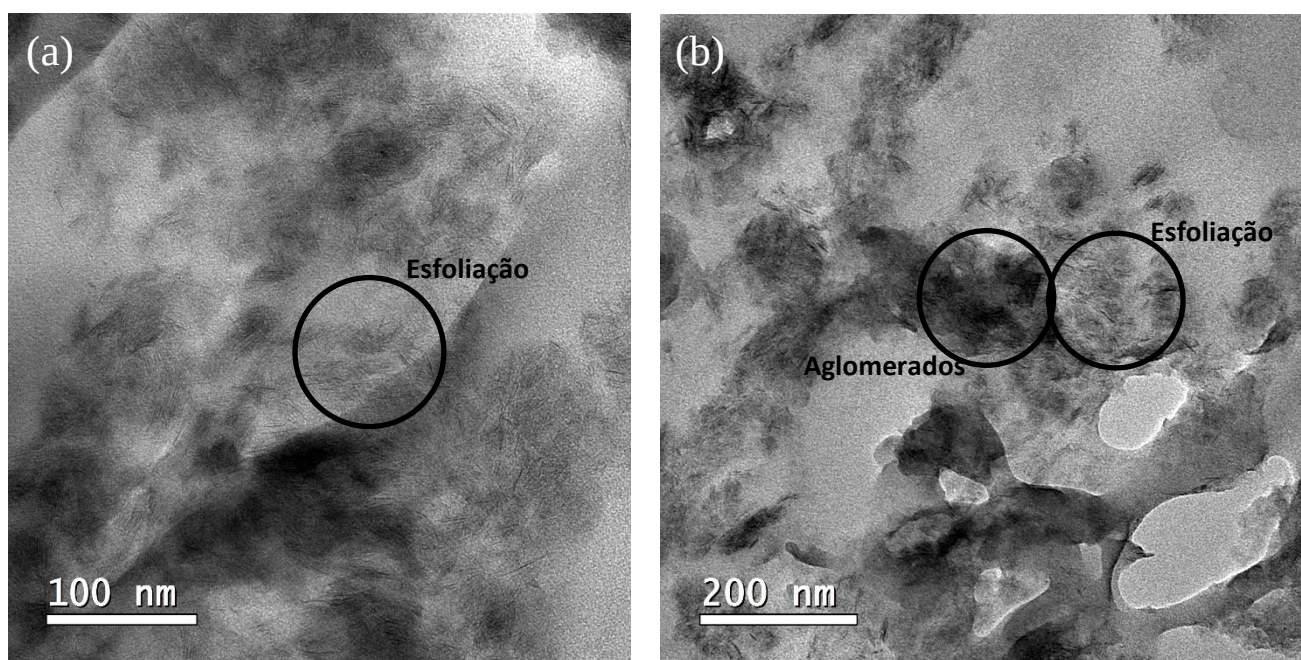


Figura 54. Imagens de MET dos nanocompósitos (a) PMMA-Fe4%-Lap e (b)PMMA-Fe9%-Lap.

4.6 Estabilidade térmica dos nanocompósitos PMMA-Ripidolita e PMMA-Fe-Ripidolita sob atmosfera de N₂

A Figura 55 mostra os resultados das análises termogravimétricas para os nanocompósitos PMMA-Rip e PMMA-Fe-Rip e para o PMMA em atmosfera de N₂, visando avaliar a cinética de degradação e estabilidade térmica dos nanocompósitos em relação ao polímero. Um exame visual das curvas de TG, Figura 55 (a) e (b), mostra o deslocamento dos eventos térmicos para temperaturas mais altas quando comparados ao polímero, evidenciando que as argilas Ripidolita e Fe-Ripidolita aumentam a estabilidade térmica do PMMA, e que este aumento de estabilidade é proporcional à quantidade de argila organofílica empregada.

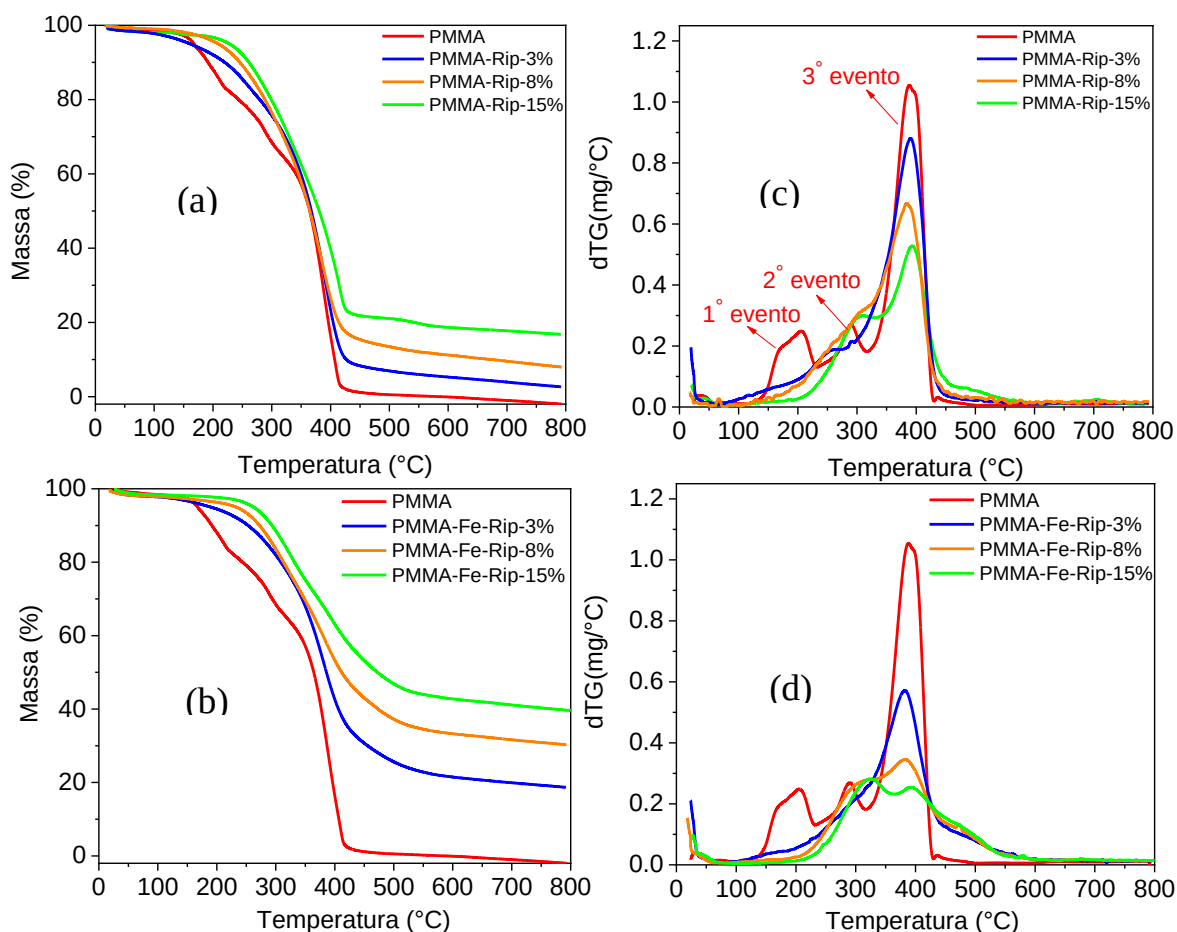


Figura 55. Curvas termogravimétricas (a) e (b) e suas derivadas (c) e (d) para os nanocompósitos obtidos com a argila Ripidolita, Fe-Ripidolita e para o polímero sob atmosfera de N₂.

As dTG apresentadas nas Figura 55 (c) e (d), mostram que o polímero se degrada em 3 etapas principais: a primeira em 200,7 °C atribuída a decomposição iniciada pelos segmentos tipo cabeça-cabeça, a segunda em 290,2 °C relacionada a decomposição das terminações insaturadas e a terceira com máximo em 390 °C é resultado da decomposição randômica do

polímero.¹⁶³ Para os nanocompósitos PMMA-Rip, PMMA-Fe-Rip o primeiro evento é inexistente e o segundo se desloca para temperaturas superiores ao do PMMA, indicando que as argilas ripidolita e Fe-Ripidolita alteram o mecanismo de decomposição do PMMA e retardam significativamente o primeiro evento de decomposição do polímero. A supressão da decomposição a baixas temperatura (0-250 °C) pode ser devido aos efeitos de barreira que desaceleraram a difusão dos produtos da pirólise e recombinação ou estabilização de radicais. Quanto à terceira etapa de decomposição, a variação de temperatura é mínima em relação ao polímero, os picos das dTG encontram-se praticamente em uma mesma região.

As curvas termogravimétricas da Figura 55 (c) e (d) revelam ainda que a perda de massa da terceira etapa de decomposição tende a diminuir conforme a quantidade de argila no nanocompósito aumenta. Como a terceira etapa de decomposição corresponde à despolimerização randômica do polímero, pode-se inferir que a polimerização *in situ* de monômeros resulta em cadeias poliméricas com menor proporção de segmentos cabeça-cauda para quantidades crescentes de argila adicionada. Ou ainda, que a camada de carvão formada após a primeira e segunda etapa impede a perda de maior quantidade de massa na terceira etapa, agindo como uma barreira física extra no processo de decomposição.

A Tabela 15 agrupa os resultados referentes aos principais eventos da decomposição do polímero e dos nanocompósitos.

Tabela 15. Comparação dos resultados termogravimétricos do PMMA e nanocompósitos obtidos com as argilas Ripidolita e Fe-Ripidolita sob atmosfera de N₂.

Amostra	T _{10%}	T _{50%}	ΔT _{10%} (°C)	ΔT _{50%} (°C)	Resíduo (%)
PMMA	190	364	-	-	-
PMMA-Rip-3%	220	367	30	3	3,76
PMMA-Rip-8%	245	364	55	0	8,30
PMMA-Rip-15%	251	380	61	16	16,6
PMMA-Fe-Rip-3%	253	385	63	21	18,7
PMMA-Fe-Rip-8%	272	411	82	47	30,3
PMMA-Fe-Rip-15%	289	462	99	98	39,4

As temperaturas de *onset* correspondem a temperatura na qual ocorre a perda de 10% ($T_{10\%}$) da massa inicial e *midpoint*, onde ocorre perda de 50 % da massa inicial ($T_{50\%}$), assim como as diferenças de temperatura de onset e midpoint entre os nanocompósitos e o PMMA ($\Delta T_{10\%}$ e $\Delta T_{50\%}$). A análise dessa diferença possibilita verificar o deslocamento da temperatura na qual as perdas de massa ocorrem. Essa tabela contém também os valores em porcentagem dos resíduos após a decomposição térmica das amostras.

Os resíduos apresentam porcentagens distintas conforme a quantidade da fase argila nas amostras, correspondentes à sílica da camada tetraédrica da argila e da molécula de TMSM e também de espécies de óxido de ferro de alto peso molecular, restante em altas temperaturas (acima de 500 °C). Porém, esses valores são maiores do que o esperado, que seria a porcentagem de argila utilizada. Essa é uma confirmação de que a argila não age apenas como uma barreira de difusão dos gases formados durante a decomposição do polímero, mas também reage com os produtos da decomposição polimérica levando à formação de novos produtos, como por exemplo, espécies carbonáceas que se degradam em altas temperaturas. Outra possibilidade é a formação de espécies tipo siloxano, que são termicamente estáveis. Todo esse resíduo adicional formado gera um efeito promissor para retardamento de chama devido à formação de uma camada superficial protetora nos estágios avançados da combustão polimérica. A formação de resíduo maior do que o esperado é recorrente na literatura para quem trabalha com nanocompósitos polímero-argila.²⁸⁰⁻²⁸³ Observações interessantes sobre a formação de carvão em amostra de poliamida-argila foram feitas em Kashiwagi e colaboradores.²⁸⁴ Eles verificaram que 80% do resíduo formado era de partículas de argila com agente modificador e os 20% restantes consistiam em componentes orgânicos termicamente estáveis com possível estrutura grafítica.

As variações de temperatura apresentadas na Tabela 15 , agrupadas com os resultados apresentados na Figura 55, mostram que a argila Fe-Ripidolita conferiu maior estabilidade ao PMMA, deslocando a temperatura de perda de 10% de massa em até 99°C. Isso indica que a adição de ferro tem um papel fundamental na estabilidade do polímero, sendo que um dos mecanismos de estabilização envolvendo o átomo de ferro é o sequestro de radicais advindos da despolimerização do PMMA. Ao mesmo tempo, verificou-se que nesta atmosfera ocorre provavelmente ocorreu a formação de carvão, que atua como barreira física ao transporte de massa, o que também tende a aumentar a estabilidade térmica do polímero. A formação de espécies carbonáceas foi observada por Raman e será discutida no capítulo 6 desta tese.

4.7 Estabilidade térmica dos nanocompósitos PMMA-Laponita, PMMA-Fe9%-Lap, PMMA-Fe14%-Lap, PMMA-G -Lap e PMMA- M-Lap sob atmosfera de N₂

A Figura 56 apresenta as curvas TG e dTG coletadas durante a decomposição do polímero e dos nanocompósitos derivados da argila laponita, Fe9%-Laponita, Fe14%-Laponita, em atmosfera de nitrogênio. Assim como nos nanocompósitos derivados da ripidolita, a estabilidade térmica aumentou em relação ao PMMA. Para os nanocompósitos PMMA-Fe9%-Lap-3%, PMMA-Fe9%-Lap-8% e todos os demais nanocompósitos a base da argila laponita, a estabilidade aumenta conforme a carga de argila empregada. Apenas para o nanocompósito PMMA-Fe9%-Lap-15%, a estabilidade apresenta praticamente a mesma variação em relação a amostra contendo 8% de argila (Figura 56 (b)). Liang *et al.*²⁸⁵ notaram que para nanocompósitos de PVC, a temperatura de decomposição térmica inicial aumentou apenas ligeiramente de 293 °C para o PVC para 302°C quando o teor de MMT era abaixo de 1%. Quando o teor de MMT aumentou continuamente, a estabilidade térmica dos nanocompósitos diminuíram lentamente e, quando o conteúdo de MMT era superior a 5%, a temperatura de decomposição era a mesma do PVC puro. Esses resultados de baixa estabilidade térmica foram relacionados ao coeficiente de adesão entre as fases. Um número crescente de relatórios mostrados no capítulo 2 confirma que altos níveis de intercalação e esfoliação são necessários para alcançar uma melhoria significativa das propriedades térmicas do material nanocompósito. Kumar *et al.*²⁸⁶ observaram muito pouca melhoria na estabilidade térmica da mistura fundida de nanocompósitos PMMA-Na⁺MMT devido à intercalação limitada de camadas de silicato. Wang *et al.*²⁸⁷ mostraram que os poliuretanos contendo 3% de OMMT exibiram a melhor estabilidade térmica devido à dispersão uniforme das camadas de silicato orgânico.

A partir das derivadas das curvas termogravimétricas (Figura 56 (d), (e), (f)) percebe-se que os nanocompósitos derivados da laponita e Fe-Lap apresentam uma etapa de decomposição a menos em relação ao PMMA. A supressão desse primeiro evento de degradação é mais uma indicação de que a inserção de argila na matriz polimérica agrega estabilidade térmica ao material principalmente a baixas temperaturas onde predomina a despolimerização dos segmentos cabeça-cabeça. Outra justificativa para as curvas TG e dTG dos nanocompósitos PMMA-argila não mostrarem nenhuma perda de massa detectável causada pela despolimerização iniciada pela cisão em cadeia de ligações fracas correspondentes ao primeiro e segundo evento pode ser devido à alta massa molar do PMMA que torna a influência de

ligações fracas sobre a estabilidade térmica menos pronunciada do que no caso de baixa massa molar e nesse caso o PMMA se degrada principalmente por despolimerização iniciada por cisão aleatória. Dzunuzovic e colaboradores²⁸⁸ obtiveram resultado semelhante na incorporação de nanobastões de hematita ao PMMA. Segundo eles, os nanobastões de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ atuam como radicais durante a polimerização, reduzindo o número de extremidades de cadeias insaturadas e aumentando o grau de polimerização.

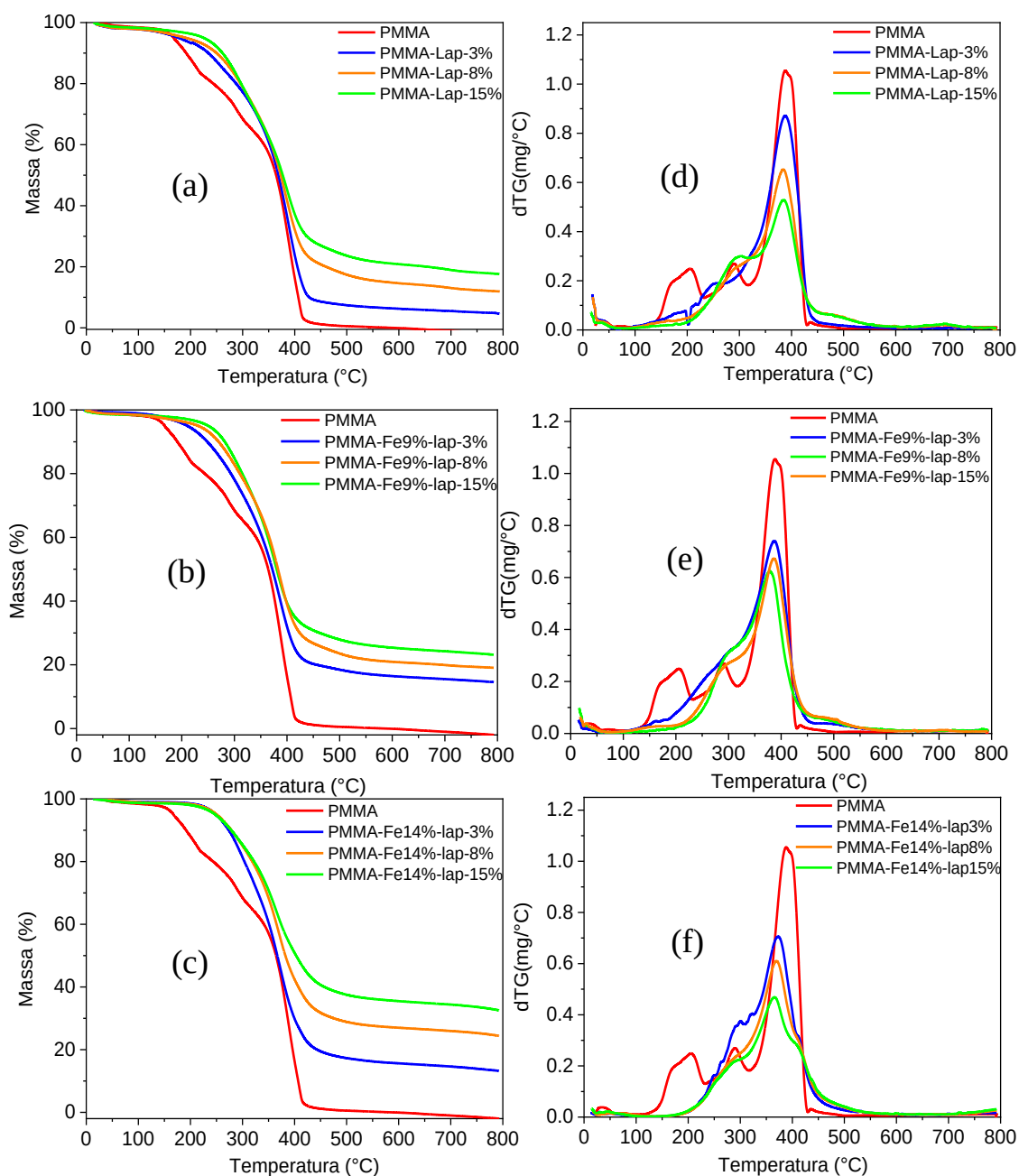


Figura 56. Termogramas (a), (b) e (c) e Derivadas das curvas termogravimétricas (d), (e) e (f) para os nanocompósitos a base de laponita, Fe9%-laponita e Fe14%-laponita e para o polímero, sob atmosfera de N_2 .

Nas curvas dTG apresentadas, a evidência do sequestro de radicais fica clara com a diminuição do coeficiente angular na terceira etapa de degradação, ou seja, nas amostras variando de 3% para 15% de fase inorgânica, mostrando que a reação de perda de massa se torna menos acelerada. Este fato, também foi observado previamente nas amostras a base da argila ripidolita. O trabalho de pesquisa de Su *et al.*²⁸⁹⁻²⁹¹ mostrou que o tipo de argila e sua composição química pode influenciar a estabilidade térmica dos nanocompósitos, reportando que o MMT foi mais eficaz na melhoria da estabilidade térmica do que a hectorita e a fluorohectorita. Além disso, nas menores quantidades de argila, o MMT parecia ter um efeito sinérgico na estabilidade térmica com pirofosfato tetrassódico (TSPP). Também foi sugerido que a melhoria da estabilidade térmica em nanocompósitos de PMMA e os diferentes comportamentos de diferentes tipos de argilominerais podem ser associados à reatividade de diferentes metais atuando como radicais poliméricos (modelo do *radical trapping*) e a estabilidade térmica diferente dos produtos intermediários resultantes. Argilas são capazes de atuar como receptores de radicais livres, reagindo com a propagação ou iniciação de radicais. Os resultados indicaram que tanto o ferro quanto o alumínio contribuíram para o melhoria da estabilidade térmica dos nanocompósitos de PMMA, mas o ferro foi mais eficaz. Embora tenha sido assumido a melhoria térmica dos nanocompósitos poliméricos, a estabilidade resulta principalmente das propriedades de barreira e parcialmente pelo efeito de *radical trapping*, não foram feitos estudos que comprovem a dependência com a estrutura química da argila ou a dimensão com que cada efeito atua.

A estabilização dos radicais da despolimerização do polímero pode ser vista de duas maneiras: a) o metal de transição abstrai um elétron do macroradical parando a reação de despolimerização; ou b) o metal se liga ao macroradical estabilizando-o, ou seja, aumentando seu tempo de vida. Maior tempo médio de vida do radical pode resultar em reações secundárias e recombinação com outros radicais, levando à diminuição na taxa de decomposição. A Tabela 16 sumariza e relaciona os principais eventos da decomposição, permitindo sua comparação juntamente com os resíduos. Dessa forma, a estabilidade térmica dos nanocompósitos foi discutida considerando os valores de *onset* e *midpoint*, sendo que as amostras com maior porcentagem de fase inorgânica apresentaram os melhores resultados frente a estabilidade térmica do PMMA. Verifica-se que sob atmosfera de N₂, os valores da temperatura de onset ($\Delta T_{10\%}$), apresentam uma diferença expressiva para os nanocompósitos em relação ao PMMA. A variação da temperatura *onset* para as amostra com maior porcentagem de argila organofílica foi aumentando na ordem de PMMA- Lap-15% < PMMA-Fe14%-Lap-15% < PMMA-Fe9%-

Lap-15%, cabendo a essa última o ganho de estabilidade em torno 92°C. Pequenas variações na temperatura *midpoint* foram detectados, sendo essa etapa retardada em até 39°C para amostra PMMA-Fe14%-Lap-15%. Os valores dos resíduos são elevados e proporcionais a maior quantidade de argila nas amostras, pois estes correspondem à sílica, óxido de ferro e produtos secundários de carbono restante em altas temperaturas (acima de 500°C).

Quando as camadas apresentam baixa interação interfacial ou não estão homogeneamente dispersas, o desempenho do material polimérico pode ser semelhante ao de outros nanocompósitos com menor carga, derivado de diferentes partículas de dimensões microscópicas. Dessa forma, é perceptível que amostra PMMA-Fe9%-Lap-8% apresenta melhores descolamentos de temperatura que a amostra PMMA-Lap-15% com maior carga. Heinemann *et al.*²⁹² observaram que esta diferença é consequência dos tipos de estrutura obtidos e que essa variação de estrutura pode ser devido ao ferro existente nas amostras de Fe-argila. O metal de transição tende a acelerar/catalisar a polimerização intragaleria.

Tabela 16. Comparação dos resultados termogravimétricos do PMMA e nanocompósitos a base da argila laponita, Fe9%-Laponita e Fe14%-Laponita em atmosfera de N₂.

Amostra	T _{10%}	T _{50%}	ΔT _{10%} (°C)	ΔT _{50%} (°C)	Resíduo (%)
PMMA	190	364	-	-	-
PMMA-Lap-3%	234	369	44	5	4,77
PMMA-Lap-8%	250	373	60	9	11,8
PMMA-Lap-15%	261	377	71	13	17,6
PMMA-Fe9%-Lap-3%	248	372	58	8	14,6
PMMA-Fe9%-Lap-8%	270	382	80	18	19,1
PMMA-Fe9%-Lap-15%	282	381	92	17	23,1
PMMA-Fe14%-Lap-3%	274	367	84	3	13,3
PMMA-Fe14%-Lap-8%	279	382	89	18	24,4
PMMA-Fe14%-Lap-15%	278	403	88	39	31,6

Com base nas análises termogravimétricas pode-se concluir que as argilas laponita, Fe9%-laponita e Fe14%-laponita desempenham o mesmo papel na estabilização da fase orgânica. A variação do deslocamento da temperatura está relacionada a quantidade de ferro na

estrutura, assim como a fatores de dispersão e compatibilidade das fases. As mudanças observadas na estrutura devido às operações de processamento podem ser refletidas na estabilidade térmica, desde a influência da fase inorgânica na temperatura inicial de degradação como também na formação de carvão.

Os outros nanocompósitos derivados da argila laponita são: PMMA-G-Lap e PMMA-M-Lap que possuem em sua composição os óxidos de ferro goethita (G) e maghemita (M). Eles foram sintetizados apenas na maior porcentagem de argila, com o objetivo de comparação com dados obtidos por XAS, que serão apresentados na próxima secção. O estudo termogravimétrico desses materiais é apresentado na Figura 57, os nanocompósitos PMMA-G e PMMA-M foram adicionadas ao gráfico para comparação.

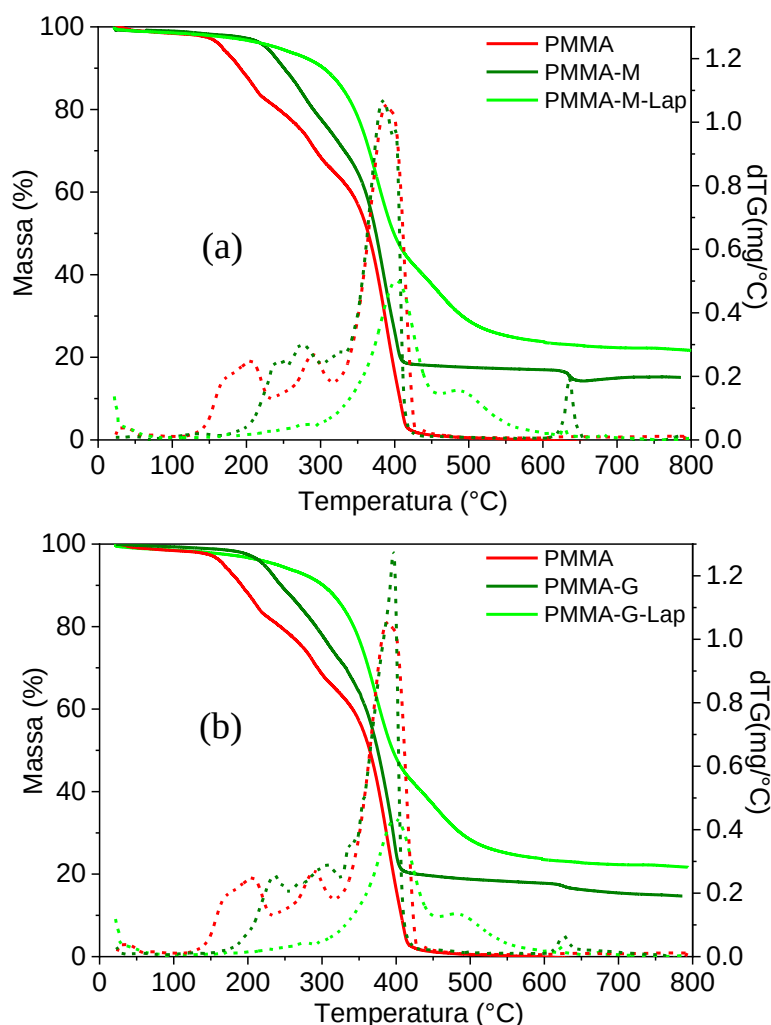


Figura 57. Termogramas e Derivadas das curvas termogravimétricas para os nanocompósitos a base de laponita e óxido de ferro maghemita (a) e goethita (b), sob atmosfera de N_2 .

A partir das curvas TG para o PMMA e seus nanocompósitos contendo 15% em peso de fase inorgânica verifica-se que tanto a maghemita quanto a goethita aumentam

significativamente a estabilidade térmica do PMMA, e este efeito é mais pronunciado para o nanocompósito contendo argila e óxido. A amostra PMMA-M possui uma temperatura de *onset* de 251°C, enquanto na amostra PMMA-M-Lap ela desloca-se para 304 °C. No caso das amostras contendo goethita a temperatura de *onset* deslocou-se para 244°C e 301 °C para as amostras PMMA-G e PMMA-G-Lap, respectivamente. O evento em torno de 467 °C é devido à decomposição dos resíduos orgânicos restantes advindos da cadeia de PMMA cujos perfis de curvas variam com a amostra em relação ao tipo e quantidade de precursores^{293,294}, e acima de 500 °C está relacionado à desidratação do grupo silanol (Si – OH).

As análises termogravimétricas mostram um efeito sinérgico entre silicatos em camadas e nanopartículas de óxido no incremento de estabilidade do PMMA. Esse efeito pode ser interpretado levando em consideração que cada tipo de componente pode desempenhar um papel diferente em relação ao comportamento do PMMA durante o aquecimento. As nanopartículas de óxido de ferro, além de poder atuar como *radical trapping*, auxiliam no recobrimento da superfície do material quando ocorre a ablação do polímero e também podem estabilizar e reforçar a camada de carvão conforme relatado na literatura.^{5,49,54} Laachachi *et al.*¹⁸⁸ demonstraram através de curvas TG e testes calorimétricos que a incorporação de óxidos metálicos ou ainda óxidos combinados a argilas mudaram o início da temperatura de degradação do PMMA para valores mais altos.

4.8 Estabilidade térmica dos nanocompósitos PMMA-Nontronita sob atmosfera de N₂

Os resultados das análises termogravimétricas dos nanocompósitos preparados com nontronita sob atmosfera de N₂ são apresentados na Figura 58. Observa-se que, assim como a ripdolita e a laponita, a nontronita também aumenta ligeiramente a estabilidade térmica da matriz polimérica, e que este aumento de estabilidade é proporcional à quantidade de argila organofílica empregada. A Tabela 17 apresenta os dados referentes aos principais eventos de decomposição: as temperaturas de *onset* e *midpoint*, T_{10%}, e T_{50%}, assim como a variação dessas temperaturas em relação ao PMMA ($\Delta T_{10\%}$, $\Delta T_{50\%}$), além dos dados sobre os resíduos advindos da decomposição térmica das amostras. A análise dos valores dessa tabela mostra que sob atmosfera de N₂ há uma diferença significativa no deslocamento dos eventos de degradação dos nanocompósitos em relação ao polímero sob baixas temperaturas (*onset* temperaturas): os valores de $\Delta T_{10\%}$ são de 30, 60, e 65, enquanto para altas temperaturas as variações são menos pronunciadas não sofrendo qualquer alteração para amostra PMMA-Non-8%.

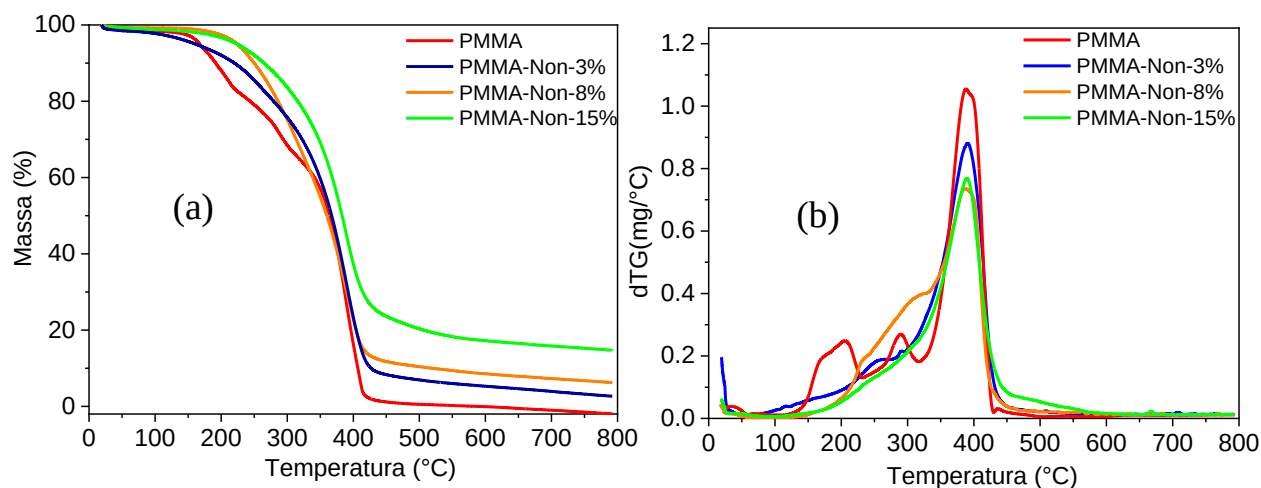


Figura 58. Curvas termogravimétricas (a) e suas derivadas (b) para os nanocompósitos PMMA-Nontronita e o polímero puro em atmosfera de N₂.

Tabela 17. Comparação dos resultados termogravimétricos do PMMA e nanocompósitos obtidos com argila Nontronita em atmosfera de N₂.

Amostra	T _{10%}	T _{50%}	ΔT _{10%} (°C)	ΔT _{50%} (°C)	Resíduo (%)
PMMA	190	364	-	-	-
PMMA-Non-3%	220	367	30	3	3,7
PMMA-Non-8%	250	364	60	0	8,3
PMMA-Non-15%	255	383	65	19	15,2

Atmosfera N₂

4.9 Estabilidade térmica dos nanocompósitos PMMA-Ripidolita e PMMA-Fe-Ripidolita sob atmosfera de ar sintético.

A estabilidade térmica de materiais poliméricos é geralmente estudada sob um fluxo de gás inerte onde ocorre uma degradação não oxidativa e verifica-se o mecanismo de degradação da matrix, enquanto o uso de ar ou oxigênio permite avaliar a degradação oxidativa das amostras se aproximando mais de uma situação de incêndio.

Além da decomposição do PMMA em atmosfera de N₂, a decomposição oxidativa térmica em ar sintético também foi estudada. A reação entre PMMA e o oxigênio é excepcionalmente complexa. A dinâmica e mecanismo da reação não depende apenas da natureza das substâncias que compõem os materiais, mas também do aspecto físico, características do ambiente circundante, fonte de aquecimento, tamanho das amostras e partículas e sua posição em relação ao estimulante da decomposição.⁴⁴

Na presença de oxigênio, o PMMA sofre decomposição oxidativa devido à reação de macrorradicais com oxigênio para formar hidroperóxidos que são instáveis e se quebram rapidamente para originar mais radicais livres. O mecanismo de decomposição oxidativa térmica é diferente daquele da decomposição térmica na ausência de oxigênio, mas o principal produto da decomposição também é o monômero MMA.

As curvas TG e dTG, obtidas sob ar sintético para os nanocompósitos PMMA-Rip e PMMA-Fe-Rip, são apresentadas na Figura 59. Em ar sintético, o oxigênio suprime parcialmente a degradação do PMMA (cadeias formadas por ligações fracas cabeça-cabeça) em baixa temperatura, mas aumenta sua degradação em temperaturas mais altas.¹⁶⁸ Em baixa temperatura, a presença de oxigênio exerce um efeito estabilizador, no entanto, em alta temperatura, o oxigênio aumenta a cisão da cadeia polimérica e a taxa de decomposição é muito mais rápida do que a decomposição sob nitrogênio. A curva dTG de PMMA mostra três picos sobrepostos: o primeiro evento a 170,3 °C corresponde à reação de despolimerização iniciada por segmentos de tipo cabeça-cabeça (PMMA-HH); o segundo a 260,8 °C relacionado à despolimerização de terminações insaturadas (PMMA-CH=CH₂) e, finalmente, o terceiro evento, que quase não aparece, a 360 °C associado à despolimerização aleatória ou a cabeça-cauda de PMMA (PMMA-H).¹⁶⁸

A estabilidade termo-oxidativa da matriz PMMA foi bastante influenciada pela presença das fases inorgânicas. A incorporação de partículas de ferro mudou a decomposição para uma temperatura ainda mais alta e suprimiu completamente o primeiro e o terceiro pico da dTG; amostra PMMA-Fe-Rip-15% mostrou apenas um pico a 367 °C. A explicação do comportamento observado provavelmente reside nos efeitos de barreira mineral, *radical trapping* e barreira de carvão promovido pela argila em adição com o composto de ferro presente.

Os dados de TG na Tabela 18, T_{10%}, T_{50%} e resíduo a 800 °C, e as curvas de dTG mostram claramente que os nanocompósitos de PMMA-argila exibem estabilidade térmica melhorada em comparação com PMMA virgem. Além disso, a temperatura *onset* de degradação é inferior para os nanocompósitos PMMA-Rip do que para os nanocompósitos PMMA-Fe-Rip. Quando o conteúdo de argila é de 15%, a temperatura *onset* para PMMA-Rip é 252 °C e para PMMA-Fe-Rip é 299 °C. Observa-se que o início da perda de massa das amostras de nanocompósitos em ar está aproximadamente na mesma temperatura que em atmosfera de nitrogênio (seção 4.6, página 168) e os valores são bem próximos em relação a temperatura *onset*.

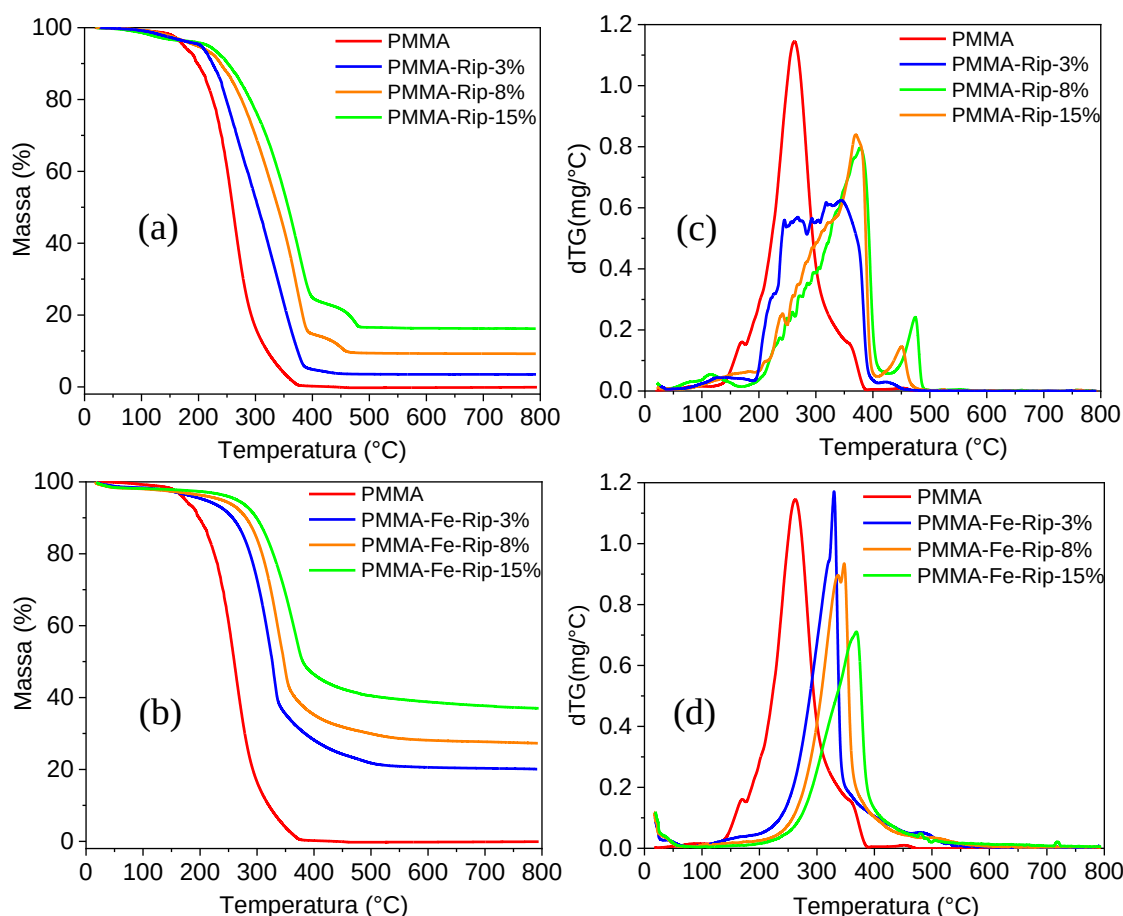


Figura 59. Curvas termogravimétricas (a) e (b) e suas derivadas (c) e (d) para os nanocompósitos obtidos com a argila Ripidolita e Fe-Ripidolita sob atmosfera de ar sintético.

A diferença da temperatura de degradação no *midpoint* é maior para os nanocompósitos PMMA-Fe-Rip que para os nanocompósitos ausentes de Fe^{3+} . O motivo pode estar relacionado a estabilização dos radicais advindos da degradação do PMMA, e também da propriedade catalítica do íon Fe, que pode promover uma ligação cruzada com os produtos de degradação do PMMA formando maior quantidade de carvão, que protege o nanocompósito da decomposição. Carvalho *et al.*³⁰ relataram que o íon Fe presente na estrutura local da argila captura os radicais gerados e permiti uma estabilidade térmica aprimorada; por outro lado, o ferro na argila resulta em diferentes estados de dispersão nas camadas de silicato dos nanocompósitos de PMMA, e assim as temperaturas médias e resíduos dos nanocompósitos PMMA-Fe-Rip são maiores do que para os nanocompósitos PMMA-Rip. Kong e colaboradores¹⁸⁴ evidenciaram esse aumento de resíduo para nanocompósitos PMMA-Fe-MMT.

Tabela 18. Comparação dos resultados termogravimétricos do PMMA e nanocompósitos obtidos com as argilas Ripidolita e Fe-Ripidolita em atmosfera de ar sintético.

Amostra	T _{10%}	T _{50%}	$\Delta T_{10\%}$ (°C)	$\Delta T_{50\%}$ (°C)	Resíduo (%)
PMMA	196	260	-	-	-
PMMA-Rip-3%	225	304	29	44	3,65
PMMA-Rip-8%	239	339	43	79	8,88
PMMA-Rip-15%	252	357	56	97	16,7
PMMA-Fe-Rip-3%	257	327	61	67	20,1
PMMA-Fe-Rip-8%	281	347	85	87	27,3
PMMA-Fe-Rip-15%	299	379	103	119	36,8

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

A Figura 60 mostra curvas da termogravimetria e suas derivadas para os nanocompósitos e para o PMMA em atmosfera de ar. As amostras de nanocompósitos apresentaram diferentes formas, que é atribuído a diferentes composições relacionadas ao precursor utilizado. Como já esperado, a adição da fase inorgânica laponita ou Fe-laponita proporciona maior estabilidade ao PMMA, um exame visual das curvas de TG mostra o deslocamento do único evento térmico para temperaturas mais altas quando comparados ao polímero.

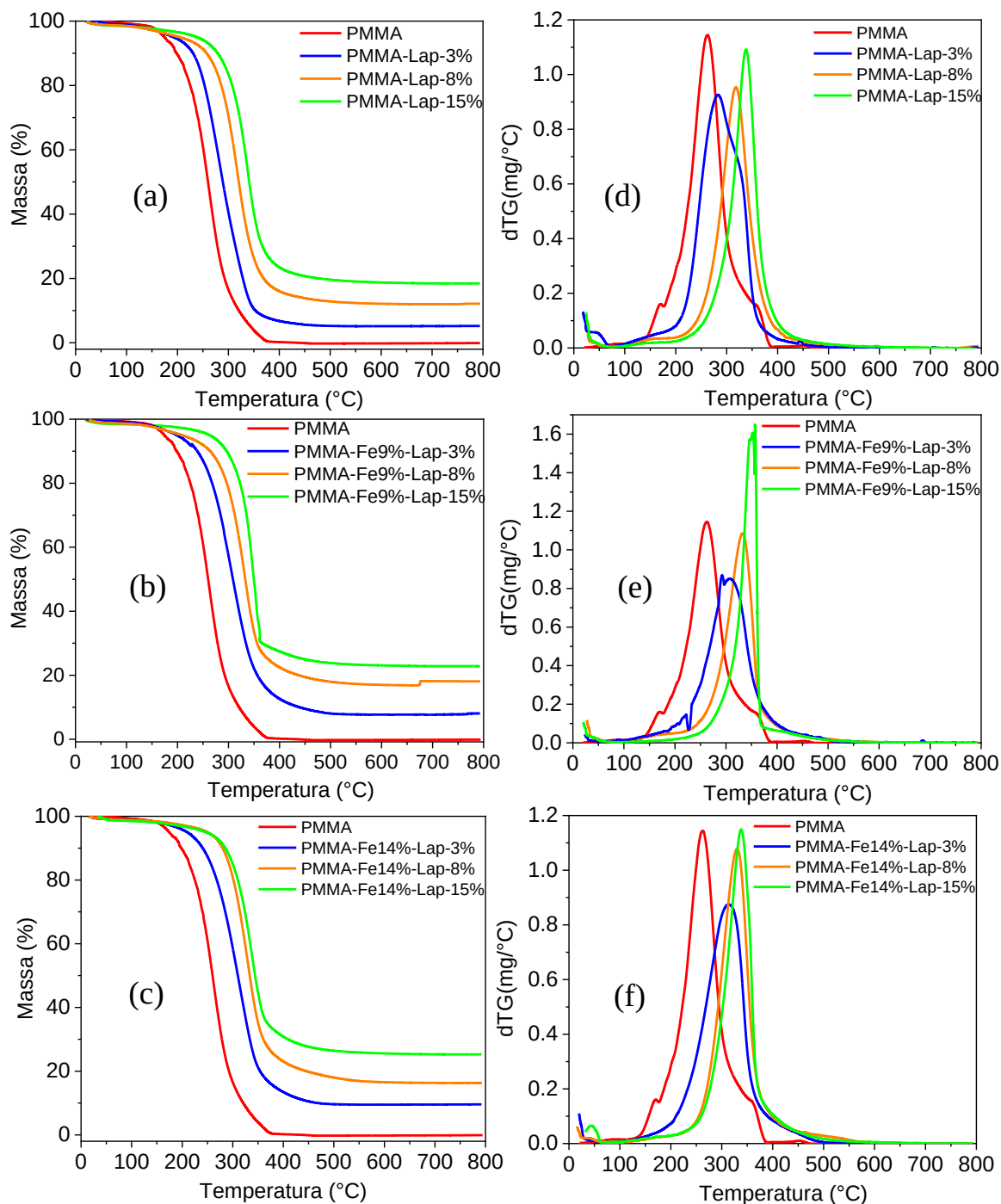


Figura 60. Curvas termogravimétricas (a), (b) e (c) e suas derivadas (d), (e) e (f) para os nanocompósitos obtidos com a argila Laponita, Fe9%-Laponita e Fe14%-Laponita sob atmosfera de ar sintético.

Sob atmosfera de ar, os valores de temperatura $\Delta T_{10\%}$ são significativos em relação ao polímero chegando ao valor máximo de 101°C para amostra PMMA-Fe14%Lap-15% e adquirindo valor de 89°C para amostra PMMA-Fe9%-Lap-15% em $\Delta T_{50\%}$. Os valores dos resíduos são bem elevados e proporcionais de certa forma a maior quantidade de fase inorgânica nas amostras (Tabela 19).

Tabela 19. Comparação dos resultados termogravimétricos do PMMA e nanocompósitos a base da argila laponita, Fe9%-Laponita e Fe14%-Laponita em atmosfera de ar sintético.

Amostra	T _{10%}	T _{50%}	$\Delta T_{10\%}$ (°C)	$\Delta T_{50\%}$ (°C)	Resíduo (%)
PMMA	196	260	-	-	-
PMMA-Lap-3%	231	289	35	29	5,40
PMMA-Lap-8%	257	320	61	60	12,0
PMMA-Lap-15%	279	341	83	81	18,4
PMMA-Fe9%-Lap-3%	239	309	43	49	8,05
PMMA-Fe9%-Lap-8%	274	333	68	73	18,1
PMMA-Fe9%-Lap-15%	296	349	100	89	22,8
PMMA-Fe14%-Lap-3%	241	310	45	50	9,58
PMMA-Fe14%-Lap-8%	280	334	84	74	16,31
PMMA-Fe14%-Lap-15%	297	344	101	84	25,3

Atmosfera de ar

A Figura 61 apresenta as curvas termogravimétricas dos nanocompósitos com óxido de ferro e argila e apenas óxido de ferro. Sob atmosfera de ar sintético verifica-se que o PMMA se decompõe em apenas uma etapa para os nanocompósitos PMMA-óxido de ferro-laponita, assim como nos nanocompósitos PMMA-Laponita e PMMA-Fe-Laponita. Para os nanocompósitos apenas com óxido como fase inorgânica ocorre dois eventos de decomposição, sendo o último na mesma região do PMMA. Constata-se também que a decomposição foi retardada para ambos os nanocompósitos com óxido de ferro, sendo mais significativo o deslocamento do máximo do evento de decomposição para o nanocompósito com óxido e argila. Este deslocamento é bastante semelhante para as diferentes fases de ferro presente. O deslocamento da temperatura *onset* em relação ao PMMA é cerca de 50 °C para os nanocompósitos com óxido de ferro (PMMA-M, PMMA-G) e de 112°C para os nanocompósitos PMMA-M-Lap e PMMA-G-Lap.

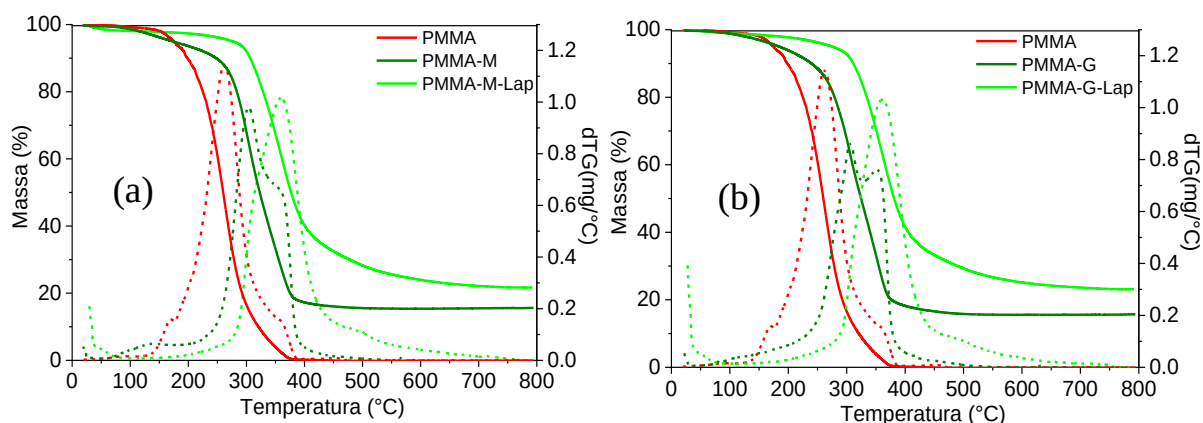


Figura 61. Termogramas e Derivadas das curvas termogravimétricas para os nanocompósitos a base de laponita e óxido de ferro maghemita (a) e goethita (b), sob atmosfera de ar sintético.

A Figura 62 apresenta as curvas TG e dTG para PMMA e o nanocompósito contendo 15% em peso de Fe4%-Laponita. A partir desses gráficos verifica-se que a fase inorgânica com baixo teor de ferro aumenta significativamente a temperatura de estabilidade do PMMA. Além disso, este efeito parece ser mais forte em comparação aos percussores inorgânicos com 9 e 14% de ferro. Esse maior incremento de estabilidade pode estar relacionado a melhor dispersão da fase inorgânica sobre o polímero que gera maior compatibilidade entre as fases. Como evidenciado nas análises de MEV este nanocompósito apresentou uma morfologia bem distinta das outras amostras, dando indícios de uma estrutura esfoliada. A temperatura *onset* para o nanocompósito PMMA-Fe4%-Lap foi de 302 °C. Um comportamento semelhante foi encontrado para os nanocompósitos com óxido de ferro, goethita e maghemita, combinado com a argila laponita (Figura 61).

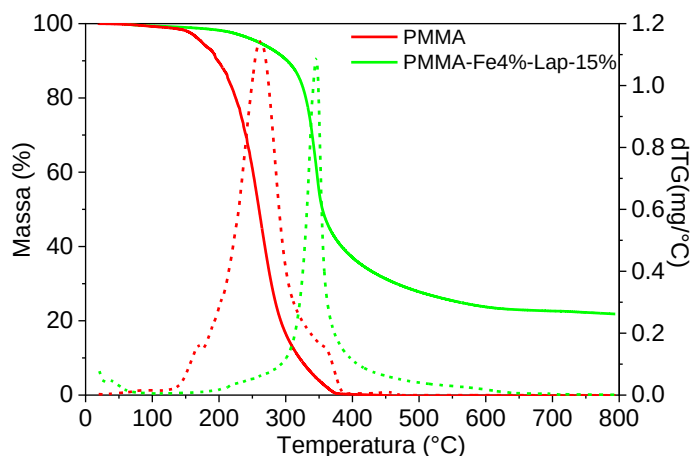


Figura 62. Termograma e derivada da curva termogravimétrica para o nanocompósito a base de Fe4%-laponita, sob atmosfera de ar sintético.

4.11 Estabilidade térmica dos nanocompósitos PMMA-Nontronita sob atmosfera de ar sintético.

As Figura 63(a) e Figura 63 (b) apresentam as curvas de TG e dTG dos nanocompósitos derivados da argila nontronita sob atmosfera de ar sintético. As tendências verificadas são similares às anteriormente apresentadas. A presença da argila favorece a supressão da primeira e segunda etapa de decomposição, e ao mesmo tempo retarda a terceira etapa.

A Tabela 20 sumariza as perdas de massa dos nanocompósitos PMMA-Non. Analisando-se o $\Delta T_{10\%}$, observa-se que a estabilidade térmica provida pela nontronita é menor do que a estabilidade consequente das argilas Fe-Laponita e próximo aos valores encontrados para os nanocompósitos PMMA-Rip. O mesmo comportamento é encontrado na perda de 50% de massa, $\Delta T_{50\%}$.

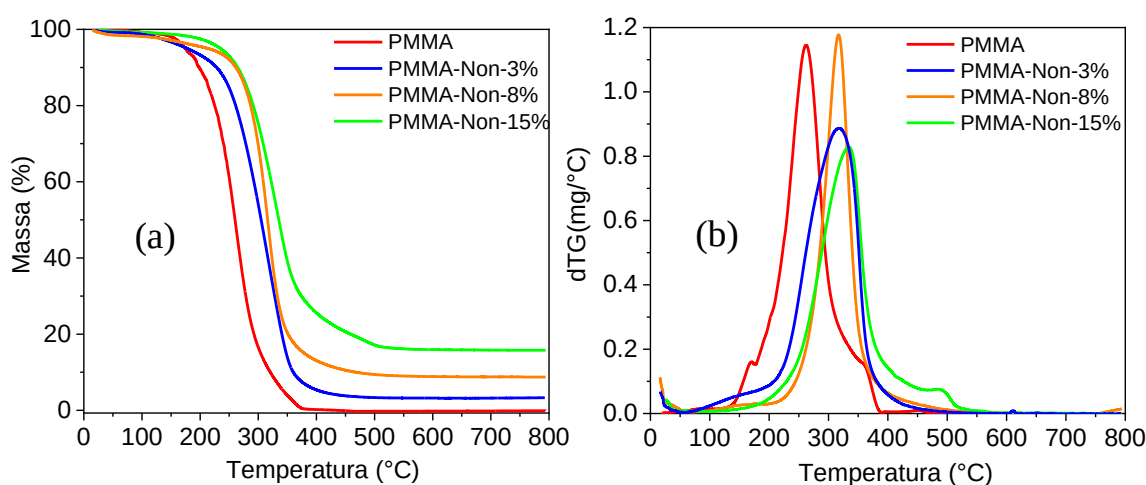


Figura 63. Curvas termogravimétricas (a) e suas derivadas (b) para os nanocompósitos PMMA-Nontronita e o polímero puro em atmosfera de ar sintético.

Tabela 20. Comparação dos resultados termogravimétricos do PMMA e nanocompósitos obtidos com argila Nontronita em atmosfera de ar sintético.

Amostra	T _{10%}	T _{50%}	$\Delta T_{10\%}$ (°C)	$\Delta T_{50\%}$ (°C)	Resíduo (%)
PMMA	196	260	-	-	-
PMMA-Non-3%	228	305	32	45	3,3
PMMA-Non-8%	261	316	65	56	8,7
PMMA-Non-15%	265	334	69	74	15,8

Atmosfera de ar

4.12 Propriedades de combustão

A calorimetria de combustão em microescala (MCC) desenvolvida pela Federal Aviation Administration (FAA) é uma técnica utilizada para avaliar a inflamabilidade de polímeros usando apenas miligramas de amostra de teste. Os ensaios foram realizados segundo os critérios da norma ASTM D7309-13.²¹⁶ O parâmetro mais importante mensurado foi a taxa de liberação de calor (HRR), e em particular o seu valor de pico pHRR, além da liberação total de calor (THR) e a capacidade de liberação de calor (HRC). A redução em pHRR é importante para a segurança contra incêndio, pois pHRR representa o ponto do incêndio onde o calor tende a se propagar rapidamente, ou inflamar-se adjacientemente.²¹⁶ A Figura 64 apresenta as taxas de liberação de calor (HRR), em função do tempo, obtidas a partir do MCC para o PMMA e seus nanocompósitos derivados em maior porcentagem das diferentes cargas inorgânicas.

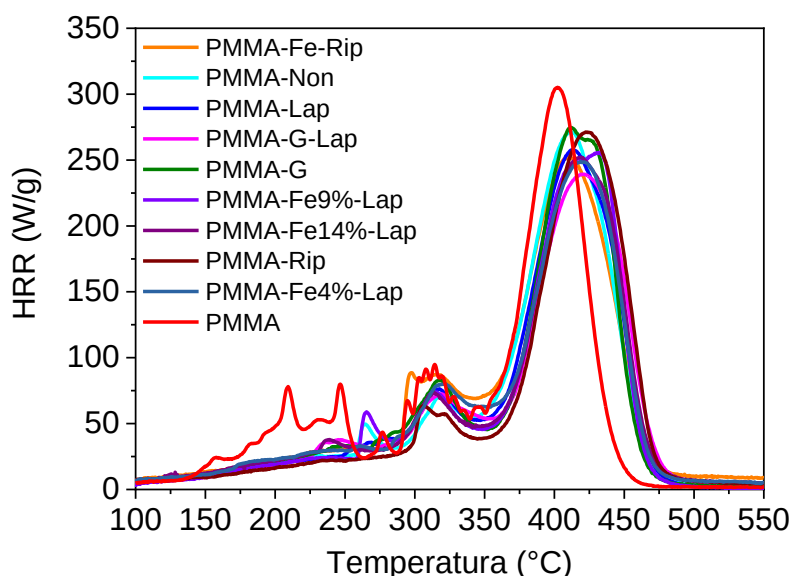


Figura 64. Curvas de taxa de liberação de calor (HRR) do PMMA e seus nanocompósitos com diferentes cargas inorgânicas.

Primeiramente, verifica-se que todos os sistemas apresentaram diminuição na taxa de liberação de calor em relação à matriz polimérica, reportando assim que estes sistemas apresentam propriedade antichama. Comparando as fases inorgânicas adicionadas, a maior redução no pHRR ocorreu para o nanocompósito PMMA-G-Lap, atingindo o valor de 233,9W/g. Este fato é interessante porque mostra como o efeito sinérgico encontrado pela combinação do hidróxido de ferro e a argils laponita resultou no reforço do efeito de barreira da fase orgânica, assim como a presença dos íons ferro podem ter contribuído com o efeito de *radical trapping* de forma a promover uma diminuição na combustão em relação ao PMMA puro. Esta propriedade antichama corrobora os resultados reportados por Laachachi *et al.*¹⁸⁸ e

Bee *et al*¹⁸⁵, embora os autores não tenham mencionado qualquer relação da maior estabilidade devido ao efeito de *radical trapping*.

A Tabela 21 apresenta os valores dos parâmetros obtidos pelo ensaio de microcalorimetria de combustão. Verifica-se que o incremento de ferro leva a melhores propriedades de combustão para os nanocompósitos derivados da argila laponita e ripidolita. Enquanto, o nanocompósito PMMA-Lap possui pHRR 12% menor em relação ao polímero, a amostra PMMA-Fe-Lap reduz pHRR em aproximadamente 20%. Essa diferença se torna mais pronunciada comparando-se os nanocompósitos PMMA-Rip e PMMA-Fe-Rip. Portanto, a presença do ferro influencia diretamente na estabilidade, seja pelo efeito de *radical trapping*, seja pelo incremento de barreira ao transporte de gases e calor.

Com base nos dados de MCC obtidos para o parâmetro HRC determinou-se o índice limite de oxigênio (LOI, ASTM D2863) para os nanocompósitos empregando-se a equação (1) do Capítulo 2. Os valores obtidos para o LOI foram adicionados à Tabela 21, e mostram que o efeito das cargas é significativo quando se busca um elevado índice de oxigênio para retardância à chama em polímeros, já que sistemas que apresentam valor de LOI superior a 25% são considerados materiais autoextinguíveis, segundo a norma ASTM D2863. É importante salientar que o LOI equivalente ao PMMA comercial enquadra-se em 17%,¹ caracterizando materiais combustíveis. No entanto, o aumento do LOI quando se compara os nanocompósitos de argila com e sem ferro, não são observadas diferenças muito significativas, segundo a norma ASTM D2863, pois consumiram um percentual de oxigênio muito próximo durante a queima.

Tabela 21. Dados obtidos no ensaio de MCC, para o PMMA e os nanocompósitos com diferentes cargas inorgânicas.

Amostra	LOI	HRC (J/g.K)	pHRR (W/g)	THR (kJ/g)
PMMA	17	304	301,9	24,6
PMMA-Non	27	266	265,9	23,3
PMMA-Rip	27	267	266,7	22,3
PMMA-Fe-Rip	28	248	241,9	23,8
PMMA-Lap	27	259	256,6	24,2
PMMA-G-Lap	28	243	233,9	23,6
PMMA-G	26	271	271,0	23,6
PMMA-Fe14%-Lap	28	251	247,7	23,4
PMMA-Fe9%-Lap	27	265	248,8	24,4
PMMA-Fe4%- Lap	28	247	242,8	23,1

4.13 Conclusões parciais

O método de síntese empregado permitiu a obtenção dos nanocompósitos, cujos espectros de FTIR, apresentaram bandas características do PMMA, e a ausência das principais vibrações de alkenos (C-H de carbono sp^2 em $3095-3010\text{ cm}^{-1}$ e C=C em $1660-1600\text{ cm}^{-1}$) indicam um alto grau de polimerização. A eficiência da polimerização também foi comprovada por Raman, e sua morfologia mostrada por MEV.

Os nanocompósitos PMMA-argila são mais estáveis do que o PMMA, tanto sob atmosfera de N_2 quando sob ar, porém, a magnitude da estabilização é mais importante sob ar do que sob N_2 . Em torno da temperatura *onset* verificamos um ligeiro aumento da estabilidade para a maioria das amostras, enquanto para temperaturas a partir do *midpoint* a variação é mais pronunciada em atmosfera de ar sintético.

A composição química da fase inorgânica parece modular o comportamento térmico do PMMA. Em linhas gerais, verificou-se que a adição de ferro à estrutura leva ao aumento da estabilidade térmica dos nanocompósitos, ao passo que o aumento da proporção de Fe^{3+} não parece resultar em um incremento proporcional de estabilidade. Aparentemente a presença do Fe^{3+} é mais relevante do que sua quantidade.

Em relação as diferentes formas em que encontramos o ferro na estrutura, verificou-se que adição de ferro gerou nanocompósitos com estabilidade mais significativa que quando este está presente naturalmente na estrutura; a maior estabilidade foi encontrada para os nanocompósitos que possuem a combinação de fases inorgânicas de óxido de ferro (goethita ou maghemita) com argila (laponita). Estabilidade semelhante foi encontrada para o nanocompósitos com menor quantidade de ferro, amostra PMMA- $Fe4\%$ -Lap. Enquanto na primeira situação temos o incremento de estabilidade devido ao sinergismo entre as fases, no caso da amostra com baixo teor de ferro ocorre uma melhor dispersão e consequentemente compatibilidade entre as fases, como indicado por MEV/MET o que interfere diretamente no deslocamento da temperatura de decomposição do polímero para valores maiores.

Os resultados de microcalorimetria de combustão ilustraram que as cargas inorgânicas empregadas atuaram reduzindo a inflamabilidade do PMMA, sendo a menor taxa de liberação de calor obtida para o nanocompósito polimérico contendo argila e goethita como carga inorgânica. Os resultados obtidos para o índice de oxigênio (LOI) ilustraram que os nanocompósitos de PMMA apresentaram propriedades antichama, quando comparado ao polímero comercial.

Em ambas as atmosferas, a estabilização ocorre por efeitos físicos da argila, atuando pelo mecanismo de barreira de difusão aos gases formados durante a decomposição do PMMA como também impedindo a circulação de calor e oxigênio até a matriz polimérica. Quanto aos efeitos de natureza química, verifica-se que as argilas ricas em Fe são mais eficientes por contribuírem com maior resíduo, que pode atuar como uma barreira extra sob altas temperaturas. Ainda, tanto a formação de carvão quanto o sequestro de radicais aparecem como importantes mecanismos de estabilização.

CAPÍTULO 5.

Estudos por XAS das argilas primitivas

5.1 Introdução ao capítulo 5

O ferro ocorre em minerais de argila nas formas férrica e ferrosa. Dependendo do seu estado de oxidação e das condições ambientais, pode participar de reações redox e influenciar na estabilidade de nanocompósitos poliméricos. Como observado até aqui, cada argila apresenta um efeito diferente sobre a decomposição do PMMA que, por sua vez, está relacionado a sua estrutura e aos íons ferro presentes. Com o objetivo de melhor compreender os resultados das análises térmicas previamente apresentadas discutiremos a ordem a curto alcance das fases inorgânicas de argila e óxido de ferro. Sendo assim, este capítulo estuda como a composição química das argilas poderá influenciar na estabilidade térmica do PMMA. Mais especificamente, estamos interessados em avaliar como a localização, estrutura ao redor dos íons Fe presente na argila, afeta a estabilidade térmica do PMMA. Neste capítulo serão apresentados os estudos *in situ* durante a decomposição térmica das fases inorgânicas parcialmente caracterizadas no Capítulo III. Inicialmente, serão apresentadas análises detalhadas do ambiente químico local das argilas a temperatura ambiente (RT).

5.2 Estudo da ordem local dos íons Fe nas argilas primitivas a temperatura ambiente

A descrição do ambiente químico dos íons Fe presente nas argilas primitivas a temperatura ambiente foi realizada usando a técnica de absorção de raios X. Para a compreensão de como o ferro está inserido na estrutura das argilas considerou-se a primeira e a segunda esfera de coordenação envolvendo este íon. Esta etapa é essencial para entender as transformações químicas que o ferro sofre quando submetido a um tratamento térmico na presença ou não de polímero.

A Figura 65 mostra os espectros EXAFS e as respectivas transformadas de Fourier das argilas primitivas G-Lap, M-Lap, Fe4%-Lap, Fe9%-Lap, Fe14%-Lap, Rip, Fe-Rip e Non. Os espectros das argilas modificadas com ferro são bem próximos do espectro da argila nontronita, porém distintos da argila ripidolita, G-Lap e M-Lap. Nas funções de distribuição radial o pico P1 (Figura 65 (b)) corresponde à primeira esfera de coordenação dos íons Fe, que é composta por átomos de oxigênio, sendo semelhante para amostras Fe-Rip e Fe-Lap, indicando que a inserção de ferro leva a predominância de uma mesma ordem local para o íon Fe^{3+} . Ou seja, o ajuste da equação de EXAFS para primeira esfera de coordenação utilizando apenas um tipo de

vizinho, o átomo de oxigênio se mostra eficiente. O pico P2 é referente ao segundo vizinho metálico (Si, Al, Mg, Fe, Li) octaédrico ou tetraédrico das camadas da argila ou provavelmente ferro entre as lamelas. A segunda esfera de coordenação coloca em evidência a diferença entre as argilas.

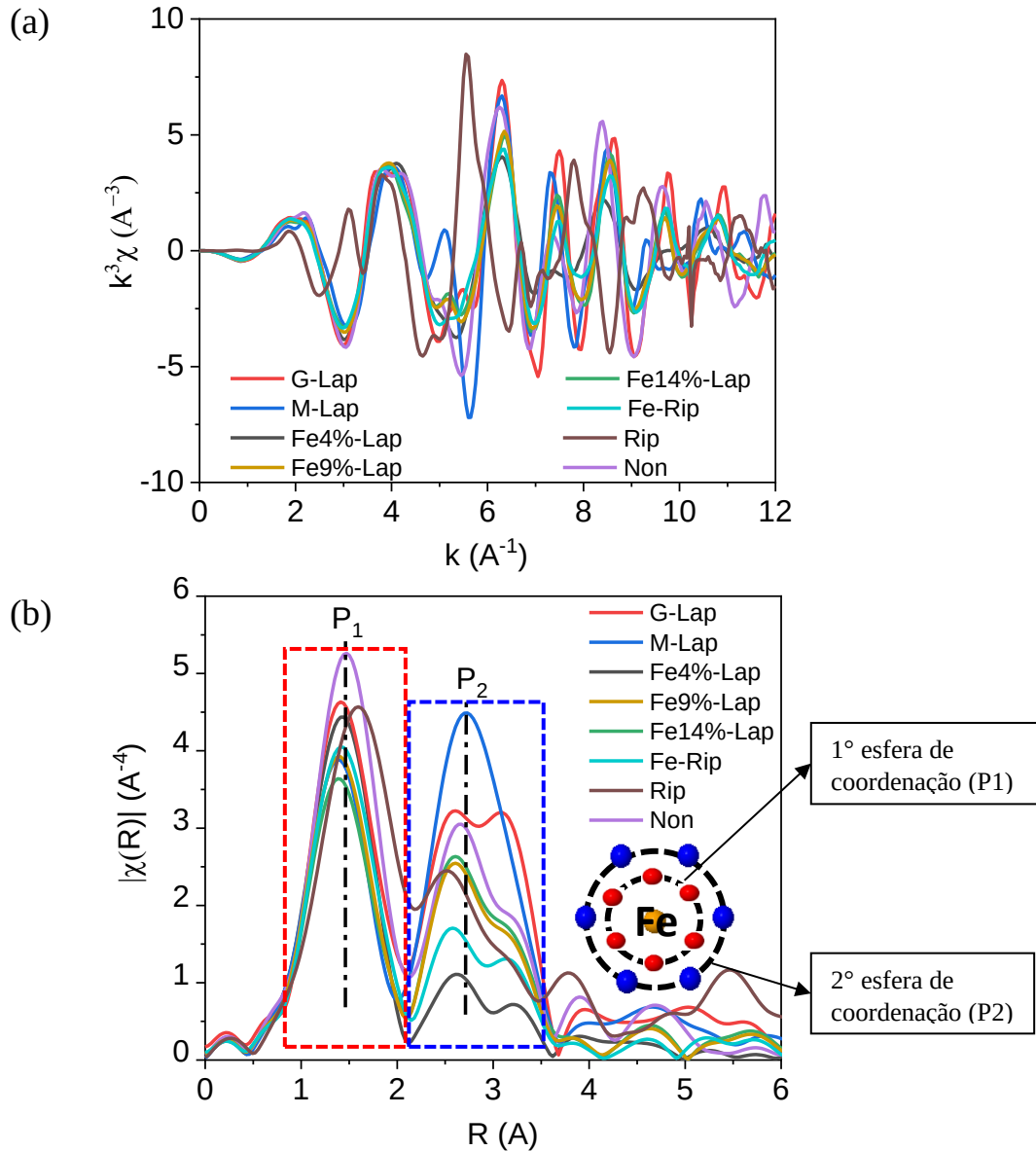


Figura 65. Espectros EXAFS (a) e as respectivas Transformadas de Fourier (b) das argilas primitivas.

A ordem local em torno dos átomos de Fe foi estudada por simulação utilizando o software Artemis^{233,295} que através de cálculos por mínimos quadrados da fórmula EXAFS, ajustado no espaço em k (espaço recíproco) ou no espaço R (espaço real), fornece os parâmetros estruturais como número de coordenação (N), distância de ligação (r), desordem estrutural (σ^2) e fator de confiabilidade (R_F). Simulações são inicialmente realizadas em compostos de referência nontronita, ripidolita, laponita, maghemita e goethita cuja estrutura cristalina é

conhecida. As simulações das transformadas de Fourier do composto modelo, cuja estrutura é conhecida, permitem determinar os parâmetros de amplitude S_0^2 e energia E_{not} associados a um tipo de átomo absorvedor no espaço k. O parâmetro E_{not} permite combinar a escala k das funções teóricas usadas para a simulação com a escala k da extração do sinal EXAFS. Uma vez determinados esses parâmetros, é possível fixá-los nas simulações de compostos com estruturas desconhecidas para obter os parâmetros estruturais mencionados. Sendo assim, efetuou-se o refinamento de estruturas para as argilas primitivas G-Lap, M-Lap, Fe4%-Lap, Fe9%-Lap, Fe14%-Lap, Rip, Fe-Rip, Non e foram obtidos os valores de amplitude $S_0^2 = 0,784$ e de $E_{\text{not}} = 4,38 \pm 3.60$ eV (Tabela 22). Em conjunto com a Tabela 22 as Figuras do apêndice A5 evidenciam um bom ajuste entre os dados experimentais e os refinados.

As argilas primitivas empregadas nesse estudo são silicatos lamelares com estrutura dioctaédrica (onde cada átomo de O, ou grupo OH, é rodeado por dois cátions) e grupo espacial C2 com estrutura tipo *cis* octaédrica vacante, como ilustrado na Figura 66. Em verde temos os sítios octaédricos que podem conter Al, Mg, Li, ou Fe dependendo da argila e em laranja são os sítios tetraédricos, geralmente, constituídos em sua maioria de átomos de Si. Os sítios V representam as vacâncias na camada octaédrica, a esfera circunda os 3 sítios octaédricos ao redor do átomo de Fe que constituem o centro de interesse desse estudo.

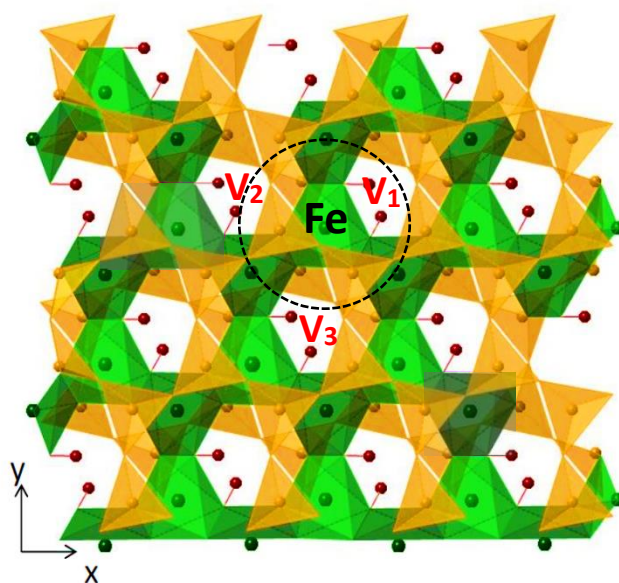


Figura 66. Estrutura das argilas primitivas modelada com ferro substituído na posição *cis* octaedro. A substituição do local *cis* pode ser distinguido pela posição relativa diferente dos grupos hidroxila (OH^-) mostrados com esferas vermelhas. O restante dos octaedros Al, Mg, Li estão mostrados em verde, enquanto os tetraedros de sílica são laranja.

De acordo com a Figura 66 e a composição química proposta para as argilas, o ferro presente na argila nontronita é Fe_xO_y , caracterizando o oxigênio como primeiro vizinho. A partir dessa informação em conjunto com os dados estruturais derivados do trabalho de Manceau *et al.*¹¹⁷ foram refinadas as posições dos átomos que compõem a primeira e a segunda esfera de coordenação da argila nontronita.

Os íons Fe^{3+} se localizam na camada octaédrica, que também pode ser composta por íons Mg^{2+} e Al^{3+} segundo a fórmula e composição química, entretanto através das simulações verificou-se apenas íons Fe e Si como segundo vizinho.

No modelo empregado para o ajuste foi proposto que o átomo absorvedor é hexacoordenado pelo oxigênio. Através do ajuste em P_1 encontrou-se a distância de ligação de 2Å. A segunda esfera de coordenação é composta pelos sítios octaédricos contendo Fe juntamente com átomos de silício localizados nos sítios tetraédricos, que se situam praticamente à mesma distância do átomo de Fe absorvedor, indicando que o pico P_2 , destacado na Figura 65 (b), contém as contribuições dos sítios tetraédricos além das contribuições dos sítios octaédricos. Os valores obtidos para as distâncias Fe-Fe e Fe-Si ($R = 3,08\text{\AA}$ e $3,25\text{\AA}$, respectivamente) estão de acordo com os resultados apresentados por Carvalho e colaboradores.³⁰

Considerando a geometria octaédrica, a distância média da ligação $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$ é de $2,02\text{\AA}$, enquanto na ligação $\text{Fe}^{2+}\text{-O}$ essa distância é de $2,12\text{\AA}$. Quando coordenado em geometria tetraédrica, a distância da ligação $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$ é de $1,89\text{\AA}$ e $\text{Fe}^{2+}\text{-O}$ de $2,00\text{\AA}$.²⁹⁶ A diferença do espectro de EXAFS e também a distribuição radial para a argila ripidolita é compatível com a presença majoritária de Fe^{2+} como átomo observador em geometria octaédrica. Interpretação de acordo com a posição do limiar das respectivas argilas no espectro de XANES (Figura 67).

O primeiro modelo empregado para o ajuste da ripidolita, chamado de modelo I, baseado na fórmula mínima da argila e no modelo proposto Rule *et al.*²⁹⁷, propõe que a primeira esfera de coordenação, tal como na nontronita, é constituída por átomos de oxigênio, entretanto, a segunda esfera (P_2) é composta por vizinhos Al^{3+} , que podem estar presentes tanto no sítio octaédrico como tetraédrico. Borggard *et al.*²⁹⁸ sugeriu, com base nos espectros Mossbauer, que íons Fe^{2+} entram nos octaedros da folha tipo brucita. Outros autores,²⁹⁹ verificaram que os íons Fe^{2+} se encontram em 3 posições cristalográficas diferentes, seguindo essa ordem de ocupação: $M(1) < M(2) < M(3)$, onde $M(1)$ e $M(2)$ representam os octaedros cis e trans respectivamente, enquanto $M(3)$ representa os octaedros na folha de brucita. O espectro EXAFS experimental,

bem como o ajuste do modelo I, são apresentados na Figura A5. 2 do apêndice e os parâmetros estruturais são apresentados na Tabela 22.

Entretanto, os resultados cristalográficos²⁹⁷ para a estrutura monoclinica da ripidolita mostram contribuições no sítios octaédricos vindo de átomos de magnésio que podem estar tanto na camada 2:1 como na folha interlamelar tipo brucita. Sendo assim, decidiu-se refinar a estrutura incluindo as contribuições dos sítios octaédricos de magnésio, no chamado modelo II, e também considerando que a composição química apresenta 2,69 átomos de Mg^{2+} . Em contraste com a nontronita, a diminuição em amplitude do pico P1 (Figura 65), está relacionada ao aumento do conteúdo de Al e Mg desta amostra.³⁰⁰ A Tabela 22, bem como a Figura A5. 2 do apêndice, mostram que a inclusão do magnésio como segundo vizinho mostra coerência e complementa a análise da estrutura ripidolita.

Tabela 22. Parâmetros estruturais determinados pelo ajuste dos espectros de EXAFS da borda K do Fe.

Amostras	Folha	Átomos	N	R (Å)	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	R _F (%)
Nontronita	Octaédrica	Fe-O	6	2,00	0,0076	0,0087
	Octaédrica	Fe-Fe	3	3,08	0,0085	
	Tetraédrica	Fe-Si	4	3,25	0,0048	
Ripidolita (Modelo I)	Octaédrico	Fe-O	6	2,12	0,0081	0,0111
	Octa./Tetra.	Fe-Al	4	3,03	0,0133	
	Octa./Tetra.	Fe-Al	3	3,09	0,0047	
	Octaédrico	Fe-Fe	3	3,65	0,0159	
Ripidolita (Modelo II)	Octaédrico	Fe-O	6	2,10	0,0081	0,0106
	Octaédrico	Fe-Mg	6	3,08	0,0069	
Fe-Ripidolita	Fe dímero	Fe-O	1	1,91	0,0015	0,0013
	Fe dímero	Fe-O	5	2,04	0,0096	
	Fe dímero	Fe-Fe	0,5	3,01	0,0015	
	Tetraédrica	Fe-Si	1,3	3,24	0,0010	
	Tetraédrica	Fe-Si	1,3	3,64	0,0051	

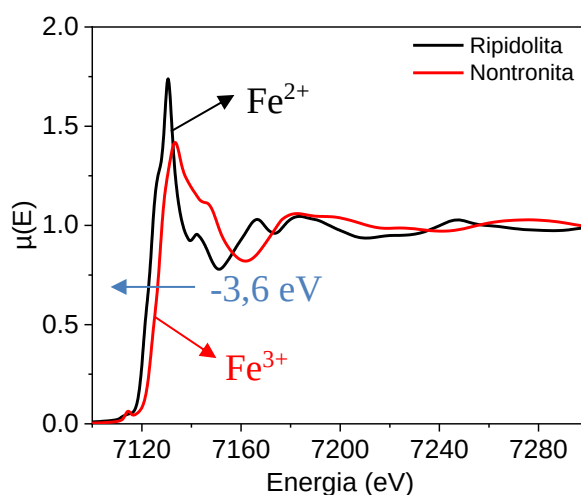


Figura 67. Espectros de XANES para os íons Fe^{2+} presente na argila ripidolita e Fe^{3+} presente na argila nontronita.

A Figura A5. 3 do apêndice mostra a curva de absorção EXAFS e as funções de distribuição radial experimentais e teóricas, medida na borda K do Fe a temperatura ambiente para a amostra ripidolita carregada com Fe^{3+} . Observa-se boa concordância entre as curvas experimentais e teóricas como fator R inferiores a 0,02 indicando bons ajustes²³⁰ (Tabela 22).

Os resultados das simulações para as argilas modificadas com ferro, Fe-Rip, Fe4%-Lap, Fe9%-Lap e Fe14%-Lap, cujas curvas de EXAFS são muito semelhantes, mostram a formação de dímeros de ferro ligados as lamelas, ancorados a átomos de silício. Os dados das amostras carregadas com a Fe-Laponita podem ser verificados na Tabela 23. A formação de dímeros em soluções aquosas de sais de ferro inorgânico também foi examinada por Flynn *et al.*³⁰¹, que estudaram hidrólise e precipitação de sais como FeCl_3 , FeSO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$. Quirk *et al.*³⁰² and De Bruyn *et al.*³⁰³ observaram que soluções hidrolisadas de cloreto de ferro(III) possuem como produto final de precipitação dímeros de akaganeita.

Segundo Flynn *et al.*³⁰¹, a hidrólise de soluções inorgânicas de Fe (III) consiste de várias etapas: (1) formação de espécies de baixo peso molecular; (2) formação de um polímero catiônico vermelho; (3) envelhecimento do polímero, com eventual conversão para fases de óxido de ferro; e (4) precipitação de fases de óxido de ferro advindos de precursores de baixo peso molecular. A Figura 68 mostra as reações, pH e possíveis fases de óxido formado durante o processo de hidrólise do sal FeCl_3 . Note que o pH durante a reação de troca iônica foi 6,3.

Baseado nos resultados relatados, nos refinamentos das estruturas da Fe-Rip e Fe-Lap e nos difratogramas de raios X apresentados na secção 3.5, que mostram os picos referentes a akaganeita ($\beta\text{-FeOOHCl}$) ($2\theta = 12,2^\circ$; $17,1^\circ$; $27,2^\circ$; $35,6^\circ$; $39,8^\circ$), na Figura 69 propõe-se a estrutura dos dímeros de ferro formados.

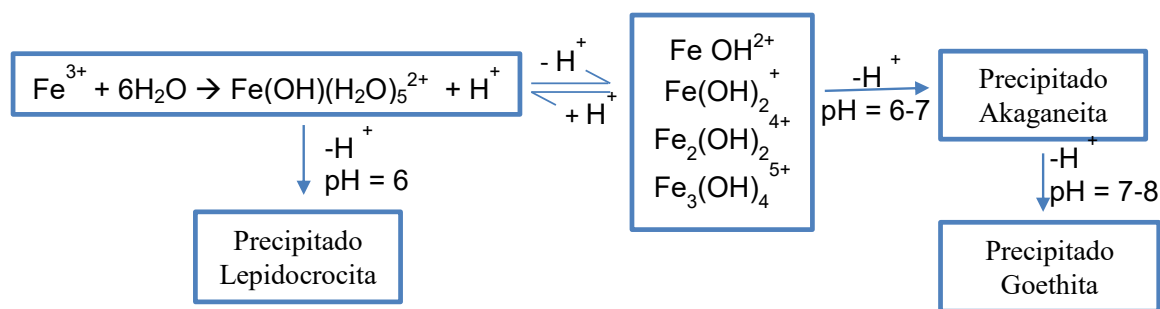


Figura 68. Processo de hidrólise em soluções inorgânicas de Fe(III).³⁰¹

Tabela 23. Parâmetros estruturais para as amostras de Fe-Laponita determinados pelo ajuste dos espectros de EXAFS na borda K do Fe.

Amostras	Folha	Átomos	N	R (Å)	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$	R _F (%)
Fe4%-Laponita	Fe dímero	Fe-OH-μ	2	1,92	0,0035	0,0009
	Fe dímero	Fe-H ₂ O	4	2,04	0,0075	
	Fe dímero	Fe-Fe	0,29	3,06	0,0090	
	Tetraédrica	Fe-Si	3,08	3,26	0,0099	
	Tetraédrica	Fe-Si	3,08	3,69	0,0258	
F9%-Laponita	Fe dímero	Fe-OH-μ	2	1,92	0,0028	0,0017
	Fe dímero	Fe-H ₂ O	4	2,07	0,0080	
	Fe dímero	Fe-Fe	0,76	3,00	0,0016	
	Tetraédrica	Fe-Si	2,09	3,26	0,0010	
	Tetraédrica	Fe-Si	2,09	3,66	0,0073	
F14%-Laponita	Fe dímero	Fe-OH-μ	2	1,92	0,0030	0,0018
	Fe dímero	Fe-H ₂ O	4	2,08	0,0082	
	Fe dímero	Fe-Fe	0,74	2,99	0,0011	
	Tetraédrica	Fe-Si	2,14	3,26	0,0007	
	Tetraédrica	Fe-Si	2,14	3,66	0,0060	

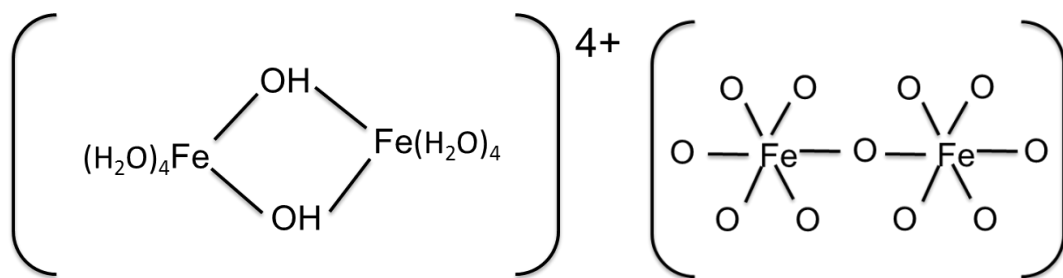


Figura 69. Provável estrutura dos dímeros formados pela reação de hidrólise do sal FeCl_3 .

A ordem local das fases goethita e magheita adicionadas a argila laponita também foi estudada a temperatura ambiente. A Figura A5. 7 e Figura A5. 8 do apêndice apresentam os espectros de EXAFS na borda do Fe das amostras M-Lap e G-Lap, respectivamente em conjunto com a função de distribuição radial do respectivo espectro. Para ambas as amostras se verifica boa concordância entre os dados teóricos e as medidas experimentais, e o refinamento dos dados levou à obtenção dos parâmetros estruturais apresentados na Tabela 24. Com as fases de ferro $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-FeOOH}$, as simulações são realizadas usando uma faixa de k entre 3,4 e 11,9; o fator de amplitude S_0^2 associado a 0,844 e E_{not} em 0,82 eV para G-Lap e 0,71 e 7,2 eV para M-Lap, a janela de extração usada é do tipo Kaiser-Bessel ($dk = 2$).

Tabela 24. Parâmetros estruturais para as amostras de M-Lap e G-Lap determinados pelo ajuste dos espectros de EXAFS da borda K do Fe.

Amostras	Átomos	N	R (Å)	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$	$R_F(\%)$
M-Laponita	Fe-O	5,35	1,93	0,0098	0,00511
	Fe-Fe	8	3,02	0,0121	
	Fe-Fe	4	3,45	0,0115	
G-Laponita	Fe-O	3	1,96	0,0037	0,0157
	Fe-O	3	2,11	0,0062	
	Fe-Fe	2	3,02	0,0032	
	Fe-Fe	2	3,19	0,0145	
	Fe-Fe	4	3,43	0,0108	

Os resultados apresentados na Tabela 24 mostram que existem 5,35 O distantes em 1,93 Å para amostra M-Lap, 8 Fe a uma distância de 3,02 Å e 4 a uma distância de 3,45 Å. Para

amostra G-Lap ocorre a distância média de 1,97 para 3O no plano xy, enquanto a distância dos oxigênios que sofrem o alongamento em z é de 2,11 Å. Na amostra com goethita foram usados 2, 2 e 4 ferros para o ajuste do segundo pico da Transformada de Fourier. Resultado semelhante foi demonstrando por Manceau *et al.*³⁰⁴ (Figura 70). Para ambas as amostras, as distâncias de coordenação ficaram próximas de dados cristalográficos e consistentes com outros estudos por EXAFS das fases de ferro correspondentes.^{305,306} Fator de Debye-Waller tende a aumentar em camadas mais externas, como também para nano-fases.³⁰⁶ Uma evidência da ocorrência de nanopartículas de ferro estão nos dados EXAFS, que mostram diferenças nas amplitudes das oscilações entre fases em escala micro e nano, enquanto os dados XANES são mais coincidentes. Isso se deve a diferenças intrínsecas entre as duas técnicas, XANES sendo muito sensível a geometria atômica local.

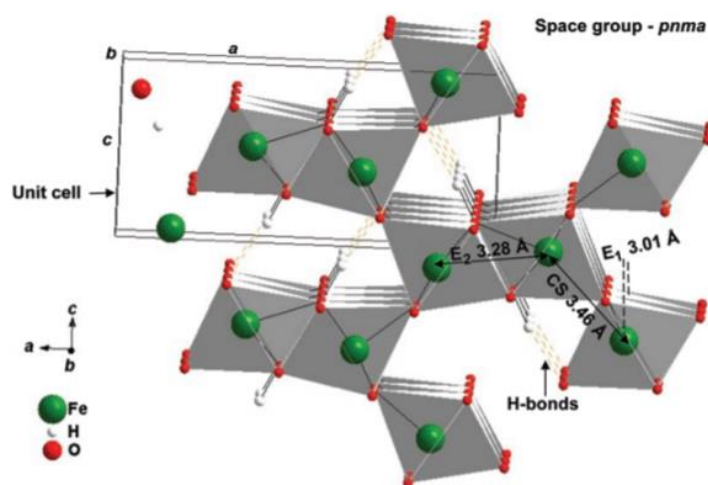


Figura 70. A estrutura da goethita mostrando as três distâncias de Fe-Fe, duas de compartilhamento de borda (E_1 e E_2) e um canto compartilhado (CS).³⁰⁷

5.3 Evolução térmica da ordem local dos íons Fe na argila Fe-Ripidolita e nontronita

O comportamento da estrutura local dos íons Fe^{3+} , presentes nas argilas primitivas, foi acompanhado em função da temperatura em atmosfera de N_2 e ar sintético. As amostras foram aquecidas à taxa de $10^\circ C/min$ desde a temperatura ambiente até $550^\circ C$. Durante o aquecimento das amostras os espectros de absorção de raios X foram coletados com resolução temporal de 2Hz sendo 1 espectro a cada 0,25s. Os espectros de XAS apresentados correspondem à média de um conjunto de espectros.

Dados experimentais de monitoramento de XAS para os íons Fe presentes nas argilas, em função da temperatura em atmosfera inerte são apresentados na Figura 71. Os gráficos sob atmosfera de ar sintético estão presentes na Figura A5. 9 do apêndice. Como perceptível na seção anterior entre a comparação da argila nontronita e ripidolita, a técnica de XAS permite a distinção entre os estados de oxidação do ferro presente na estrutura da argila, pois, a posição da borda de absorção é sensível ao estado de oxidação do metal. Mesmo se há outros fatores que podem influenciar na posição da borda de absorção, ela se desloca para baixas energias quando o grau de oxidação do metal diminui.³¹ Sendo assim, uma eventual redução dos íons Fe^{3+} causaria o deslocamento da borda de absorção para menor energia, caracterizando a presença de Fe^{2+} , por exemplo. Não foi observada qualquer mudança significativa na borda de absorção, indicando que o estado de oxidação do Fe^{3+} se mantém inalterado durante o aquecimento nas amostras de argila analisadas em ambas as atmosferas.

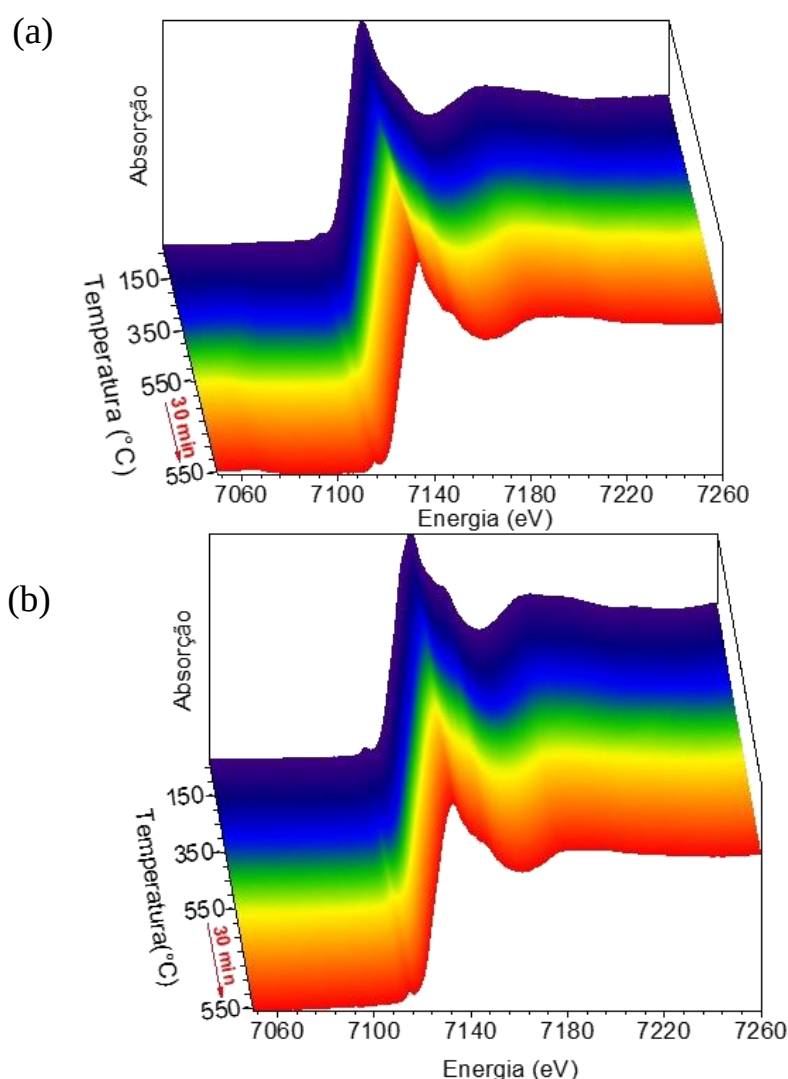


Figura 71. Evolução da borda de absorção de raios X durante o tratamento térmico das argilas (a) Fe-Ripidolita e (b) Nontronita em atmosfera de N_2 .

A Figura 72 apresenta a borda de absorção dos íons Fe^{3+} na argila Fe-Ripidolita e Nontronita (a e b) e as oscilações EXAFS no espaço de k (c e d), e finalmente, as funções de distribuição radial (d e e).

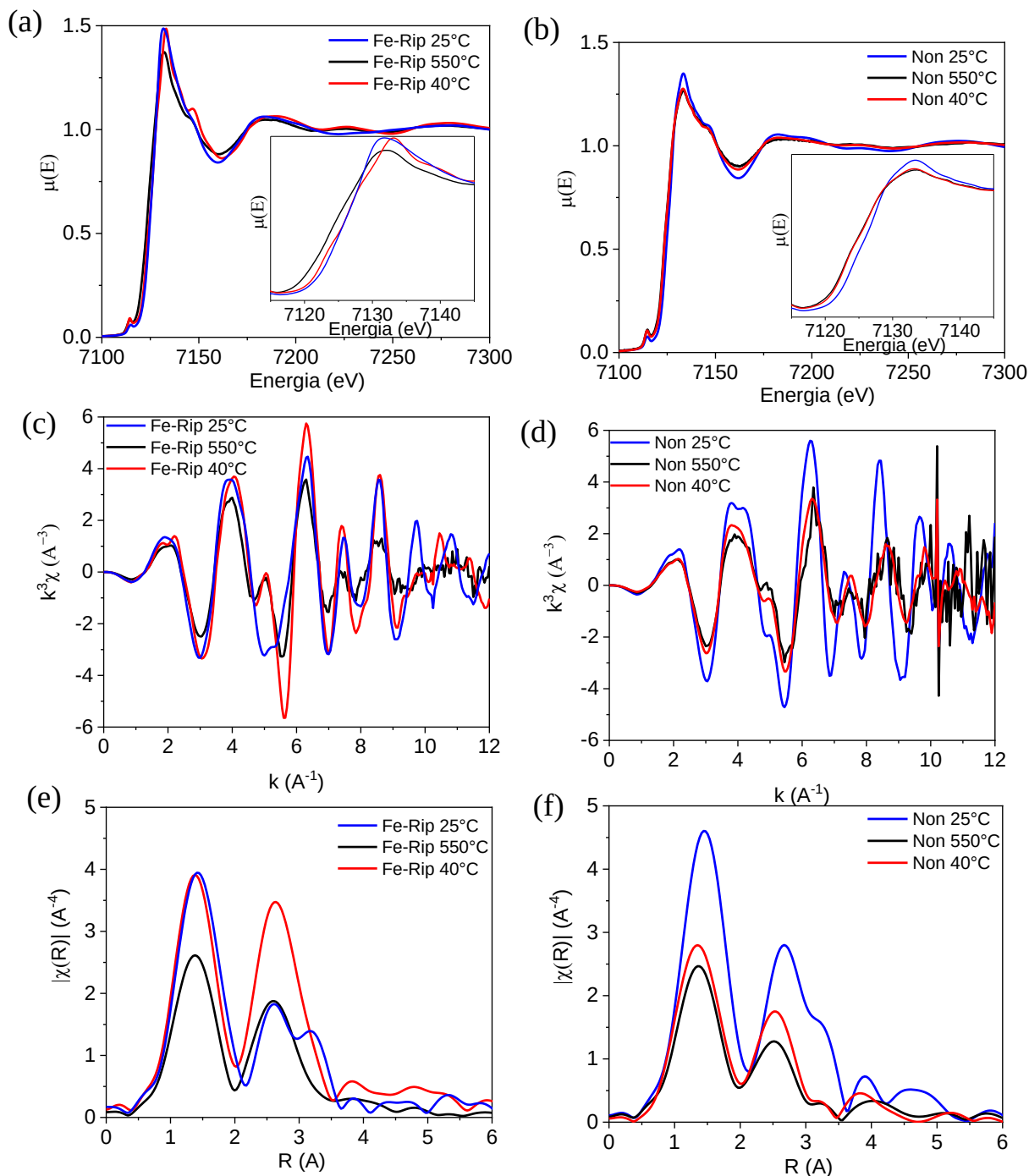


Figura 72. Espectros de absorção de raios X das argilas Fe-Rip e Nontronita a 25°C, 550°C e resíduo obtido após o tratamento térmico e resfriamento: (a e b) parte XANES (c e d) parte EXAFS e (e e f) TF do espectro EXAFS.

Na Figura 72 (a) e (b) são observadas pequenas mudanças na forma do espectro para a amostra Fe-Rip, em concordância com o difratograma de raios X apresentado na seção 3. Para a nontronita ocorre apenas uma ligeira redução no máximo do coeficiente de absorção à 550 °C, que é causada pelo aumento da desordem estrutural que se mantém após o resfriamento. Em ambas as amostras é observado um deslocamento na borda de absorção em torno de -1,2 eV em 550°C que retorna após o resfriamento do resíduo para amostra Fe-Rip e se mantém para a amostra nontronita.

Tanto nas oscilações EXAFS (Figura 72 (c) e (d)) quanto nas TF (Figura 72 (e) e (f)) verifica-se que a amplitude das oscilações é amortecida na temperatura de 550°C, o que pode ser atribuído ao aumento da desordem estrutural causado pelo aumento da vibração dos átomos. Esta desordem é representada pelo fator de Debye-Waller, que incorpora tanto fatores dinâmicos como o acima citado, quanto fatores estáticos como as descontinuidades estruturais. Na amostra Fe-Rip esse amortecimento é revertido em 40 °C, enquanto para nontronita ele é mantido. Conforme se pode verificar a forma dos espectros de EXFAS para amostra Fe-Rip se modifica entre o início e final do processo de aquecimento, indicando que o ambiente químico do íons Fe^{3+} sofre alguma transformação, que é ligeiramente diferente da espécie inicial. Para a nontronita essa diferença é menos pronunciada indicando que o aquecimento não acarreta mudanças de fase cristalográfica da argila. Carvalho *et al.*³⁰ realizaram tratamento térmico para a argila nontronita até 450 °C e verificaram que a defasagem entre o espectro a temperatura ambiente e o espectro a 450 °C está relacionado a redução da distância média Fe-O. Os espectros de absorção de raios X coletados por eles também não mostraram mudanças no estado de oxidação dos íons Fe. Os autores concluíram que os íons Fe em argilas naturais não são reduzidos em função do tratamento térmico, em consonância com os resultados aqui descritos.

A maior dúvida em relação ao DRX seria a presença da fase magnetita e consequente presença de Fe^{2+} na amostra Fe-Rip. Devido à sua estrutura semelhante à da maghemita é difícil distinguir utilizando apenas dados de difração de raios X. Além disso, seus espectros EXAFS são muito semelhantes, embora XANES possa distinguir entre as duas fases sem qualquer dúvida com a posição da borda do Fe. A posição da borda que contém Fe_3O_4 , Fe (III) e Fe (II), é diferente da maghemita e hematita que contém apenas Fe (III). Com isso, as análises de difração de raios X combinadas com EXAFS mostraram que as possíveis fases presentes ao final do tratamento são baseadas nos óxidos de ferro maghemita e hematita. Ressaltando que se trata de um sistema complexo onde essas fases podem estar interligadas a estrutura da argila em diferentes formas e proporções.

5.4 Evolução térmica da ordem local dos íons Fe nas argilas Fe4%-Lap, Fe9%-Laponita, Fe14%-Laponita

A Figura 73 apresenta a evolução da borda k do Fe para as amostras de laponita carregadas com Fe^{3+} . Os espectros indicam que assim como nas argilas anteriores, as Fe-Laponitas não sofrem redução do íons Fe em ambas as atmosferas. As Figuras correspondentes as amostras em atmosfera de ar sintético se encontram no apêndice Figura A5. 9.

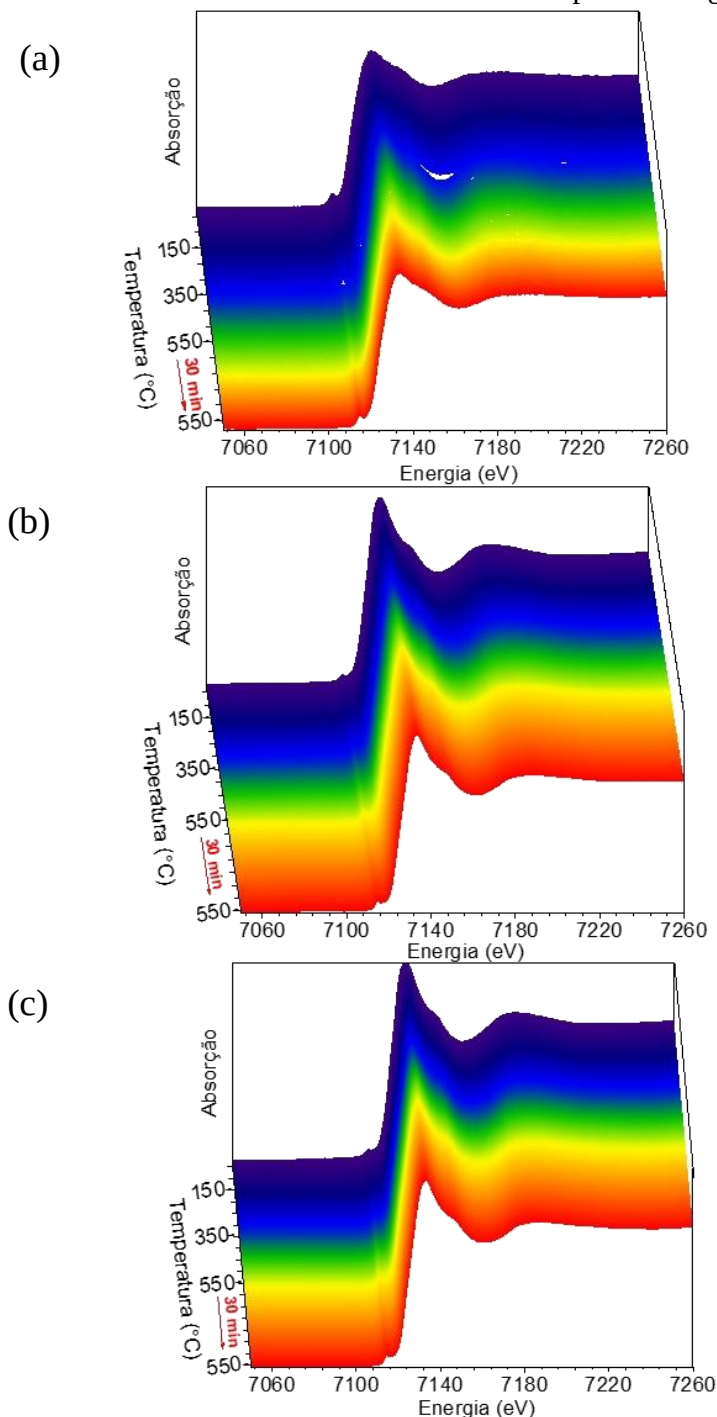


Figura 73. Evolução da borda de absorção de raios X durante o tratamento térmico das argilas (a) Fe4%-Laponita e (b) Fe9%-Lap, (c) Fe14%-Lap em atmosfera de N_2 .

A Figura 74 (a, b, c) apresenta a borda de absorção dos íons Fe presentes nas Fe-Laponitas a 25 °C, 550 °C e 40 °C. A Figura 74 (d, e, f) detalha a parte de EXAFS dos espectros de absorção no espaço k.

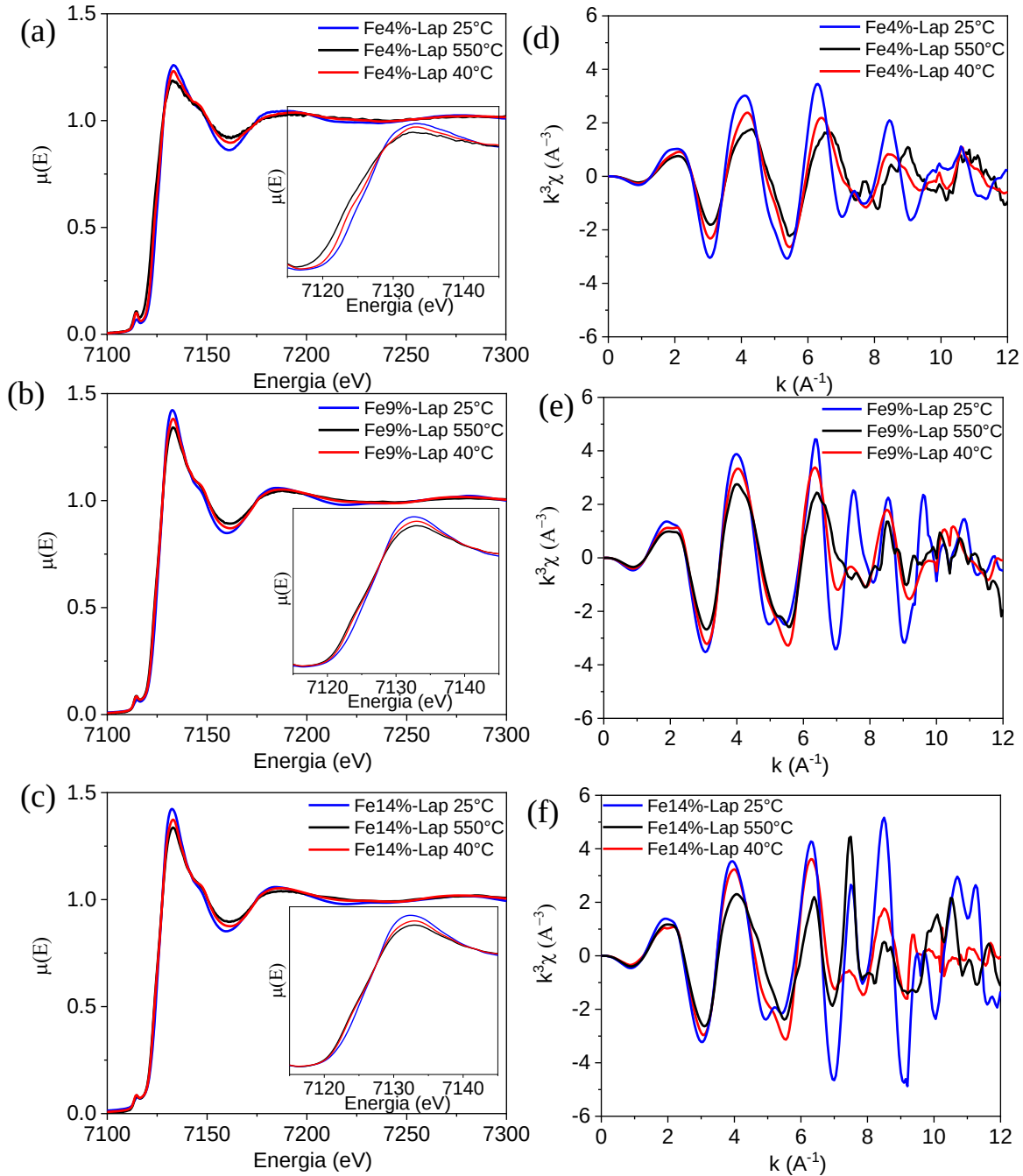


Figura 74. Espectros de absorção de raios X das argilas Fe4%-Lap, Fe9% e Fe14%-Lap a 25°C, 550°C e resíduo obtido após o tratamento térmico e resfriamento: (a, b, c) parte XANES (d, e, f) parte EXAFS.

O deslocamento na borda de absorção observado nas amostras derivadas da argila laponita é ainda menor que para as argilas anteriores, correspondendo ao valor de -0,8 eV para Fe9%-Lap e -0,6 eV para Fe14%-Lap na amostra a 550 °C, após o resfriamento como observado para argila Fe-ripidolita a borda tende a retornar para posição original, porém aqui o retorno é

menos pronunciado, atingindo o valor de -0,6 eV e -0,4 eV ao final para amostras Fe9%-Lap e Fe14%-Lap, respectivamente. Para amostra Fe4%-Lap o valor de deslocamento fica em torno de -0,8 eV.

Assim como na argila Fe-Ripidolita, os espectros de EXAFS da Fe9%-Lap e Fe14%-Lap sofrem deslocamento, modificação da amplitude e forma, indicando que o ambiente químico ao redor dos átomos de Fe é alterado ao longo do aquecimento. Na amostra Fe4%-Lap a mudança na forma do espectro é menos evidente, apesar de haver algum deslocamento que também está relacionado a desordem estrutural promovida pelo aumento de temperatura.

5.6 Evolução térmica da ordem local dos íons Fe nos óxidos de ferro goethita, maghemita e nas amostras M-Lap, G-Lap

A fim de verificar uma possível redução dos íons Fe^{3+} presentes nas fases de ferro maghemita e goethita durante o aquecimento, foram feitas medidas na borda de absorção do Fe em atmosfera de ar sintético (Figura A5. 10 do apêndice) e nitrogênio (Figura 75). Os espectros indicam que não ocorre deslocamento da borda de absorção para ambos os óxidos de ferro, apenas uma modificação na forma do espectro para amostra goethita em ambas as atmosferas.

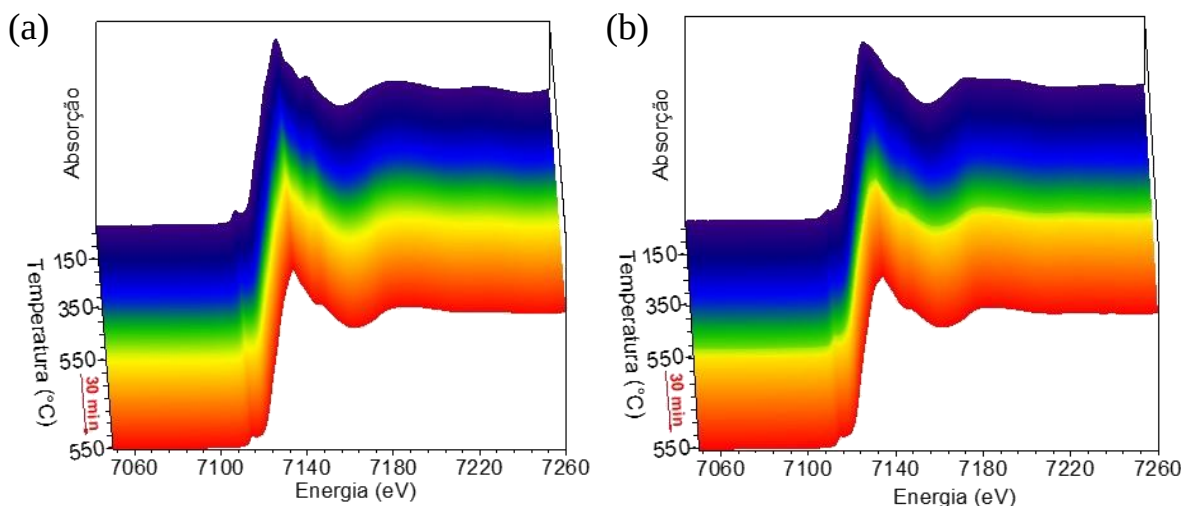


Figura 75. Evolução da borda de absorção de raios X durante o tratamento térmico dos óxidos de ferro (a) Maghemita e (b) Goethita.

É perceptível a diferença na inclinação do pico principal em XANES na Figura 76 (a) em comparação com a Figura 76 (b), uma vez que a proporção de ferro é maior para Maghemita; um maior conteúdo de Fe^{3+} leva a inclinação do pico principal para maior energia.³⁰⁸ Inclinação semelhante é vista para amostra de goethita em 550°C.

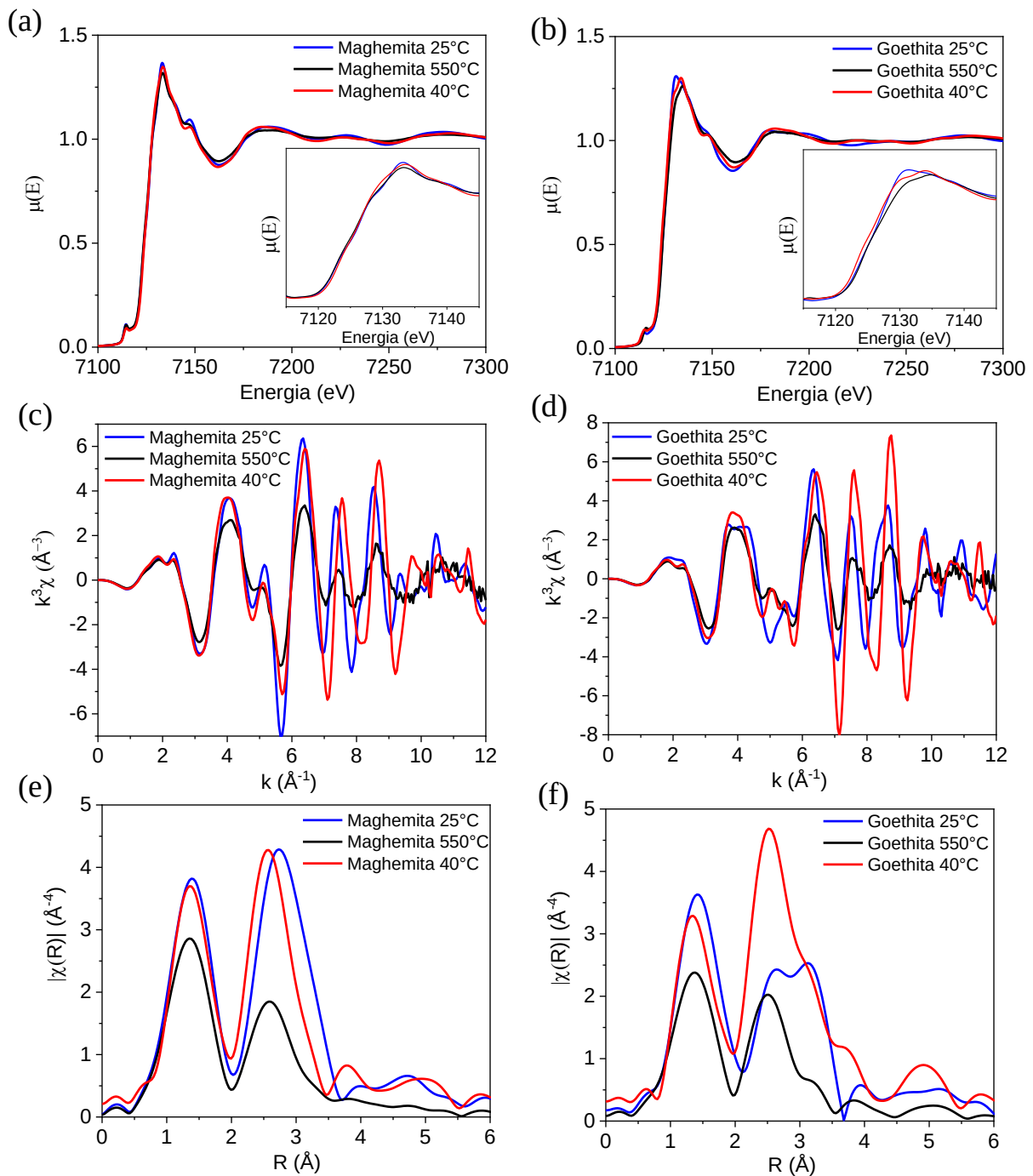


Figura 76. Espectros de absorção de raios X dos óxidos de ferro a 25°C, 550°C e resíduo obtido após o tratamento térmico e resfriamento: (a e b) parte XANES (c e d) parte EXAFS e (e e f) TF do espectro EXAFS.

Não ocorre qualquer deslocamento na borda de absorção para amostra maghemita, enquanto para goethita há um ligeiro deslocamento de -0,6 eV para o espectro após o resfriamento (40°C). A amplitude das oscilações de EXAFS, bem como a intensidade dos picos TF são amortizadas em 550 °C para ambas as amostras.

A comparação dos espectros de XANES e EXAFS para maghemita durante o aquecimento não mostra mudanças significativas, indicando a manutenção do ambiente químico e não alteração da fase do óxido de ferro. A ligeira defasagem entre o espectro a temperatura ambiente e após o aquecimento deve estar relacionado a variação da distância média Fe-O como observado para amostra nontronita ou mesmo uma alteração no tamanho dos cristalitos. A modificação do espectro da TF de EXAFS para amostra goethita é consistente com transformações da fase de óxido de ferro.

Para verificar as possíveis transformações ocorridas na goethita durante o aquecimento foi feita análise dos dados experimentais por PCA e os resultados são apresentados na Figura 75. A análise das evoluções das trajetórias de scores (Figura 77 (a)) apresenta a existência de 3 componentes, enquanto o “score plot” (Figura 77 (b)), os valores de variância em (c) e o “Scree plot” (Figura 77 (d)) mostram que existem 2 componentes principais para explicar a variância deste conjunto de dados experimentais.

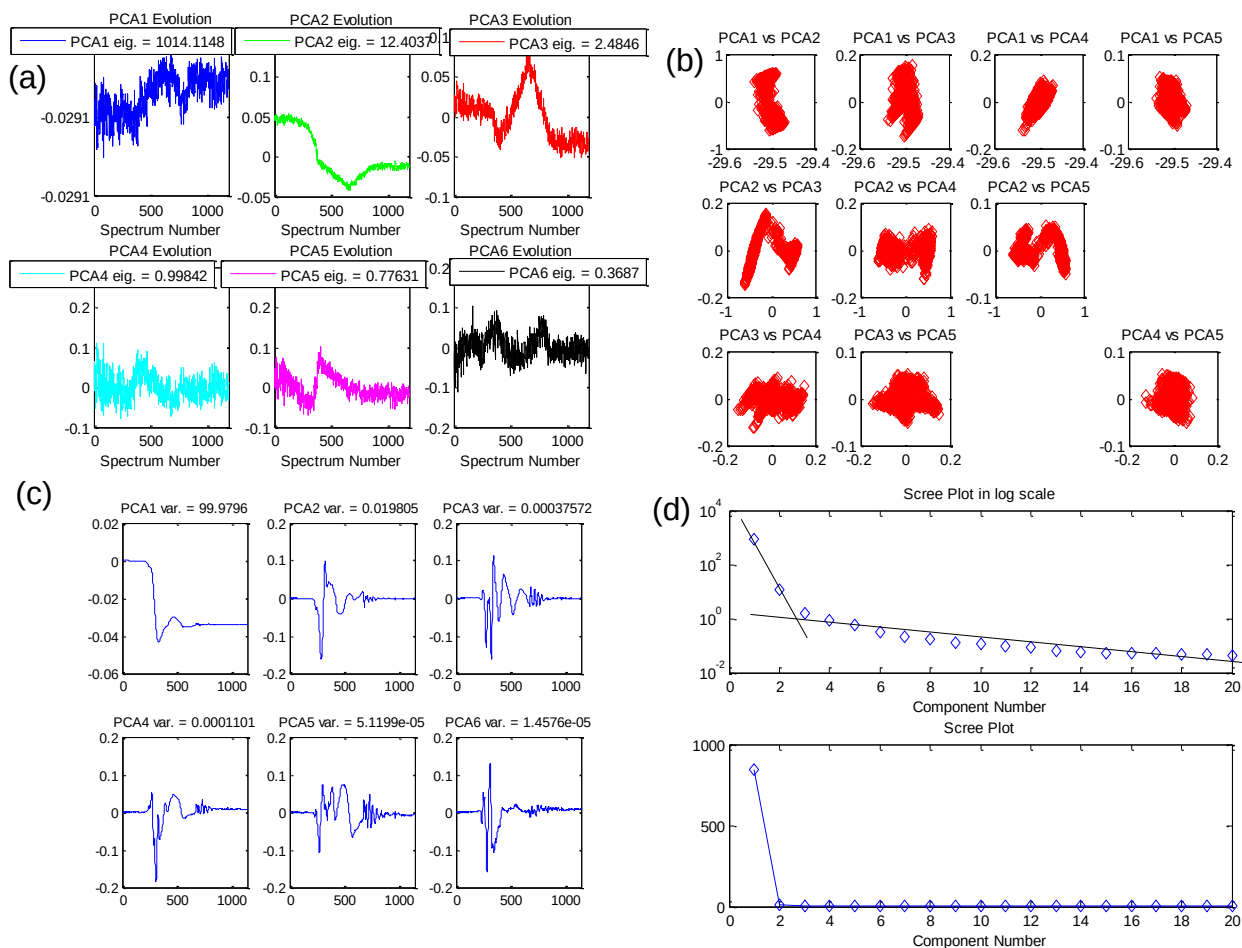


Figura 77. Resultados de PCA para decomposição da goethita em atmosfera de N₂. (a) trajetória de scores, (b) projeções de scores, (c) loadings e (d) scree plot

A análise MCR-ALS foi realizada com 2 componentes considerando as condições descritas na introdução. Uma espécie cujo espectro é mostrado em preto (goethita) na Figura 78 (a) se transformará principalmente na espécie associada ao espectro vermelho em torno de 308 °C. Essa transição é acompanhada de uma leve variação de energia do limiar da borda de absorção, como ilustrado na Figura 78 (b). A especiação da fase de ferro formada durante o aquecimento foi determinada por combinação linear usando espectro de referência da hematita, como apresentado na Figura 78 (c) e (d). Os resultados aqui concordam com os apresentados por difração de raios X.

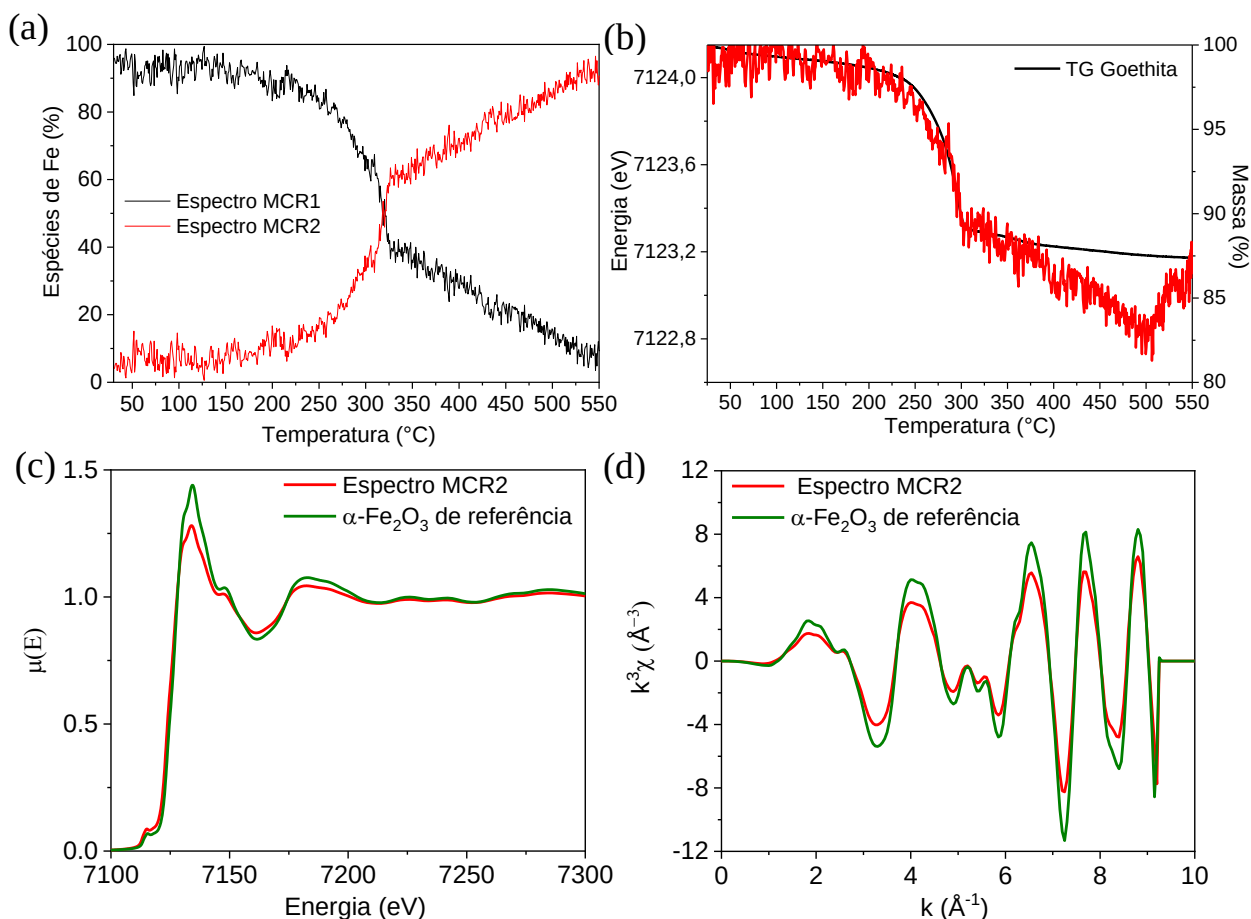


Figura 78. Perfil de concentração obtido por MCR-ALS (a), Variação de energia da borda K de Fe, determinado pela absorbância normalizada com valor de coeficiente de 0,5, com a curva termogravimétrica da goethita (b), espectro de XANES (c) e EXAFS (d) experimental e hematita de referência.

Os resultados observados por XAS são confirmados pelo difratograma de raios X coletado *ex situ* após o tratamento térmico (Figura 79). A amostra goethita em 550 °C apresenta os picos característicos do diluidor BN e da fase hematita.

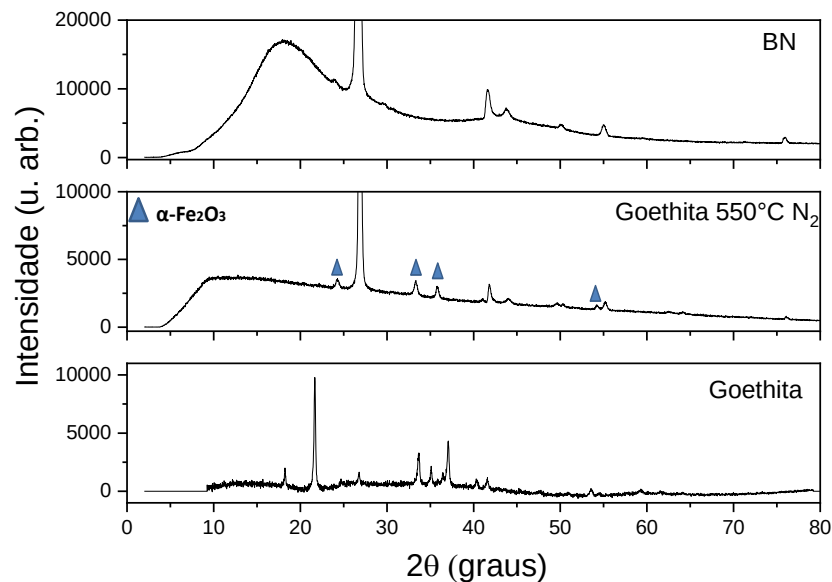
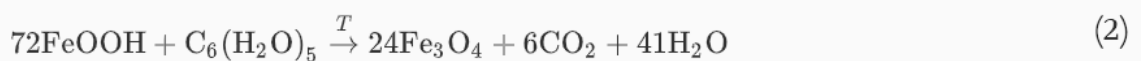


Figura 79. DRX da amostra goethita coletado *ex situ* após o tratamento térmico sob atmosfera de N₂.

Ponomar e colaboradores³⁰⁹ estudaram as transformações de fase em amostras de goethita. As transformações minerais e químicas da goethita incluem duas reações principais: desidroxilação (Eq. (1)) e redução (Eq. (2)). A decomposição da goethita (ou seja, desidroxilação) geralmente leva à formação de hematita.³¹⁰ As temperaturas de conversão caem em uma ampla faixa de 155 °C a 610 °C e dependem das condições ambientais, cristalinidade e substituição de Al. A transformação da goethita em hematita ficou entre 270-310 °C para as amostras analisadas. Jang *et al.*³¹¹ estudaram as transformações químicas e minerais do minério de goethita (região de Pilbara, Austrália) por desidroxilação e por redução em uma mistura de gases CO e CO₂. Os autores concluíram que uma boa temperatura para conversão da goethita em magnetita variou de 650 °C a 700 °C para esse tipo de minério.



A Figura 80 apresenta a evolução da borda K do Fe para os óxidos de ferro na presença da argila laponita. Verifica-se que a forma do espectro a 550°C é diferente do espectro inicial para amostra G-Lap, sendo que essa diferença não é significativa o bastante para levar a redução dos íons Fe³⁺.

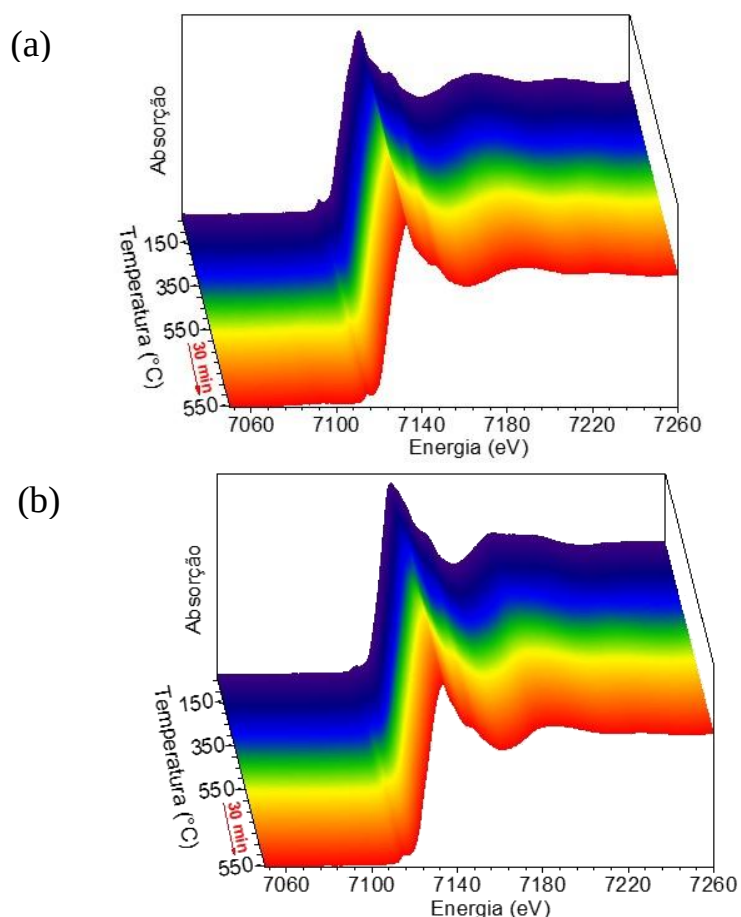


Figura 80. Evolução da borda de absorção de raios X durante o tratamento térmico das amostras (a) M-Lap e (b) G-Lap.

A presença da argila não altera a degradação da maghemita, os resultados para M-Lap são idênticos aos observados anteriormente em concordância com o DRX apresentado no capítulo 3. Portanto, os resultados confirmam as simulações feitas pelo Artemis; as nanopartículas de óxido são incorporadas na argila sem qualquer interação, diferentemente das amostras com dímeros de ferro. Na amostra G-lap ocorre mudança de fase do óxido de ferro para hematita como reportado para goethita sem adição de argila (Figura 81). O deslocamento da borda de absorção é semelhante as argilas Fe-Laponitas, ocorre o deslocamento de -1,1 eV em 550°C e há uma tendência de retorno da borda após o resfriamento.

Na Figura 81 (b) observa-se que a transformação de fase é mais lenta na presença da laponita. A estrutura lamelar da argila tende a estabilizar os íons Fe até altas temperaturas e consequentemente retarda a conversão para α -Fe₂O₃. Corrias *et al.*³⁰⁶ estudou nanocompósitos de Fe₂O₃-SiO₂ e observou que as nanopartículas de óxido ficaram embebidas nos poros da matriz de sílica sem qualquer interação e isso levou a estabilização da fase γ -Fe₂O₃ em altas temperaturas.

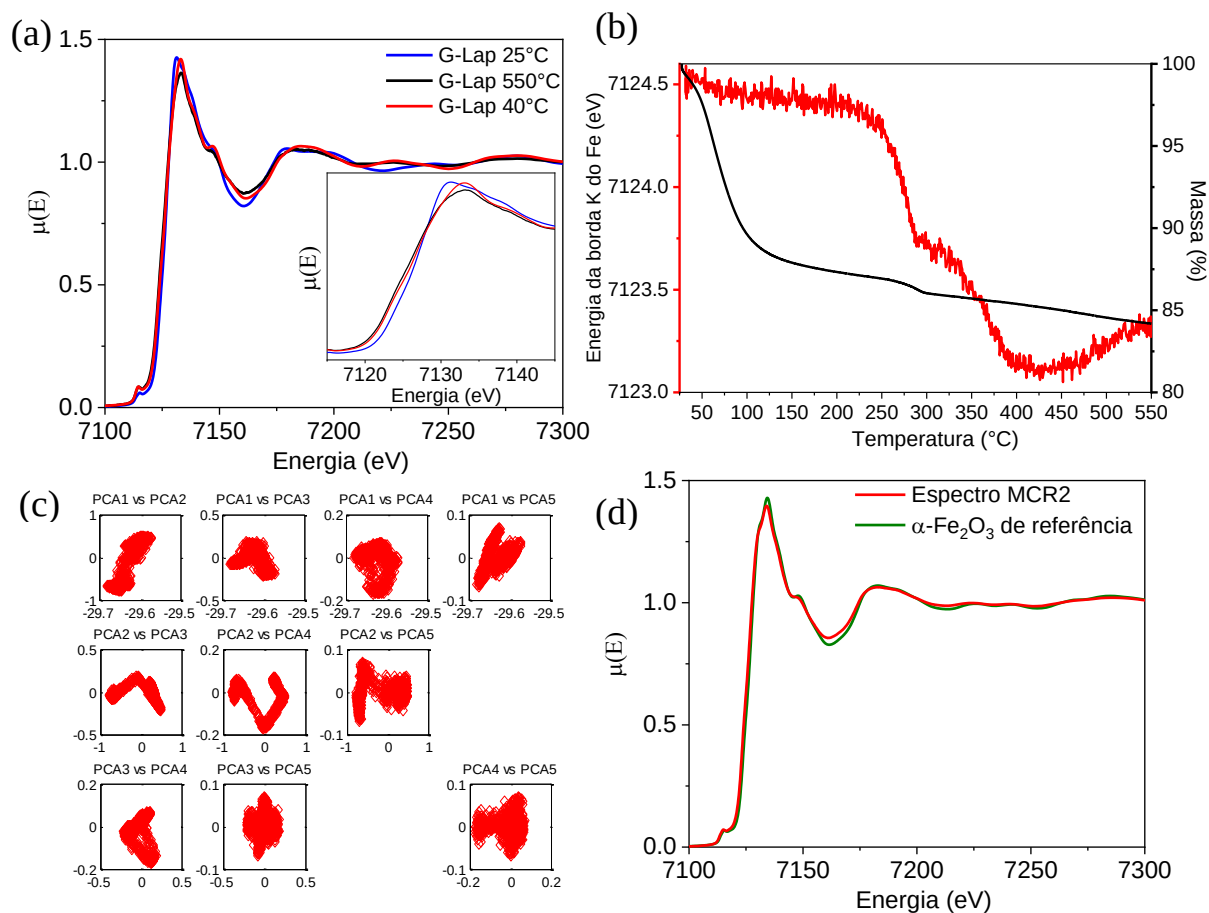


Figura 81. Espectros de absorção de raios X dos óxidos de ferro a 25°C, 550°C e resíduo obtido após o tratamento térmico e resfriamento (a), variação de energia da borda K de Fe, determinado pela absorbância normalizada com valor de coeficiente de 0,5, com a curva termogravimétrica da G-Lap (b), projeções de scores (c) espectro de XANES experimental e hematita de referência (d).

CAPÍTULO 6.

Estudo por XAS/Raman/MS acoplado *in situ* durante a decomposição térmica dos nanocompósitos PMMA-argilas

6.1 Introdução ao capítulo 6

Conforme apresentado no capítulo 1, alguns autores tentaram verificar se os íons Fe podem contribuir na estabilização térmica dos polímeros e mostraram que existe uma correlação entre a presença dos íons Fe e o aumento da estabilidade.^{30,31} De fato, o estudo desenvolvido nessa tese também indicou, no capítulo 3, que a estabilidade térmica está relacionada com a presença de íons Fe nas argilas; verificou-se que as fases inorgânicas contendo íons Fe^{3+} resultaram em nanocompósitos mais estáveis. Os resultados desse capítulo complementarão as evidências do capítulo 3 e 5 mostrando que durante a degradação do PMMA a reação química envolvida não é de carboredução, conforme o diagrama de Ellingham.³¹²

Visando compreender como a composição química das argilas influencia a estabilidade térmica do PMMA foram realizadas medidas de XAS *in situ* acoplado a espectroscopia Raman e espectrometria de Massas durante a decomposição dos nanocompósitos polímero-Fe-argila sob atmosfera de N_2 . Foram analisados apenas os nanocompósitos com maior porcentagem de argila, devido ao limite de detecção da técnica de absorção de raios X no modo transmissão. O foco principal deste capítulo foi determinar a influência dos íons Fe, localizados na estrutura da argila, durante a decomposição do PMMA. Verificar se os íons Fe interagem com PMMA durante sua degradação através do mecanismo de *radical trapping* que leva o ferro ao estado oxidação menor. Para este efeito, diferentes argilas individualmente ricas em íons ferro foram utilizadas: Ripidolita, Fe-Ripidolita, nontronita e Fe-Laponita. Como no capítulo 5, um comparativo e análise da estrutura local dos íons ferro serão realizadas. Será estabelecido que cada argila apresenta efeito diferente sobre decomposição do PMMA em relação as diferentes localidades, formas e proporções de íons ferro que, por sua vez, depende da atmosfera estudada.

6.2 Nanocompósitos PMMA-Ripidolita e PMMA-Fe-Ripidolita

A inspeção visual da Figura 82 deixa evidente que ocorrem mudanças na forma da borda de absorção dos íons Fe durante a degradação do nanocompósito PMMA-Fe-Rip. Durante a rampa de aquecimento da temperatura ambiente até 550 °C o deslocamento da borda de absorção para baixas energias e a diminuição significativa da intensidade da linha branca é consistente com a redução de ferro trivalente da estrutura. Observa-se que a 250 °C ocorre o início do deslocamento do espectro, que passa de um valor de 7124 eV para 7122 eV (final da parte azul do gráfico) indicando uma transição repentina em torno dessa temperatura durante o aquecimento do nanocompósito PMMA-Fe-Rip.

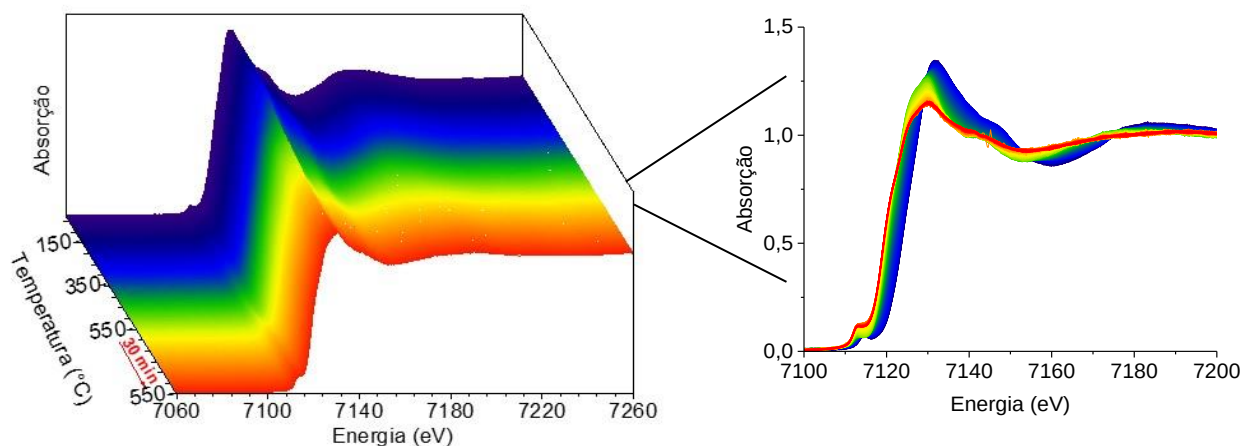


Figura 82. Evolução da borda de absorção de raios X registrada in situ durante o tratamento térmico do nanocompósito PMMA-Fe-Rip sob atmosfera de N_2 .

A Figura 83 (a) mostra os espectros de XANES na borda de absorção dos íons Fe^{3+} a 25°C, 250 °C, 550°C e 40 °C. A borda de absorção a 250 °C é ligeiramente menos intensa que a da amostra a temperatura ambiente, e essa redução de intensidade é causada pela desordem estrutural induzida pelo aquecimento, em conjunto com o início do deslocamento da borda de absorção. A partir dessa temperatura a redução se intensifica, observando-se que o ombro a 7183 eV vai diminuindo. O deslocamento atingido pela borda de absorção após o resfriamento foi de -4,2 eV. Após o resfriamento, a borda de absorção não retorna à posição inicial, evidenciando assim a manutenção do menor estado de oxidação dos íons ferro.

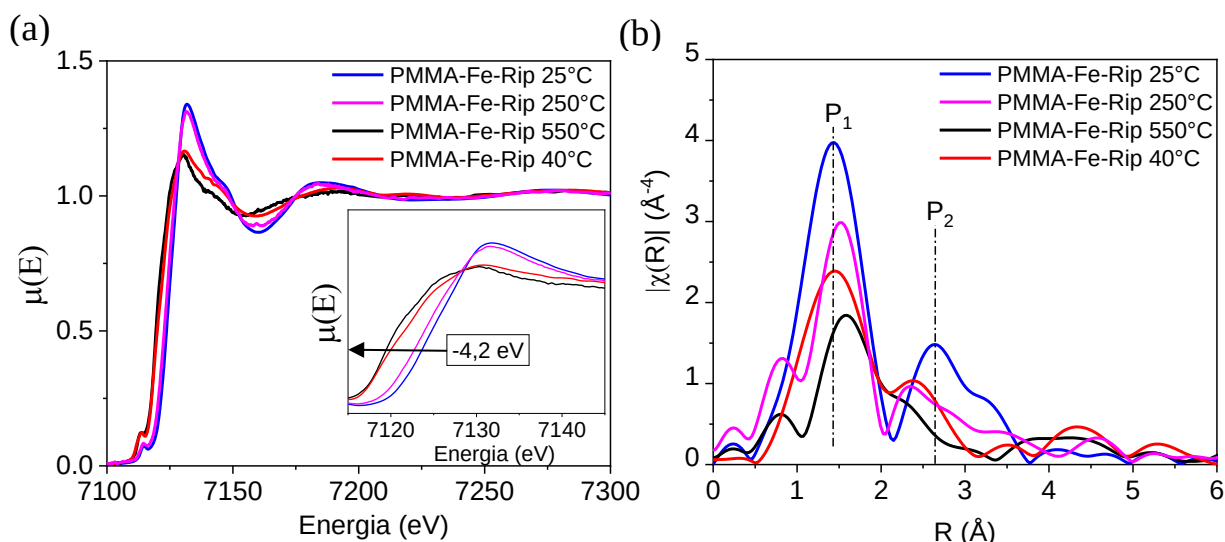


Figura 83. Espectros de absorção de raios X do nanocompósito PMMA-Fe-Rip a 25, 250, 550°C e resíduo obtido após o tratamento térmico e resfriamento a 40°C: (a) XANES, (b) Transformada de Fourier (TF) das oscilações de EXAFS.

As funções de distribuição radial, ou Transformada de Fourier (TF), apresentam dois picos principais na Figura 83 (b). A redução na intensidade do pico P1 e P2 pode ser atribuída

à evaporação de moléculas de água confinadas no espaço interlamelar que hidratam os íons ferro, como também poderia, eventualmente, ser atribuída à perda das hidroxilas presentes nos dímeros decorrentes da formação de novas espécies de ferro.

As modificações observadas nos espectros de Quick-XAS são resultado de transformações químicas em torno do cátion ferro presente na estrutura da argila Fe-Ripidolita, impulsionado pelos efeitos cooperativos de aquecimento e despolimerização do PMMA com formação de radicais. As transformações químicas envolvidas podem ser elucidadas por análises quimiométricas baseadas nos componentes principais (PCA)³¹³ e na resolução multivariada usando o método dos mínimos quadrados (MCR-ALS)³¹⁴ demonstrados nas Figura 84 e Figura 85, respectivamente.

A análise de PCA sugere que três componentes principais são necessários para explicar a variação nos espectros experimentais. Com efeito, na representação conhecida como “scree plot” a quebra entre as duas vertentes ocorre entre a 3ª e a 4ª componente. A projeção dos escores no espaço do componente apresenta uma trajetória contínua para as representações PCA1 vs PCA2, PCA2 vs PCA3 e PCA2 vs PCA4. A representação das trajetórias de “scores” e *loadings* calculados pelo SVD contém ruído para os componentes 4, 5 e 6.

A análise por MCR-ALS é então realizada para 3 componentes usando as condições de minimização apresentadas na introdução. Os perfis de concentração foram obtidos com 19 interações e uma variância de 99,9978%. A fim de obter uma visão sobre o respectivo papel da barreira física, desempenhado pelas lamelas da argila e pelo resíduo carbonáceo, como também pelas reações de oxirredução do átomo de ferro que melhoram a resistência térmica do PMMA, as propriedades térmicas do nanocompósito monitorado por TG foram discutidas juntamente com a especiação feita por MCR-ALS. O componente inicial contendo íons Fe^{3+} (perfil em preto) são transformados em uma espécie intermediária de Fe^{2+} , curva em vermelho (Figura 85 (a)) que passa para uma espécie final contendo Fe^0 , curva em azul. A terceira espécie de ferro começa a se formar por volta de 350-400°C correspondendo ao composto cementita (Fe_3C), também conhecida como carbetto de ferro, como é mostrado no difratograma de raios X (Figura 86) do nanocompósito, obtido *ex situ* após o tratamento térmico a 550°C. Isso quer dizer que a redução dos íons Fe^{3+} segue uma sequência do tipo $A \rightarrow B \rightarrow C$, sendo A o ambiente químico dos íons Fe^{3+} a baixa temperatura, B os intermediários de Fe^{2+} (~60% FeO_x) com máximos em 350°C, e finalmente, C a cementita (~40% Fe_3C) contendo ferro metálico acima de 350 °C que se mantém como resíduo após o resfriamento juntamente com espécies de óxidos reduzidos em Fe^{2+} .

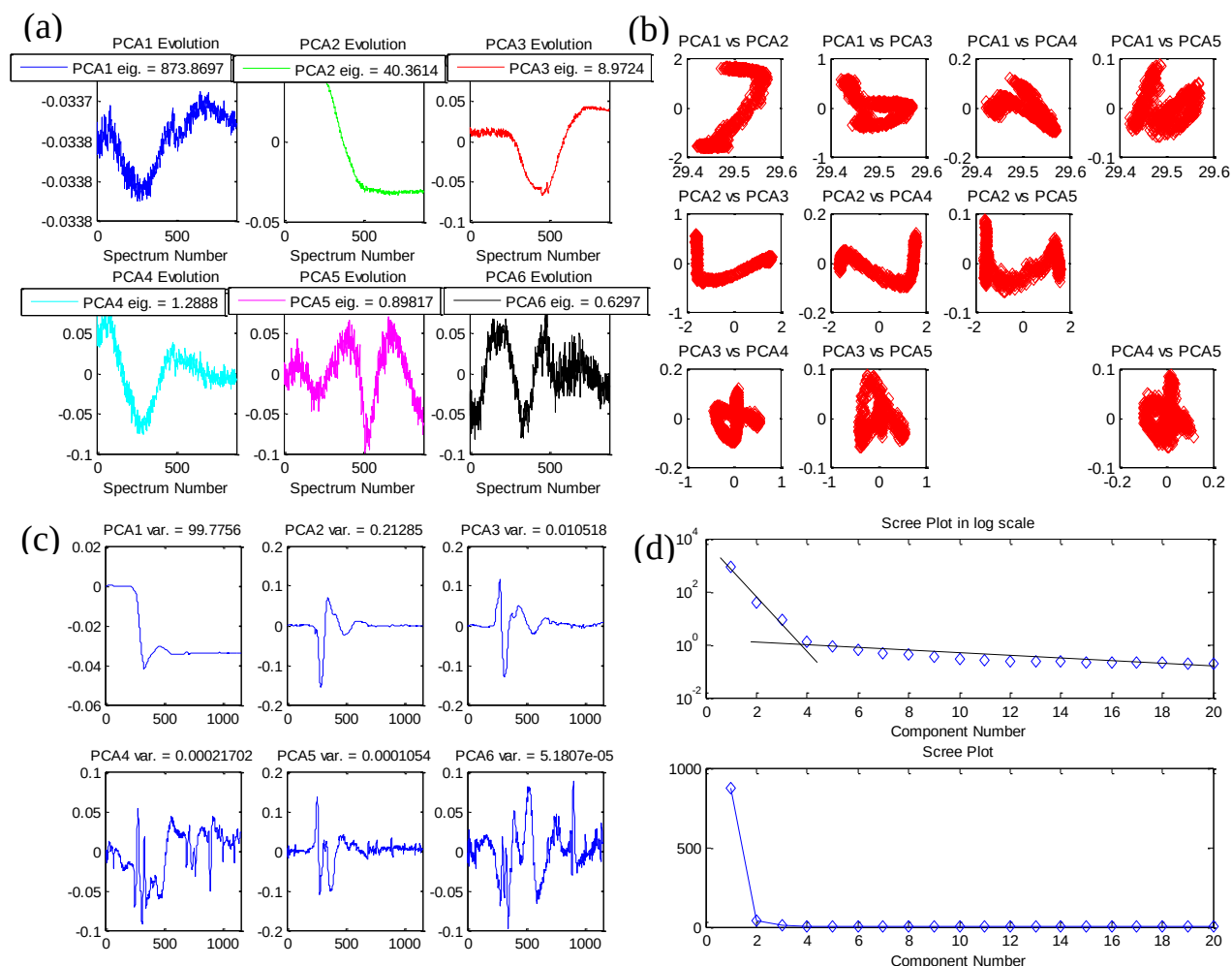


Figura 84. Resultados de PCA para decomposição do nanocompósito PMMA-Fe-Rip em atmosfera de N_2 . (a) trajetória de *scores*, (b) projeções de *scores*, (c) *loadings* e (d) *scree plot*.

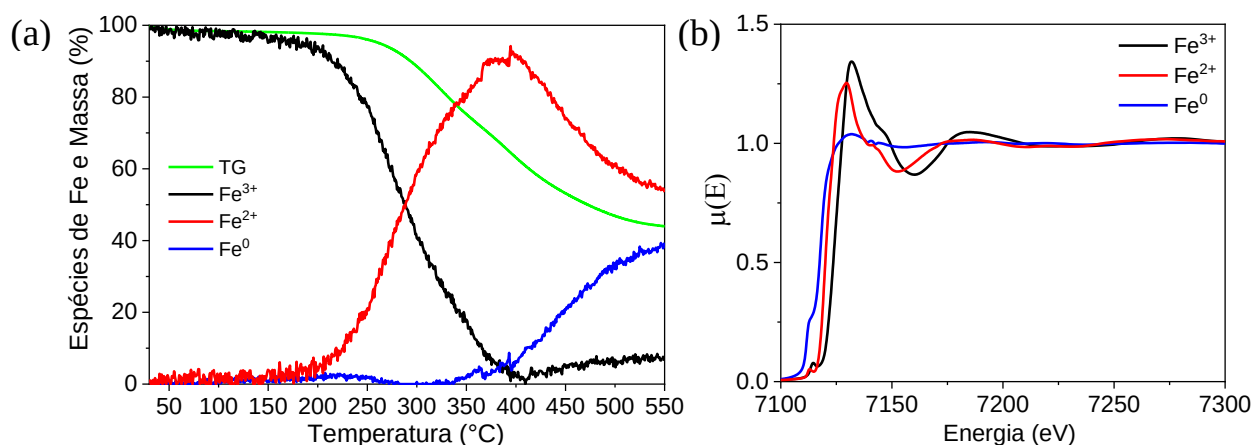


Figura 85. Comparação da curva termogravimétrica sob nitrogênio com as espécies determinadas por MCR-ALS (a) e espectros de XANES obtidos por MCR-ALS (b) durante a decomposição do nanocompósito PMMA-Fe-Rip.

O difratograma de raios X do nanocompósito a 25°C mostra um novo pico em 11,5 Å ($2\theta=7,66^\circ$) que não aparece na estrutura original da argila ripidolita, esse pico é decorrente de perdas de moléculas de água entre duas lamelas que leva ao colapso do espaçamento interlamelar gerando uma estrutura irregular. A Figura 87 mostra dois tipos de modelos que podem justificar o aparecimento do pico na região de baixos ângulos.¹⁰⁷ O pico referente ao cloreto de sódio só é evidente após a adição da argila sobre a matriz polimérica evidenciando que mesmo depois da reação de troca iônica ainda restam algum íons sódio na estrutura da argila, que juntamente com cloretos do sal de ferro utilizado na troca iônica formam o NaCl. A questão de não formar cloreto de sódio no difratogramas da Fe-Rip é simplesmente pelo fato que os íons cloreto compõe a estrutura do dímero de akaganeita. De acordo com Post *et al.*³¹⁵ estes íons se encontram nos túneis da estrutura da akaganeita. A adição de PMMA libera parte dos íons cloreto da β -FeOOH, desestabilizando parcialmente a estrutura que ocasiona o desaparecimento do pico d(001), os íons Cl^- por atração eletrostática se ligam aos íons sódio disponíveis. Entretanto, na argila ripidolita a eliminação dos íons cloretos com a lavagem foi mais eficiente que na argila Fe-laponita que apresentou um ambiente rico em cloro que proporcionou a predominância da fase β -FeOOH e consequentemente uma maior formação de cloreto de sódio, como será visto no próximo item. A espécie de ferro na forma de hematita (α - Fe_2O_3) só ocorre após a análise de raios X em atmosfera oxidante de ar.

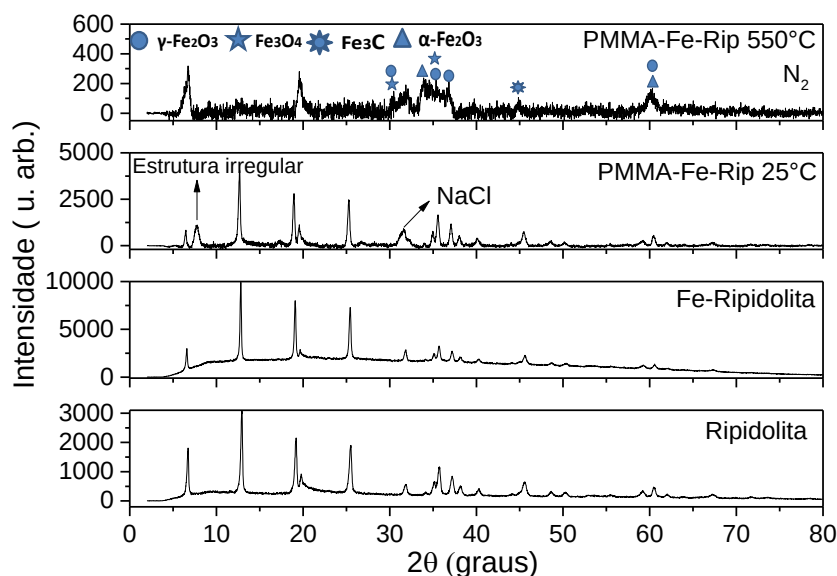


Figura 86. DRX das argilas ripidolita, Fe-ripidolita e do seu respectivo nanocompósito antes e após o tratamento térmico sob atmosfera de N_2 .

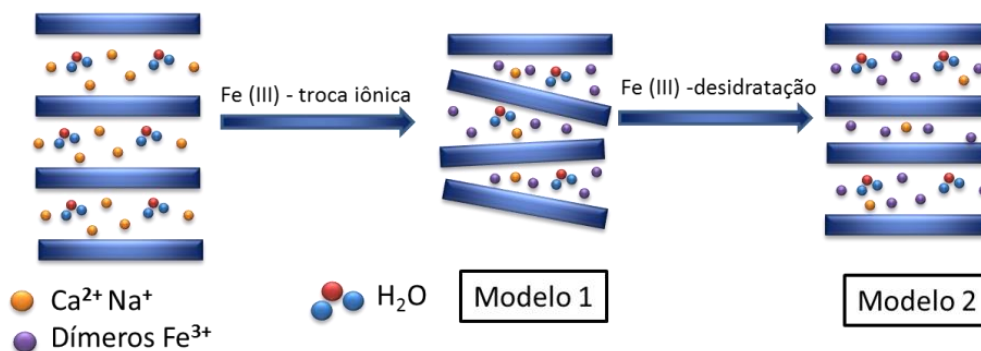


Figura 87. Ilustração da argila ripidolita em diferentes estruturas irregulares.

Os nanocompósitos PMMA-Fe-Rip foram submetidos ao tratamento térmico *ex situ* e o resíduo foi caracterizado por FTIR (Figura 88). O espectro a temperatura ambiente foi adicionado para comparação. Verifica-se bandas na região de 1200-900 e 500-400 cm⁻¹ que correspondem as vibrações de ligações Si-O.²⁸² Após o aquecimento o nanocompósito perde os sinais em 2995-2840 cm⁻¹, 1730 cm⁻¹, e 1485-915 cm⁻¹, anteriormente atribuído a fase orgânica e os sinais entre 1080 cm⁻¹ e 460 cm⁻¹ se intensificam. Esses sinais correspondem a espécies condensadas Si-O, indicando que a maior parte dos resíduos obtido a 550 °C corresponde a espécies de silicato. Em 550 °C, a amplitude das bandas entre 1900 e 1550 cm⁻¹ correspondente a vibração C=C aumenta, enquanto a C=O desaparece, atestando o aumento da carbonização.

Uma limitação do FTIR durante a análise de resíduos de carvão é o baixo sinal. Alta absorvidade de radiações infravermelhas por matéria carbonosa (efeito de corpo negro) reduz o sinal. Além disso, uma proporção significativa de ligações C-C em carvão é de natureza apolar e não possui momento de dipolo. Consequentemente, nenhum sinal de infravermelho é registrado. Isso explica as baixas intensidades das bandas observadas.

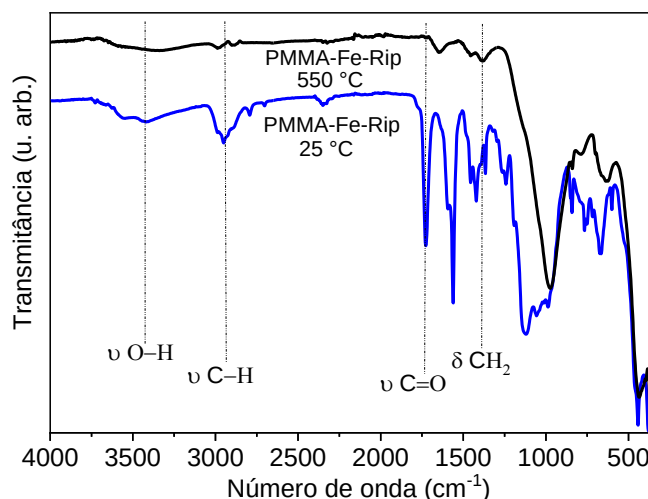


Figura 88. FTIR do nanocompósito PMMA-Fe-Rip obtidos *ex situ* antes e após o tratamento térmico sob atmosfera de N₂.

Os espectros Raman do nanocompósito PMMA-Fe-Rip analisados simultaneamente com o experimento de XAS, que permitem o monitoramento da formação de resíduo carbonáceo são apresentados na Figura 89.

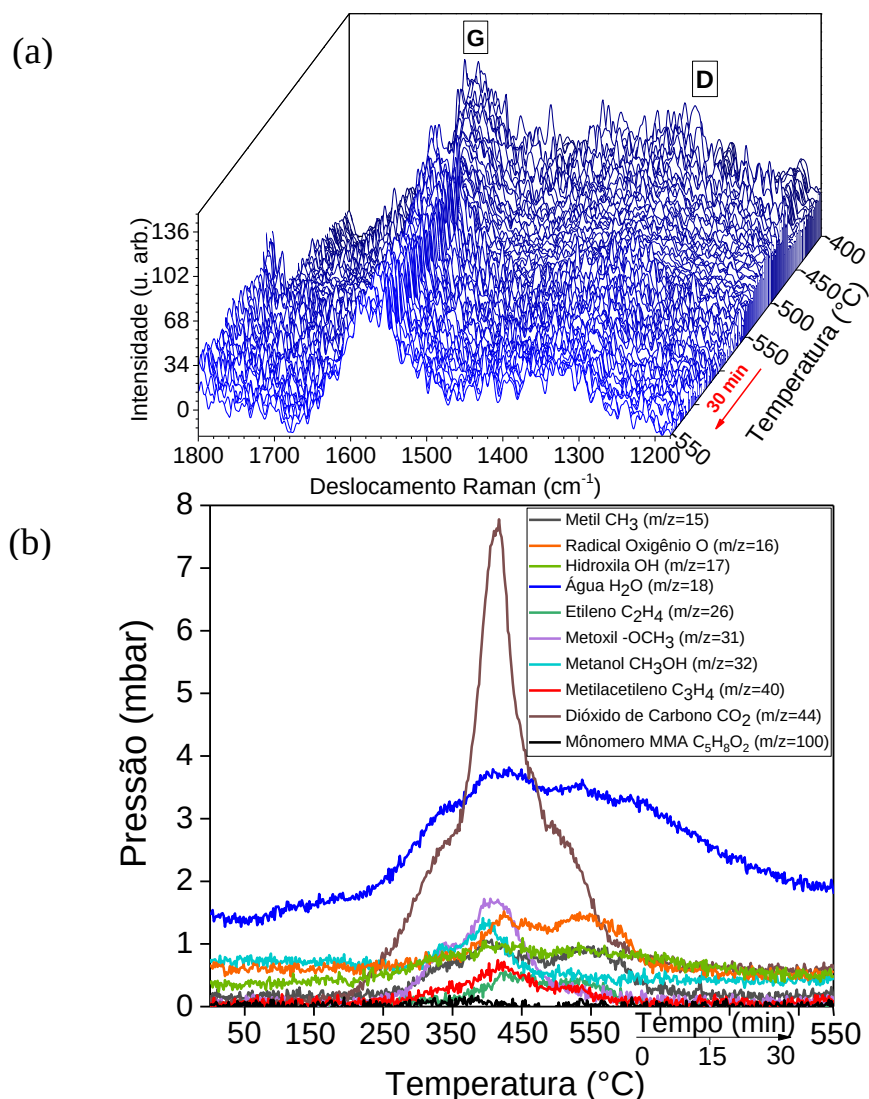
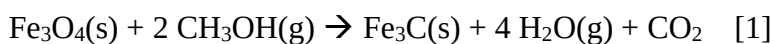


Figura 89. Espectros Raman para o resíduo carbonáceo do nanocompósito PMMA-Fe-Rip obtidos durante a reação de decomposição (a). Evolução dos produtos da decomposição monitorada por espectrometria de massas (b).

Observa-se a presença de duas bandas largas, a banda D localizada em torno de 1300-1350 cm⁻¹ e a banda G localizada em torno de 1590-1610 cm⁻¹ mostram a formação de carvão durante o tratamento térmico. A banda G é característica de carbono tipo grafite mais cristalino, enquanto a banda D é associada a espécies de carbono amorfo com ligação sp², como grafite pirolítico, carbono vítreo e pó de carbono. Nos dados de Raman observa-se que a formação de carvão começa a partir de 400°C, cento e cinquenta graus acima do início do processo de redução dos íons Fe³⁺. Nessa temperatura ocorre o máximo de espécies Fe²⁺ e começa a

formação de carbetos de ferro, como apresentado na Figura 85. No processo de redução do óxido de ferro, o carbono ligado ao ferro metálico é formado como resultado da quebra dos produtos secundários de decomposição do PMMA (Figura 89 (b)) como os agrupamentos metil, metanol, etileno e metoxi que se difundem para o interior da argila e formam o carbetos de ferro.

A cementite formada entre a zona de combustão gasosa e a fase condensada (PMMA) atua como uma barreira à difusão de gases, radicais reativos porque o coeficiente de difusão do carbono na cementite é muito menor que o do ferro puro, causando assim um acúmulo de carbetos de ferro na superfície do polímero.³¹⁶ A reação 1 exemplifica o processo de formação de Fe₃C através da reação de decomposição térmica do PMMA. O gráfico de massas não apresenta como produto de decomposição o MMA, principal produto geralmente eliminado na despolimerização do PMMA devido ao efeito de barreira da argila e da camada de carvão que dificultam a saída do monômero que atua juntamente com efeito de armadilhas de radicais advindo do átomo de ferro, interrompendo os processos de despolimerização.



Por medições de XAS *in situ*, rastreou-se a evolução do ambiente químico de íons Fe do nanocompósito derivado da argila Ripidolita, que apresenta apenas Fe²⁺ na estrutura, durante o aquecimento sob as mesmas condições usadas para a análise por TG (Figura 90). Ao contrário do que foi observado na amostra anterior com íons Fe³⁺, a forma dos espectros do nanocompósito PMMA-Rip permanecem praticamente inalterados durante toda faixa de temperatura, o ligeiro deslocamento de -1,6 eV não é suficiente para levar os íons Fe²⁺ a íons Fe⁰. Ou seja, o ambiente químico do ferro ou mesmo o estado de oxidação dos íons Fe²⁺ não são influenciados pela presença do polímero. A estabilidade agregada pela presença da argila ripidolita ao PMMA se deve apenas ao efeito de barreira aos compostos voláteis gerados durante a decomposição e, claro, uma barreira também a circulação de oxigênio para zona de queima gasosa.

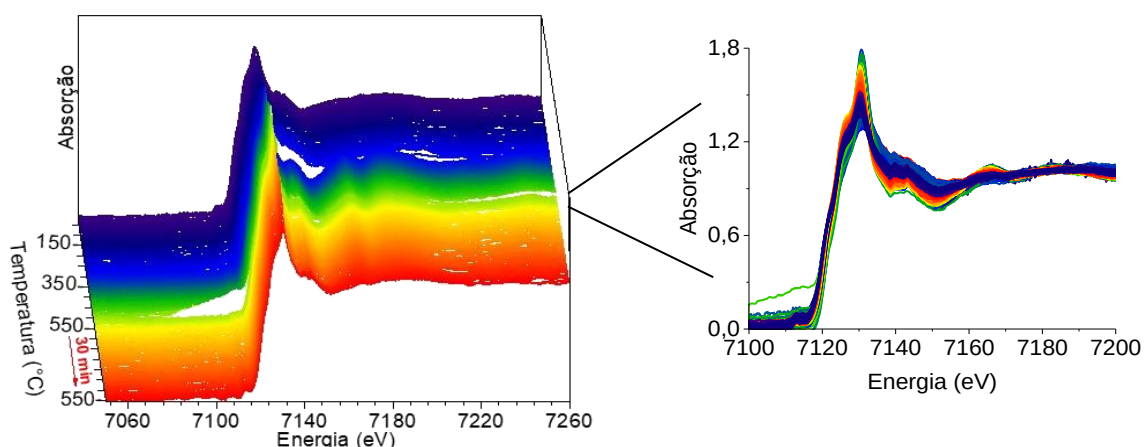


Figura 90. Evolução da borda de absorção de raios X registrada *in situ* durante o tratamento térmico do nanocompósito PMMA-Rip sob atmosfera de N₂.

6.3 Nanocompósito PMMA-Nontronita

Para acompanhar a evolução da ordem local do cátion Fe³⁺, o nanocompósito PMMA-Non foi aquecido de 25 °C a 550 °C com uma rampa de 10 °C/min, sob uma vazão de 10 mL/min de N₂. Durante a rampa de temperatura, verificou-se a evolução da borda de absorção K do Fe no modo Quick-XAS. Conforme se pode verificar, a forma da borda de absorção se modifica, indicando que o estado de oxidação dos íons Fe³⁺ se transforma durante o tratamento térmico (Figura 91).

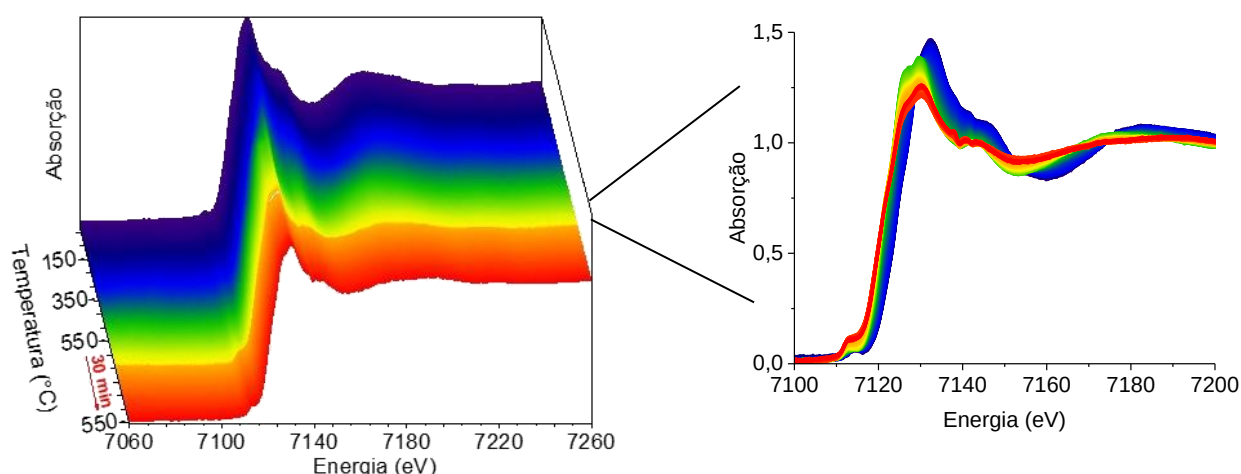


Figura 91. Evolução da borda de absorção de raios X registrada *in situ* durante o tratamento térmico do nanocompósito PMMA-Non sob atmosfera de N₂.

A Figura 92 (a) destaca as bordas de absorção dos íons Fe do nanocompósito PMMA-Non a 25°C, 250°C e do resíduo obtido após decomposição termo-oxidativa desse nanocompósito a 550°C. Observa-se que a borda de absorção a 550 °C sofre deslocamento

($E_{1/2}$) de 5,0 eV para menor energia, indicando redução dos íons Fe^{3+} , diferente ao que foi visto para argila primitiva no capítulo 5, em que o deslocamento foi de apenas -1,2 eV.

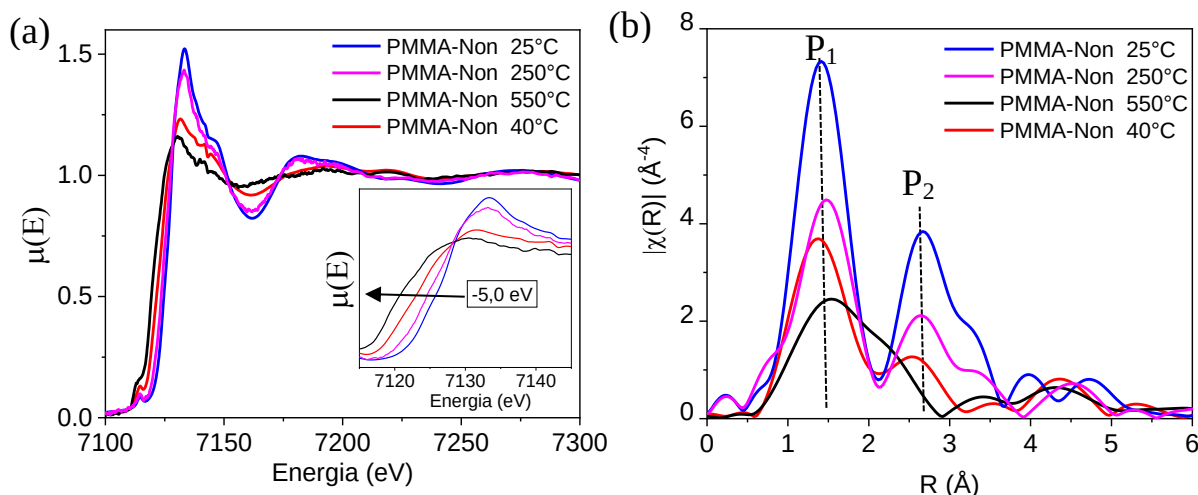


Figura 92. Espectros de absorção de raios X do nanocompósito PMMA-Non a 25, 250, 550°C e resíduo obtido após o tratamento térmico e resfriamento a 40°C: (a) XANES, (b) TF das oscilações de EXAFS.

A redução começa por volta de 250°C, observando-se ainda a redução de amplitude do ombro centrado em 7181 eV. Após o resfriamento, diferente do observado na argila sem polímero, a borda se move após atingir um deslocamento máximo de -5,0 eV a 550 °C de +2,0 na reoxidação, evidenciando assim a tendência a reversibilidade da redução dos íons Fe^{3+} . A Figura 92 (b) apresenta a Transformada de Fourier para as oscilações de EXAFS evidenciando que há mudança no ambiente químico durante o aquecimento. Entre a temperatura ambiente e o espectro a 250°C permanece a ordem dos íons ferro a curto alcance na primeira esfera de coordenação P_1 , enquanto P_2 sofre modificações que são constantes até 550°C, em seguida com resfriamento a 40 °C as mudanças em torno do átomo de ferro se tornam menos pronunciadas e se assemelham ao espectro em RT.

É importante ressaltar que o deslocamento da borda K do Fe não é apenas referente a um estado de oxidação mais reduzido, mas que a forma da borda também é sensível aos detalhes geométricos do local de absorção (simetria geral, distância e ângulo de ligação) para as quais revela diferenças significativas, associadas a um arranjo estrutural e espécies diferentes. A fim de verificar o número de espécies químicas envolvidas na decomposição ao longo do aquecimento, os dados experimentais foram tratados por PCA e MCR-ALS (Figura 93 Figura 94).

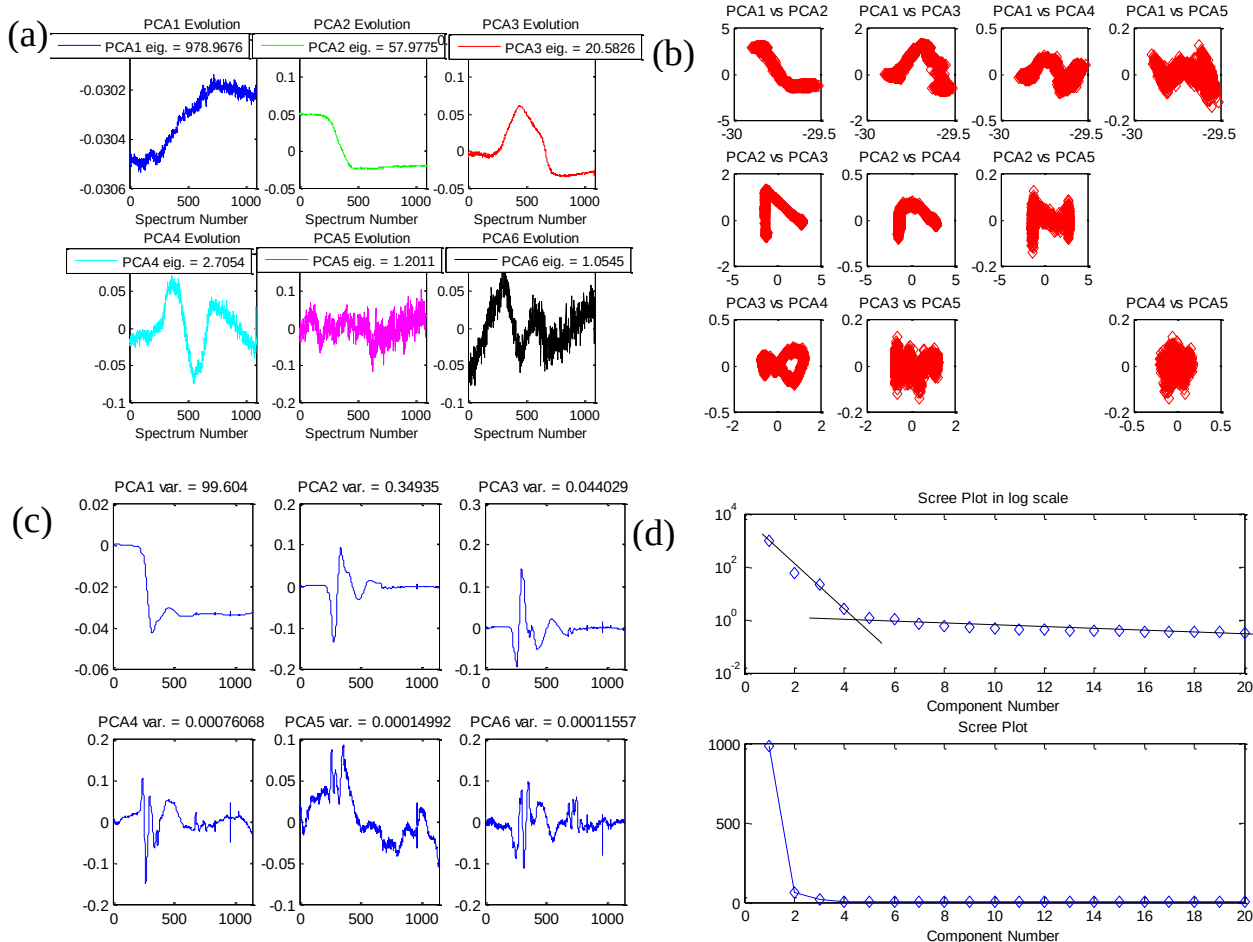


Figura 93. Resultados de PCA para o nanocompósito PMMA-Non em atmosfera de N_2 . (a) trajetória de scores, (b) projeções de scores, (c) loadings e (d) scree plot.

Análise de PCA dos dados coletados durante a decomposição térmica do nanocomposito PMMA-Non é mostrado na Figura 93. No "scree plot" a quebra de inclinação fica entre o quarto e quinto componente. Através da trajetória de scores calculados pelo SVD para cada componente, o ruído é observado principalmente nas figuras dos componentes 4, 5 e 6, semelhante ao visto nos gráficos de loadings. As projeções no espaço do PCA indica a presença de 4 componentes principais.

A Figura 94 apresenta os perfis de concentração e os respectivos espectros de XANES dos 4 componentes obtidos pelo MCR-ALS em conjunto com a curva de perda de massa. Baseada na decomposição térmica da argila nontronita previamente apresentada no capítulo 3, o ligeiro deslocamento da borda na ausência do polímero está relacionado a desidratação, originando uma fase com elevada desordem estrutural associada ao aumento de temperatura. No caso específico do nanocompósito, ocorre a desidratação inicial até 250 °C, seguida do

ligeiro deslocamento da borda observado no espectro rosa da Figura 92, e finalmente começa a redução dos íons Fe^{3+} que passam por dois intermediários contendo Fe^{2+} chegando a aproximadamente 60% de carboneto de ferro com o estado de oxidação do ferro em 0, conforme evidenciado pelo ombro do limiar de absorção em 550 ° C. A análise por MCR-ALS mostra justamente essa transição de espécies em função da temperatura. O primeiro intermediário de Fe^{2+} (curva em vermelho) tem seu máximo em 350 °C e rapidamente começa a se converter no segundo intermediário que possui um pico alargado entre 400-480°C, acima de 400 °C começa a formação da espécie contendo ferro metálico (curva em verde).

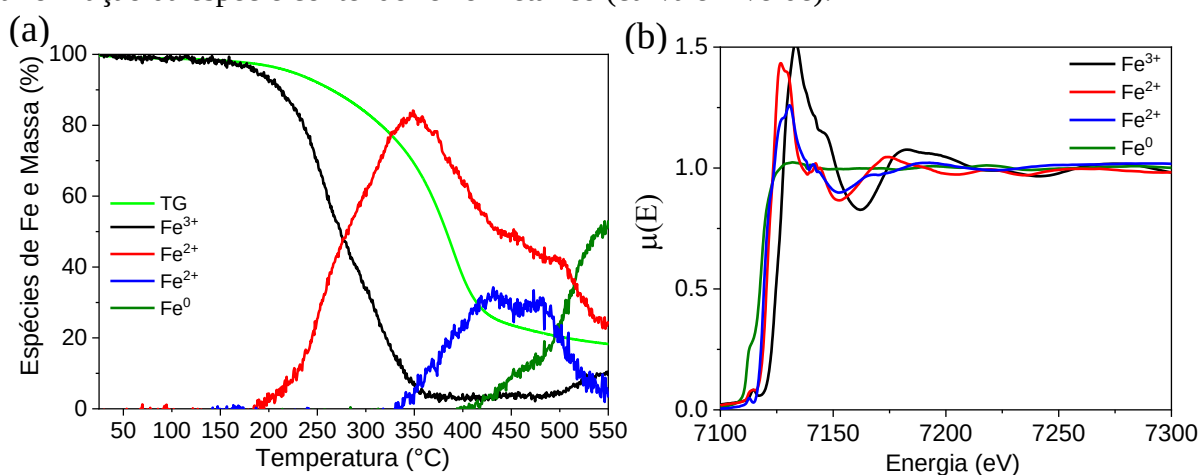
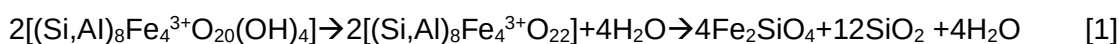


Figura 94. Comparação da curva termogravimétrica sob nitrogênio com as espécies determinadas por MCR-ALS (a) e espectros de XANES obtidos por MCR-ALS (b) durante a decomposição do nanocompósito PMMA-Non.

Os espectros de XAS das espécies puras determinados por MCR-ALS são apresentados na Figura 94 (b). Os espectros de XANES mostram claramente que temos 4 componentes com características estruturais diferentes em determinado momento durante o aquecimento. A presença de Fe^{2+} foi confirmada pela comparação da posição da borda de absorção com o padrão Fe_3O_4 e Fe^0 em relação a folha de ferro metálico utilizada no sistema de detecção da linha. O intermediário de Fe^{2+} leva a um deslocamento da borda de -4,2 eV, enquanto o intermediário de Fe^0 desloca em -7 eV em relação a posição inicial em Fe^{3+} . Carvalho *et al.*³⁰ verificaram o deslocamento da borda de -4,0 eV para nontronita submetida ao tratamento térmico em 450 °C em atmosfera de ar estático, correspondendo a transformação de $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$.

Mackenzie *et al.*³¹⁷ estudaram as reações ocorridas durante o tratamento térmico de uma amostra de argila nontronita em atmosfera de 5% H_2 /95% N_2 . As reações 1 e 2 sugerem as transformações ocorridas na argila nontronita durante o tratamento térmico. Ocorre a transição do componente inicial para um silicato ferroso Fe_2SiO_4 (Fayalita) através dos processos de desidratação e redução. Em seguida, o produto intermediário decompõe-se em wustita (FeO) e dióxido de silício (SiO_2). Na presença do polímero PMMA o mecanismo de reação seria um

pouco mais complexo devido a possibilidade de formação de espécies carbonáceas, porém não é descartada a hipótese de formação das espécies apresentadas pelo estudo citado. Por outro lado, para as espécies intermediárias, as oscilações EXAFS são fracas e muitas contribuições são observadas no espectro da transformada de Fourier, dificultando a completa identificação das espécies formadas ou mesmo a composição do resíduo final.



Alternativamente, foi feita análise por DRX e FTIR do resíduo formado após o resfriamento (Figura 95).

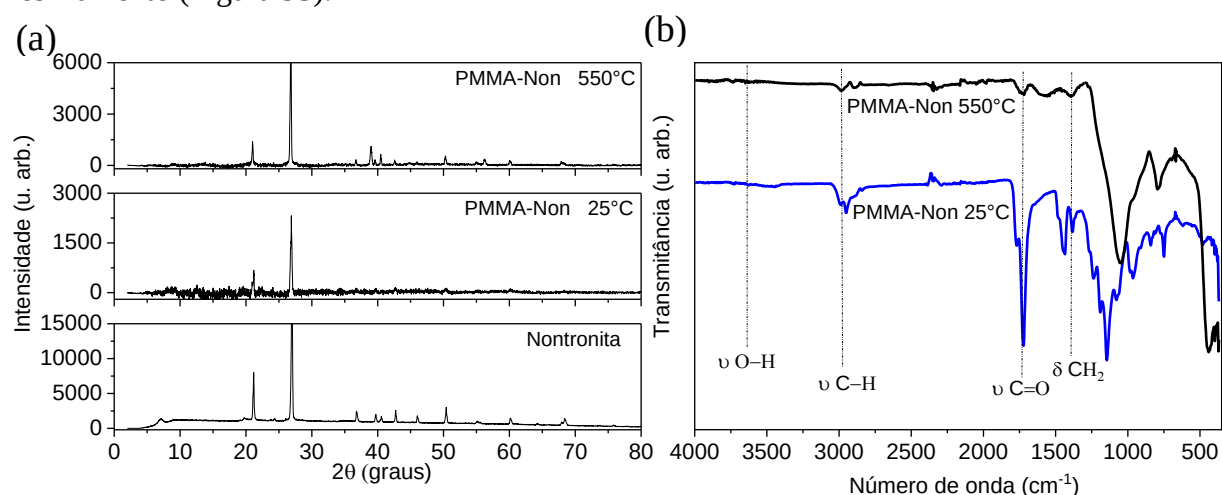


Figura 95. Difratomogramas de raios X (a) e FTIR (b) do nanocompósito PMMA-Non obtidos ex situ antes e após o tratamento térmico sob atmosfera de N₂.

Verifica-se que os picos do difratograma da amostra PMMA-Non a 550°C, que corresponde ao resíduo obtido após o tratamento térmico, apresenta os mesmos picos em relação a nontronita a 25°C. Os picos das nontronita estão em uma mesma região do Fe₃C, dificultando a identificação como na amostra anterior. O espectro de FTIR apresentado para o resíduo provoca redução das bandas entre 2995-2840, 1730 e 1485-915 cm⁻¹, que são atribuídas à fase orgânica dos nanocompósitos, mais especificamente aos grupos C-H, C=O e CH₂, respectivamente. Por outro lado, os sinais que correspondem a parte siloxano (1200-400 cm⁻¹) evoluem tornando-se mais proeminentes e são atribuídos a espécies do tipo Si-O condensadas. Dessa forma, o resíduo obtido a 550 °C pode ser caracterizado como uma estrutura carbonácea rica em derivados dos grupos silil e siloxano.

A amostra de PMMA-Non foi caracterizada por espectroscopia Raman e espectrometria de massas, os resultados são mostrados na Figura 96. No espectro Raman a presença da banda G localizada em torno de 1590-1610 cm⁻¹ evidencia a deposição de carvão estruturado do tipo

grafítico ao final da decomposição. Essa ordenação das espécies carbonáceas pode também ser interpretada como aumento do tamanho dos domínios grafíticos. O resultado aqui apresentado diverge dos anteriores, que apresentam bandas D e G mais alargadas, essa diferença está relacionada ao modelo de argila utilizada como também a forma como inicialmente o ferro se encontra na estrutura.

Baseando-se nos dados Raman medidos simultaneamente com os dados Quick-EXAFS, mostrando a evolução do carbono formado pela decomposição térmica do PMMA, propõe-se que a formação do carboneto de ferro resulta, neste caso, da reação do ferro expelido da folha da nontronita e sua reação com as espécie carbonáceas formadas.

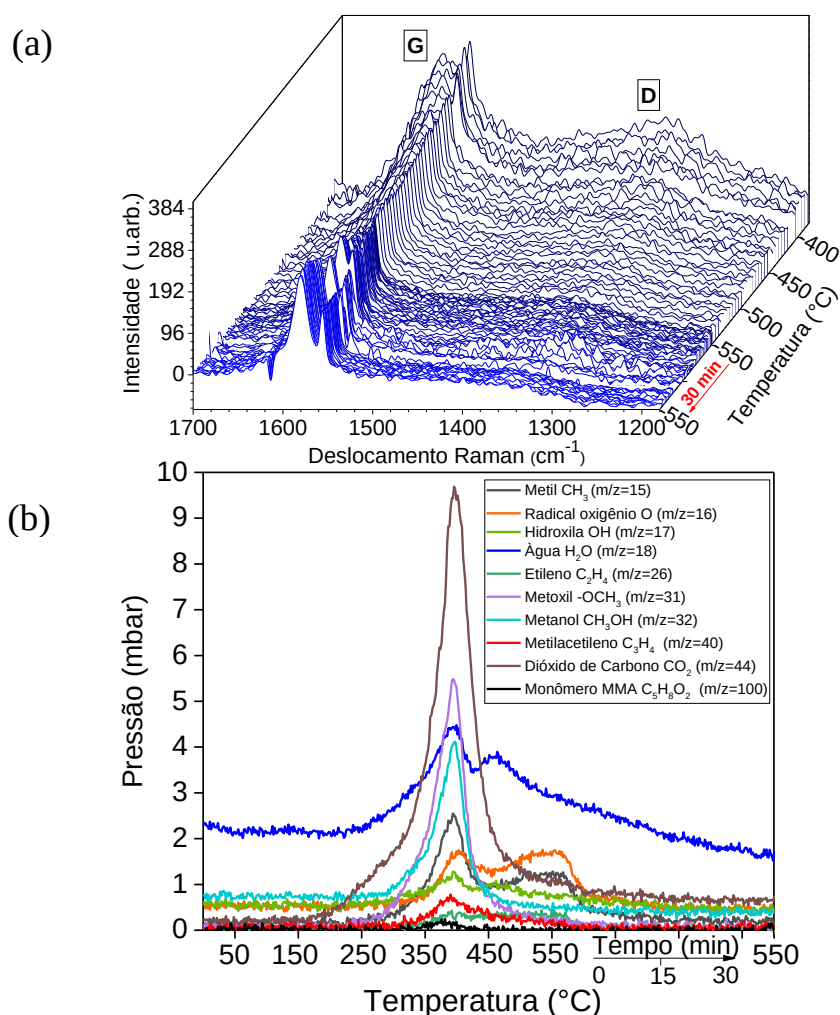


Figura 96. Espectros Raman para o resíduo carbonáceo do nanocompósito PMMA-Non obtido durante a reação de decomposição (a). Evolução dos produtos da decomposição monitorada por espectrometria de massas (b).

De acordo com a literatura, a adição de uma pequena quantidade de argila é suficiente para promover a carbonização de cerca de 30–36% dos resíduos carbonáceos formados sob aquecimento a 600 °C.³¹⁸

Os espectros de massas (Figura 96 (b)) mostram liberação de moléculas de água próximo de 250°C coincidente com o início do deslocamento da borda visto na Figura 92. Por volta de 350°C-400°C verifica-se o máximo de fragmentos característicos da decomposição da cadeia polimérica. Esta liberação de metanol, metil, metoxil coincide com o início de formação do carvão observado no espectro Raman e também com o perfil de concentração da espécie intermediária rica em Fe^{2+} , e marca o início da conversão para Fe^0 (curva em azul) da Figura 94(a). De forma geral, os gráficos de massas dos nanocompósitos são similares quanto ao tipo de produtos liberados, a maior diferença está na intensidade da linha de pressão; por exemplo, o nanocompósito a base de nontronita atinge um valor alto de pressão com o fragmento metoxil, cerca de 5,5 mbar. Em outras palavras, a menor estabilidade do nanocompósito PMMA-Non está relacionada a uma perda maior de massa do PMMA.

6.4 Nanocompósitos PMMA-Fe9%-Laponita e PMMA-Fe14%-Laponita

Da mesma forma, acompanharam-se as transformações no ambiente químico dos íons Fe presentes no nanocompósito PMMA-Fe9%-Lap os espectros de absorção de raios X com resolução temporal são apresentados na Figura 97. Observamos que a transição é gradual, a linha branca do ferro característico em um ambiente de óxido é amortecida em torno 250 °C, o que é confirmado pelo deslocamento da linha branca (máximo de absorção) de 7133 eV (espectro a 25°C) para 7131,8 eV (espectro a 250°C). Aqui é mais evidente a redução de $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^0$ a altas temperaturas.

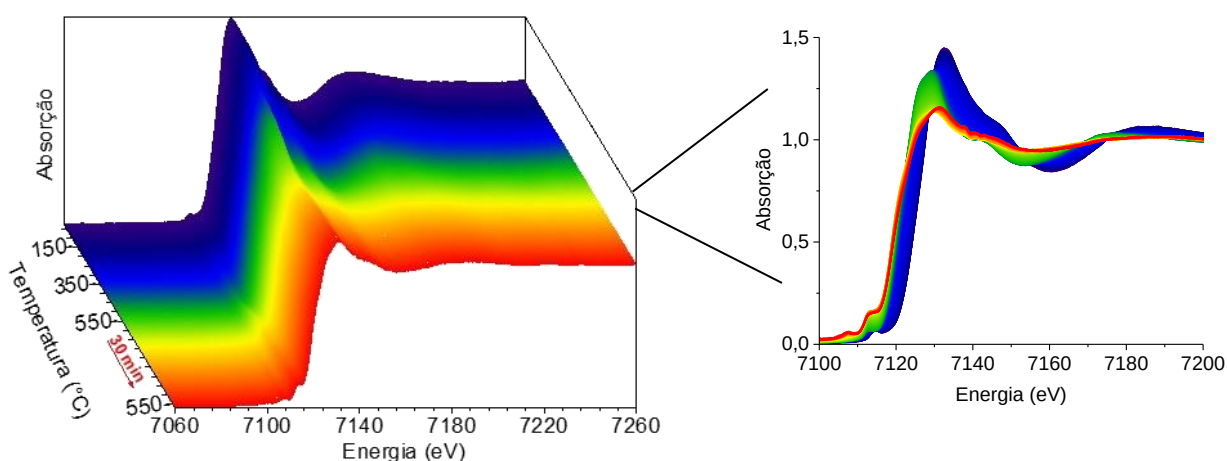


Figura 97. Evolução da borda de absorção de raios X registrada *in situ* durante o tratamento térmico do nanocompósito PMMA-Fe9%-Lap sob atmosfera de N_2 .

A Figura 98 (a) compara as bordas de absorção dos íons Fe presente no nanocompósito PMMA-Fe9%-Lap na temperatura ambiente, a 250°C, 550°C e do resíduo obtido após o

aquecimento. Da temperatura ambiente até 250°C, observou-se a redução na amplitude do máximo da borda de absorção, e a amortização do ombro centrado em 7184 eV. Essa amortização é causada pelo incremento no fator de Debye-Waller e pelo deslocamento da borda de absorção para menor energia. O deslocamento da borda de absorção no nanocompósito foi de 5,60 eV entre RT e 550°C. No espectro registrado a 40°C, após o resfriamento da amostra, a borda sofre um novo deslocamento (+2 eV), tende a reversibilidade, mas não suficientemente significativo para reverter o estado de oxidação do ferro, indicando que íons Fe permanecem reduzidos, mesmo após o resfriamento do resíduo. Este resultado está em concordância com os observados para o nanocompósito obtido com a argila Fe-Rip. Observa-se nas TF apresentadas na Figura 98 (b), que ocorre um deslocamento e redução na intensidade do pico P1 e P2. Inicialmente, esta redução pode ser atribuída às desordens estruturais, dinâmicas e estáticas, como também a alteração do tipo de espécie de ferro presente naquela etapa de degradação.

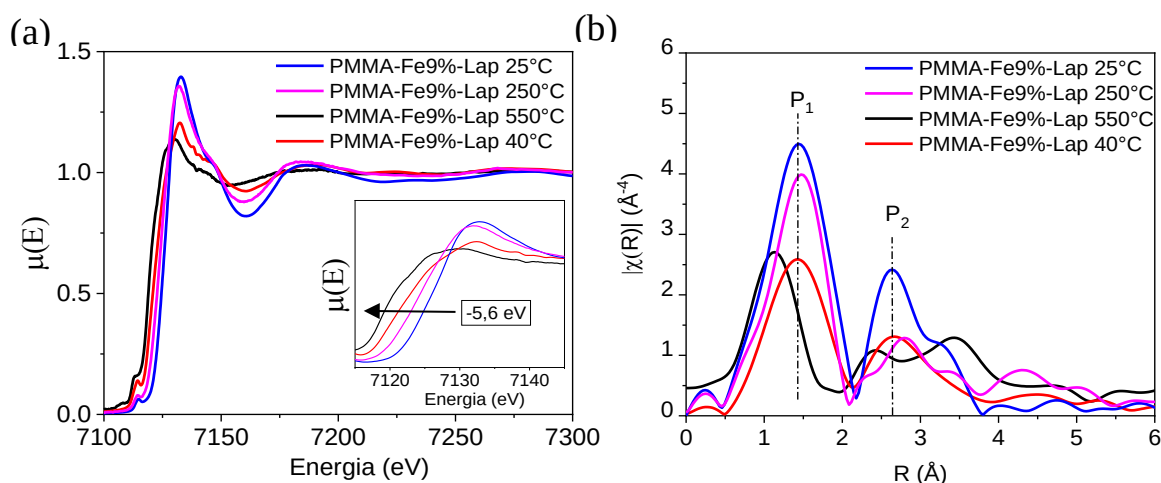


Figura 98. Espectros de absorção de raios X do nanocompósito PMMA-Fe9%-Lap a 25, 250, 550°C e resíduo obtido após o tratamento térmico e resfriamento a 40°C: (a) XANES, (b) Transformadas de Fourier (TF) das oscilações de EXAFS.

A Transformada de Fourier (TF) das oscilações de EXAFS sugere que ocorrem transformações dos dímeros de ferro presente na argila primitiva. Na temperatura de 550°C é evidente que há um componente principal com características estruturais diferente das espécies primárias.

Para compreender as mudanças do estado de oxidação do átomo de ferro ao longo da decomposição do nanocompósito PMMA-Fe9%-Lap, utilizou-se a análise quimiométrica, por PCA e MCR-ALS. O "scree plot" da análise PCA mostra uma quebra na inclinação entre o 3º e o 4º componente (Figura 99). Existem também trajetórias para os 3 primeiros componentes na projeção de scores no espaço de componente. Por fim, a representação das trajetórias de scores e *loadings* apresentam os componentes 4, 5 e 6 muito ruidosos.

Portanto, uma análise por MCR-ALS é realizada para 3 componentes principais. A Figura 100 apresenta o perfil de concentração durante a rampa de aquecimento juntamente com espectro de XANES dos componentes obtidos por MCR-ALS.

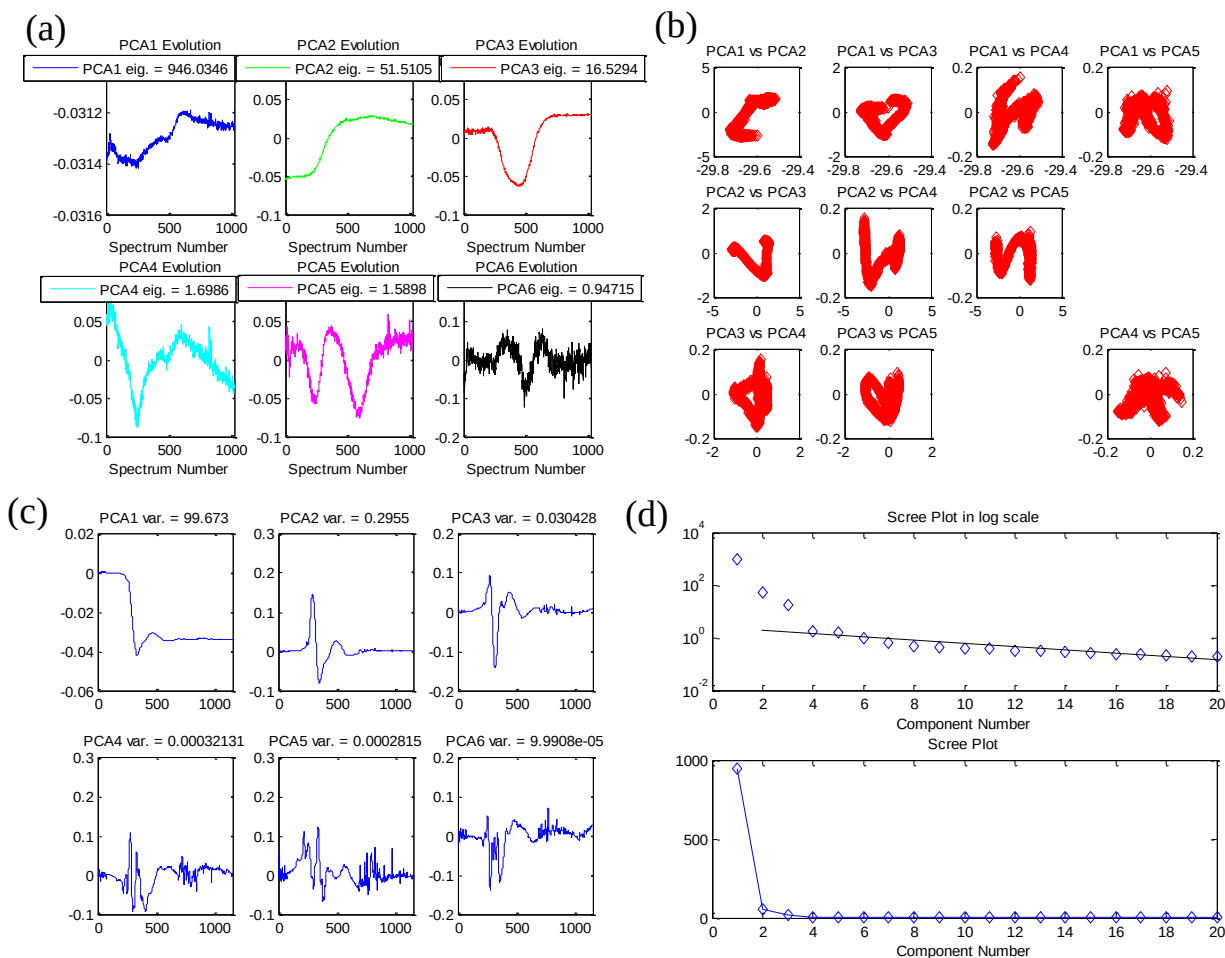


Figura 99. Resultados de PCA para o nanocompósito PMMA-Fe9%-Lap em atmosfera de N₂. (a) trajetória de scores, (b) projeções de scores, (c) loadings e (d) scree plot.

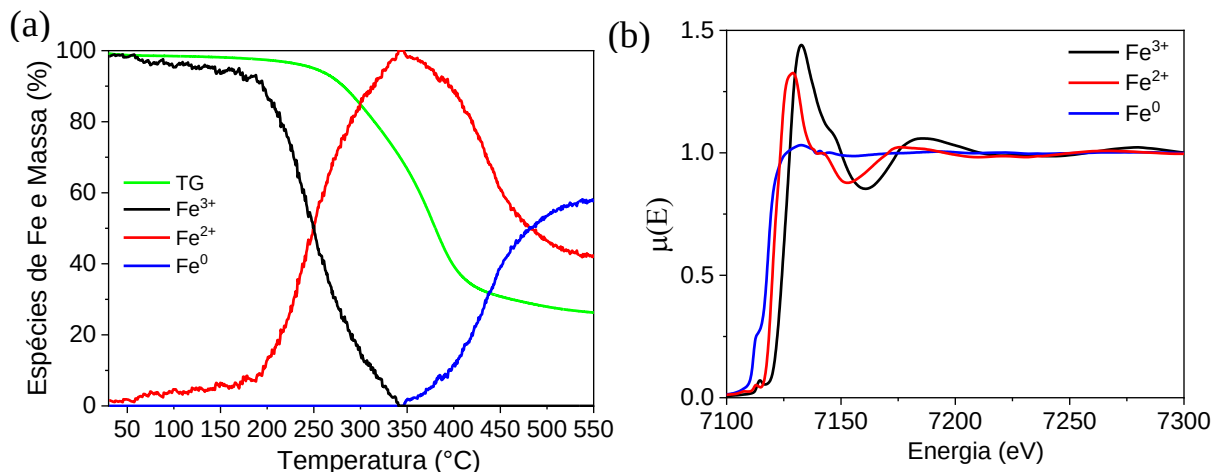


Figura 100. Comparação da curva termogravimétrica sob nitrogênio com as espécies determinadas por MCR-ALS (a) e espectros de XANES obtidos por MCR-ALS (b) durante a decomposição do nanocompósito PMMA-Fe9%-Lap.

A Figura 100 (a) apresenta as proporções dos diferentes espectros avaliados como espectros puros por MCR-ALS, que confirma uma sequência de transformações ocorridas ao redor do átomo de ferro. Os resultados das análises quimiométricas mostram que o dímero de akaganeita (β -FeOOH) é gradualmente convertido em um óxido de ferro com estado de oxidação menor e este possui seu máximo em 380°C, caracterizando a redução dos íons Fe^{3+} para Fe^{2+} . Acima de 380°C começa a se formar carbeto de ferro que juntamente com o intermediário de Fe^{2+} compõe o resíduo final. O deslocamento da borda de absorção aliado a especiação das fases de ferro permite afirmar que em altas temperaturas o efeito de *radical trapping* influencia diretamente na decomposição do PMMA.

A Figura 101 mostra os difratogramas de raios X da argila laponita antes da troca iônica, após a adição de 9% de ferro e do seu respectivo nanocompósito a 25°C e a temperatura de 550°C. Como já foi discutido, a reação de troca iônica leva o surgimento dos picos da fase de β -FeOOH. O padrão de difração para o nanocompósito a 25°C caracteriza a perda da estrutura da argila, uma possível esfoliação. Aqui, como no nanocompósito de Fe-Rip, porém mais evidente, a ocorrência do pico em 5,6Å ($2\theta=32^\circ$) é característico da presença de cloreto de sódio. Posterior ao tratamento térmico, analisou-se o resíduo obtido por DRX e verificou-se o pico representativo de maghemita ou/e magnetita em 2,5Å ($2\theta=36^\circ$), fases de ferro difíceis de serem estimadas apenas por DRX,³¹⁹ e, também um pico intenso próprio da cementita. Entretanto, considerando a combinação linear dos espectros determinados por MCR-ALS pode-se propor quais as fases finais de ferro estão presentes no resíduo. O resíduo é formado por intermediário de Fe^{2+} e cementita.

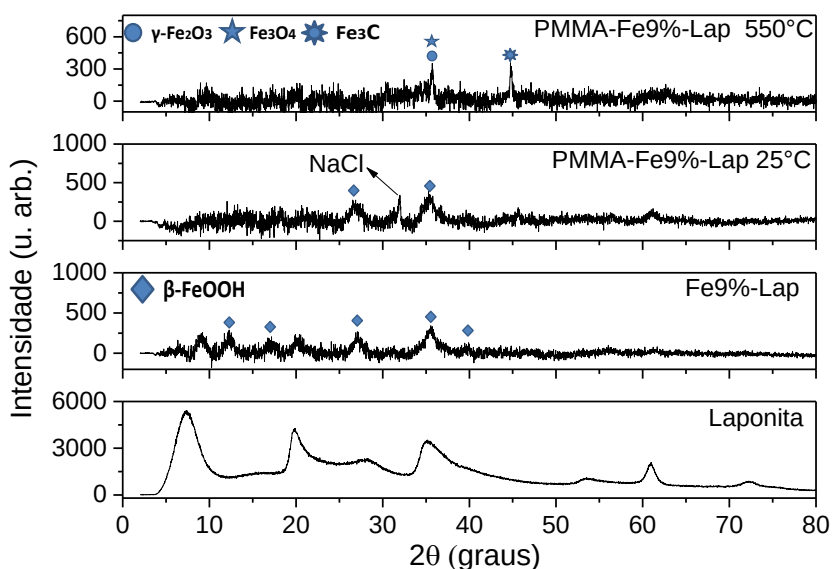


Figura 101. DRX das argilas laponita, Fe9%-laponita e do seu respectivo nanocompósito antes e após o tratamento térmico sob atmosfera de N_2 .

O espectro Raman do nanocompósito PMMA-Fe9%-Lap submetido ao tratamento térmico a 550°C em atmosfera de nitrogênio é apresentado na Figura 102 (a). Na amostra reduzida/carbonizada, os dois picos atribuídos às bandas G e D de grafite foram observados em 1350 e 1600 cm^{-1} , respectivamente. Verifica-se que a deposição de carbono se inicia após a conclusão da redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} juntamente com o início da formação do carbeto de ferro. Ou seja, a presença do ferro no domínio interlamelar induz a formação de diferentes produtos de decomposição e as novas espécies de ferro formadas reforçam os efeitos de barreira além de dificultar a transmissão do calor na matriz polimérica.

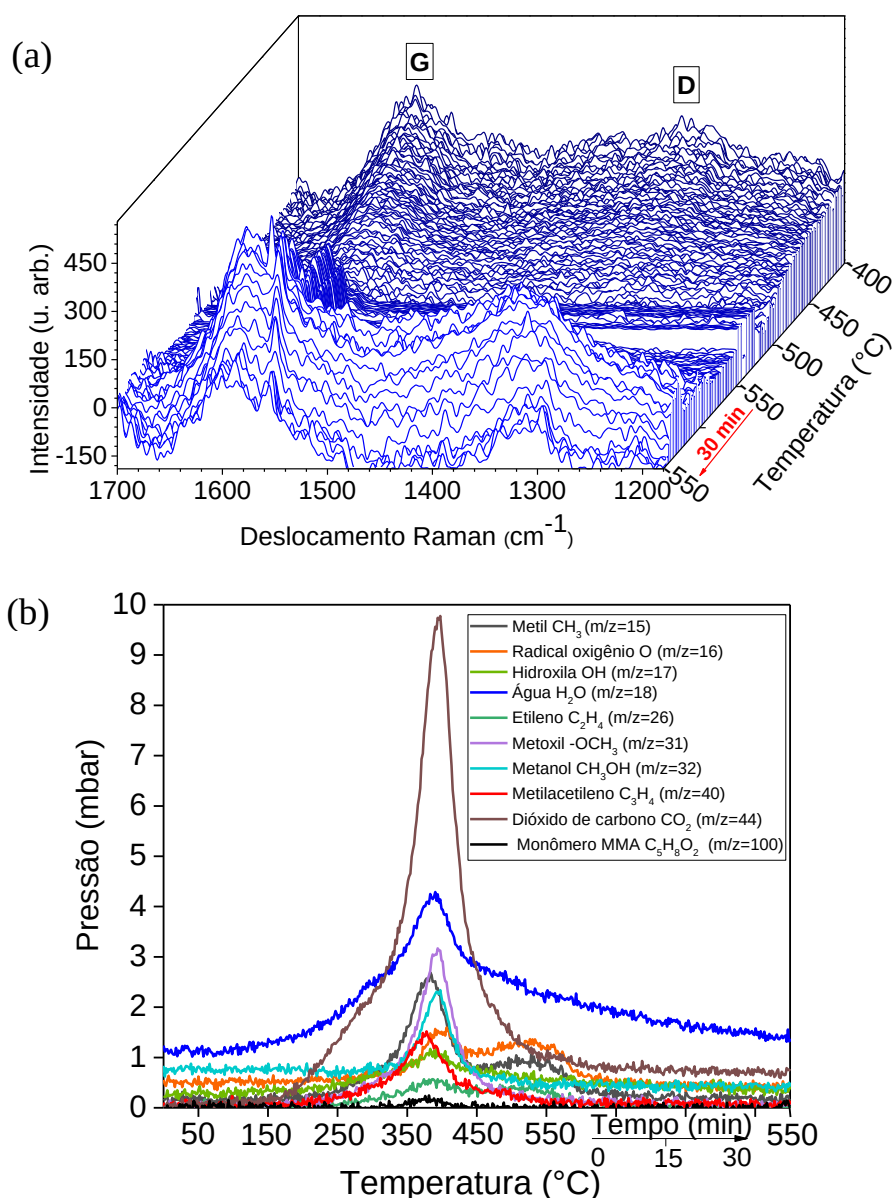


Figura 102. Espectros Raman para o resíduo carbonáceo do nanocompósito PMMA-Fe9%-Lap obtido durante a reação de decomposição (a). Evolução dos produtos da decomposição monitorada por espectrometria de massas (b).

A Figura 102 (b) apresenta a evolução das massas de diferentes fragmentos mensurados ao sair do reator correspondente aos produtos orgânicos de decomposição do PMMA em conjunto com moléculas de água e hidroxilas advindas da argila. As massas de 32, 31 e 15 correspondem, respectivamente, aos fragmentos de metanol, metoxil e metil. A análise por espectrometria de massa mostra que ocorre a formação dos principais produtos de decomposição do polímero em torno de 400°C, o que corresponde à etapa de despolimerização randômica do PMMA. Em comparação ao mesmo gráfico da amostra PMMA-Fe-Rip, aqui ocorre uma liberação menos intensa de gases, principalmente de vapor de água. A proporção de CO₂ é maior do que o esperado devido a utilização de folhas de grafite no porta-amostras, e também porque não é possível o completo isolamento do sistema do ar atmosférico.

A variação dos espectros experimentais de XANES coletadas durante a decomposição do nanocompósito PMMA-Fe14%-Lap é apresentada na Figura 103. A análise da evolução da intensidade da linha branca mostra uma diminuição gradual muito mais intensa que em relação a amostra anterior, começa em torno de 250 °C e possui uma variação abrupta em 350 °C, sendo que em 400 °C a linha branca característica da fase óxido acaba desaparecendo. Essa transição repentina da rampa de absorção ($E_{1/2}$) evidencia uma transição de espécies e consequentemente mudança do ambiente químico ao redor dos átomos de ferro. Os íons Fe³⁺ partem do ambiente químico típico do dímero de akaganeita a 25°C, e chegam ao estado reduzido de Fe⁰ a 550°C como verificado para argila com 9% de ferro.

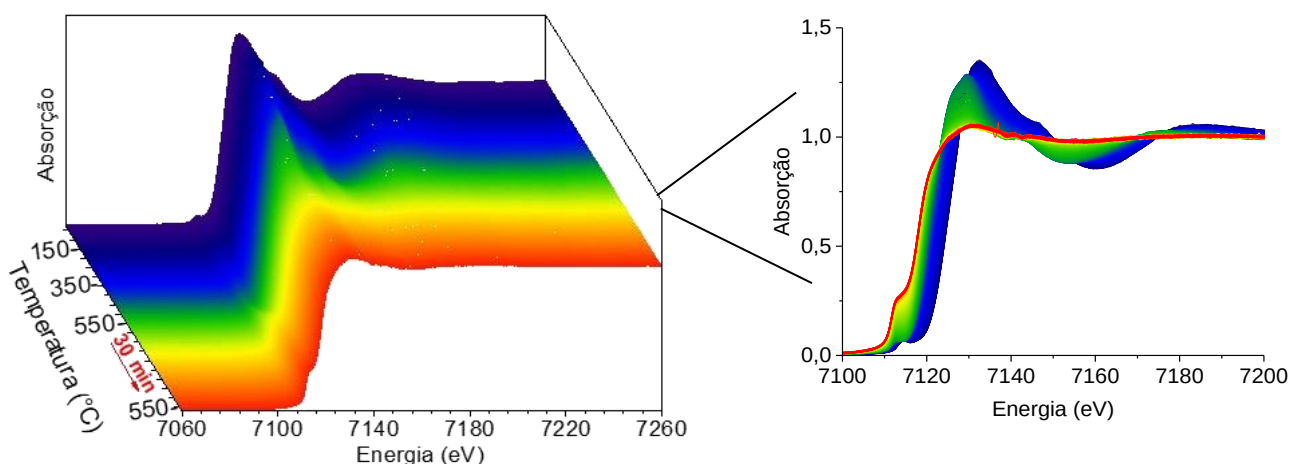


Figura 103. Evolução da borda de absorção de raios X registrada in situ durante o tratamento térmico do nanocompósito PMMA-Fe14%-Lap sob atmosfera de N₂.

A Figura 104 (a) compara as bordas de absorção dos íons Fe presentes no nanocompósito PMMA-Fe14%-Lap a temperaturas ambiente, 250 °C, 550 °C e do resíduo obtido após o aquecimento. Observa-se que a borda de absorção a 250 °C sofre deslocamento para menor energia, indicando redução dos íons Fe³⁺, que passariam ao estado de oxidação Fe²⁺

e em seguida, a 550°C ocorre um novo deslocamento de -6,2 eV, levando ao estado de oxidação Fe^0 . Após o resfriamento, a borda mantém o deslocamento indicando a presença de ferro reduzido sob o resíduo. A Figura 104 (b) exibem alteração significativa no ambiente químico do íons ferro através da TF das oscilações de EXAFS.

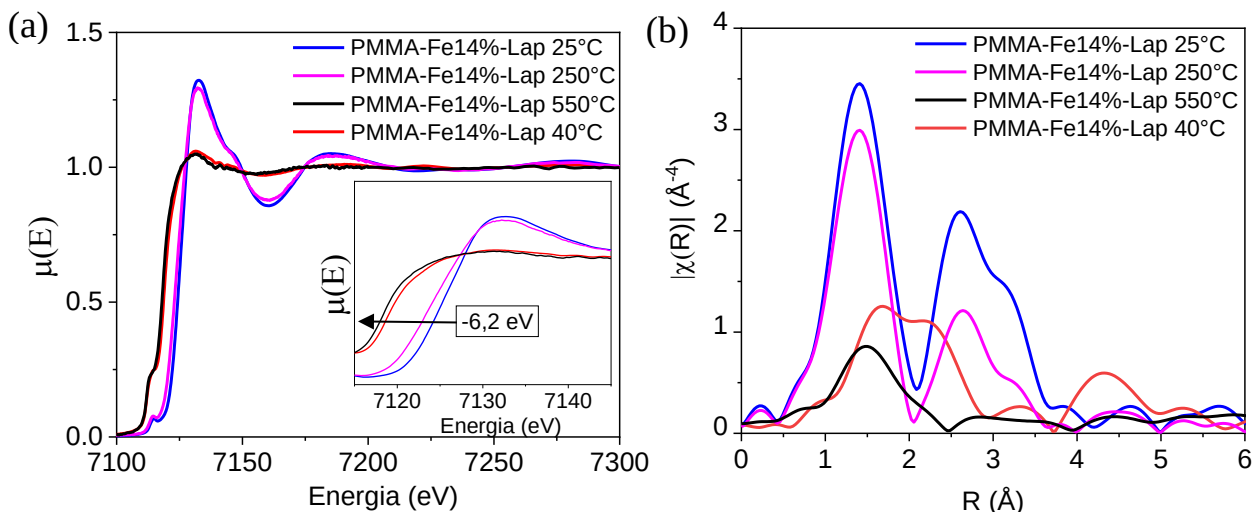


Figura 104. Espectros de absorção de raios X do nanocompósito PMMA-Fe14%-Lap a 25, 250, 550°C e resíduo obtido após o tratamento térmico e resfriamento a 40°C: (a) XANES, (b) Transformadas de Fourier (TF) das oscilações de EXAFS.

Os espectros experimentais foram analisados por PCA (apêndice Figura A6. 1) e os resultados da trajetória de *scores*, *loadings* e projeção de *scores* mostram ser necessários 3 componentes principais para explicar a variância dos dados experimentais, como observado para amostra PMMA-Fe9%-Lap. Os resultados de MCR-ALS para PMMA-Fe14%-Lap (Figura 105) durante a rampa de aquecimento são consistentes com os resultados obtidos para PMMA-9%-Lap. Os espectros XANES obtidos na Figura 105 (b) observa-se que o óxido de Fe^{3+} inicial é transformado em um intermediário de Fe^{2+} (espectro vermelho) que tem características espectrais semelhantes a magnetita (linha branca em 7129 eV). Então há uma transição em 400 °C, que forma um segundo intermediário de Fe^0 , por sua vez, tem uma diminuição intensa da linha branca, característico do composto Fe_3C .³²⁰ É, portanto, observado na Figura 105 (a) que o resíduo a 550 °C não consiste de uma espécie pura, mas sim uma mistura de espécies de ferro com diferentes estados de oxidação.

A Figura 106 (a) mostra os difratogramas de raios X da argila laponita antes da troca iônica, após a adição de 14% de ferro e do seu respectivo nanocompósito a 25°C e a temperatura de 550°C. O padrão de difração obtido é bastante semelhante ao da amostra PMMA-Fe9%-Lap, porem a intensidade dos picos de NaCl e carbeto de ferro são maiores. Isso já era esperado, uma

vez, que a maior adição de ferro leva maior quantidade de dímeros de akaganeita que quando adicionados ao PMMA são desestabilizados ocorrendo a liberação de íons cloro para ligação Na-Cl, como também uma grande proporção de ferro levou a geração de mais espécies Fe_3C .

O espectro de FTIR (Figura 106 (b)) apresentado para o resíduo, provoca redução das bandas referentes à fase orgânica dos nanocompósitos, enquanto, os sinais que correspondem a parte siloxano evoluem tornando-se mais proeminentes e são atribuídos a espécies do tipo Si-O condensadas. Observa-se que a banda referente a ligação C=O não aparece na amostra após o tratamento térmico, diferente do que foi visto para amostra PMMA-Non, atestando o aumento da carbonização.

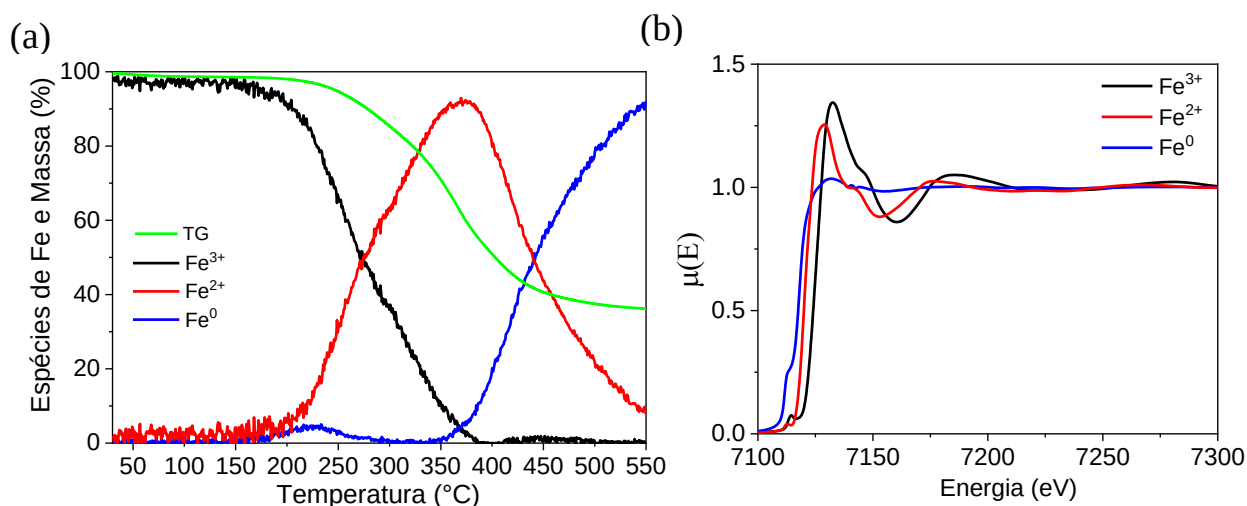


Figura 105. Comparação da curva termogravimétrica sob nitrogênio com as espécies determinadas por MCR-ALS (a) e espectros de XANES obtidos por MCR-ALS (b) durante a decomposição do nanocompósito PMMA-Fe14%-Lap.

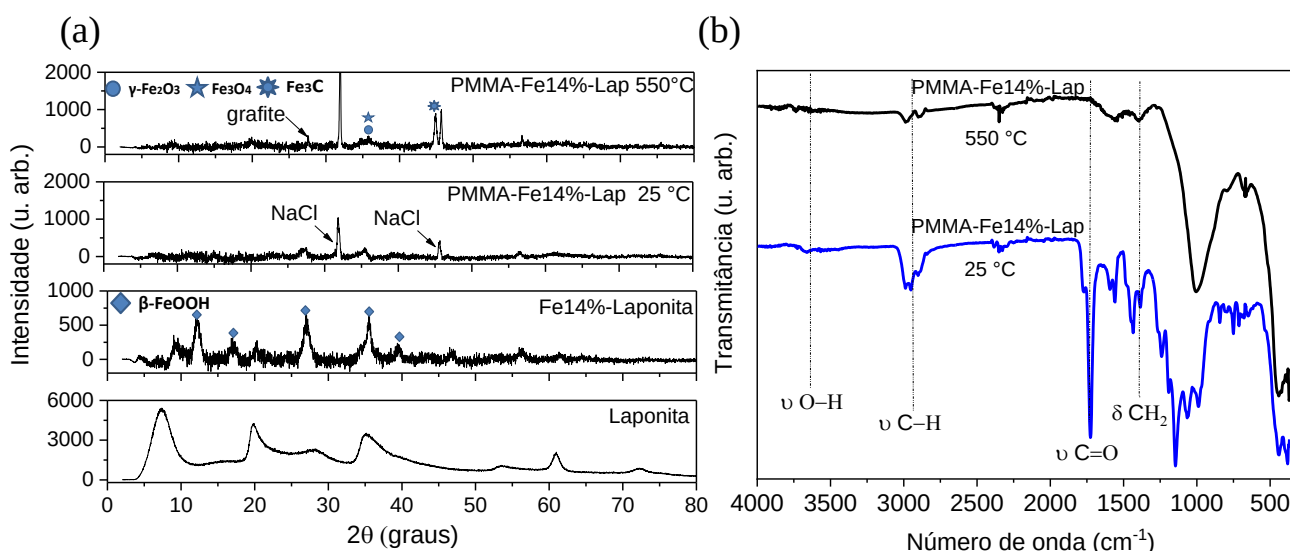


Figura 106. Difratomogramas de raios X (a) e FTIR (b) do nanocompósito PMMA-Fe14%-Lap obtidos *ex situ* antes e após o tratamento térmico sob atmosfera de N_2 .

A química de formação do carvão e a eficácia dos intensificadores da camada carbonácea dependem da temperatura de decomposição do polímero e a interação química do catalisador com o polímero e produtos de decomposição. É bem conhecido que o ácido de Lewis encontrados na argila estimulam a formação de carvão em estruturas poliméricas.¹⁹⁷ Esses locais de ácido de Lewis podem aceitar elétrons; podem coordenar com radicais orgânicos e podem abstrair um elétron de sítios vinílicos que promovem a reticulação da matriz.³²¹ Sendo assim, a maior proporção de carvão no nanocompósito PMMA-Fe14%-Lap está relacionado ao efeito catalítico dos íons Fe^{3+} , que facilita a formação de radicais em altas temperaturas durante a decomposição do polímero, promovendo a recombinação de radicais que geram diferentes tipos de produtos com volatilidade reduzida.

A Figura 107 mostra os resultados obtidos por Raman e espectrometria de massas mensurados de 25°C até 550 °C.

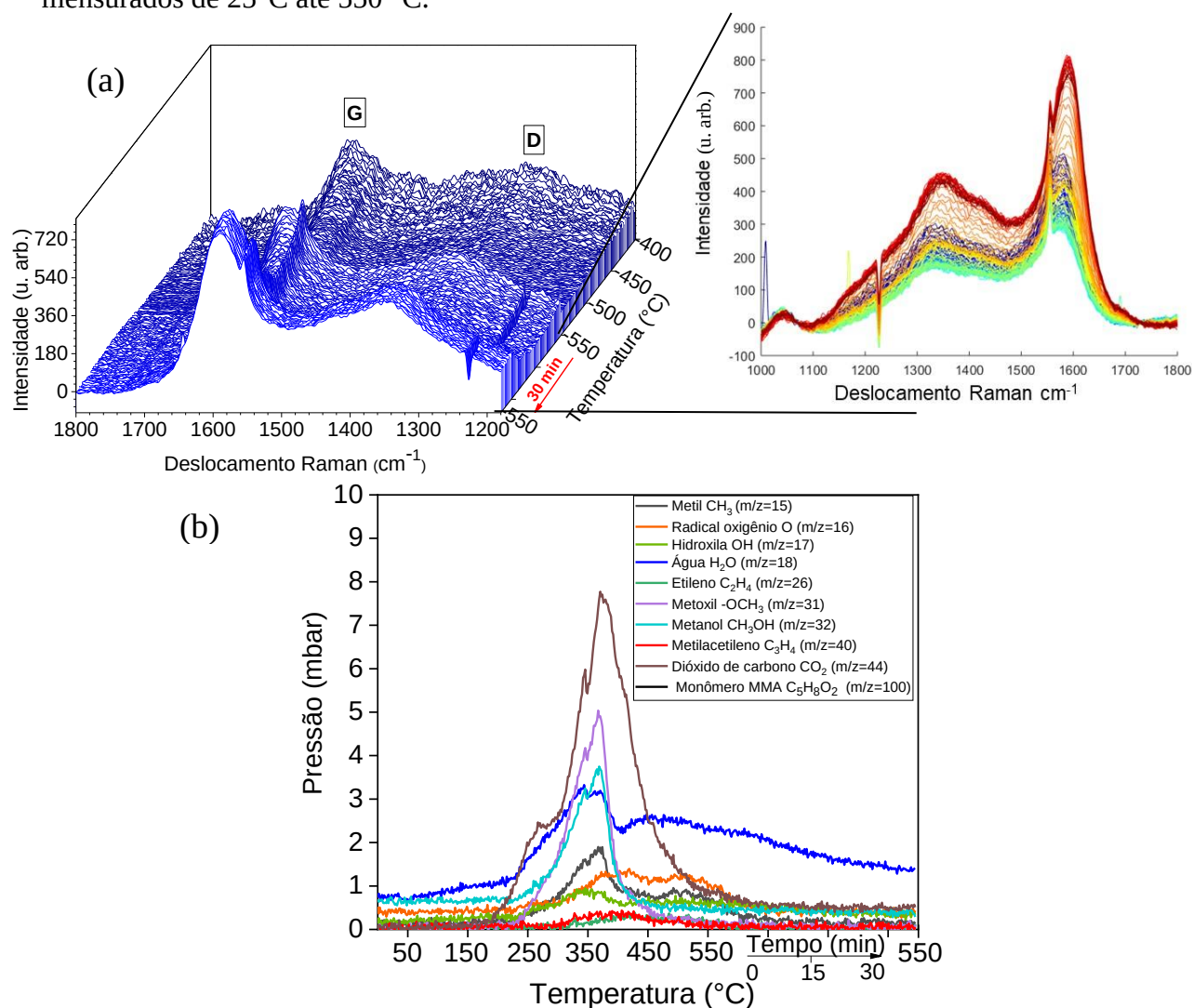


Figura 107. Espectros Raman para o resíduo carbonáceo do nanocompósito PMMA-Fe14%-Lap obtido durante a reação de decomposição (a). Evolução dos produtos da decomposição monitorada por espectrometria de massas (b).

Na amostra carbonizada, os dois picos atribuídos às bandas G e D de grafite são bem mais intensos que em relação as outras amostras. A formação de carvão começa durante a rampa de aquecimento coincidente com o final da decomposição do PMMA e início da formação da espécie Fe_3C , possui um decréscimo acima de 500 °C e têm seu máximo durante manutenção da temperatura em 30 min a 550 °C. Em outras palavras, a temperatura alta e constante por 30 min levou a formação mais consistente de coque. A presença de tais camadas gráficas fornece uma barreira física adicional para o transporte de massa. Portanto, uma maior concentração de ferro na estrutura levou a maior camada carbonácea no resíduo

A análise dos produtos que saem do reator (Figura 107 (b)) permiti relacionar as espécies advindas da cadeia de PMMA com o momento que se formam os intermediários reduzidos. A liberação de metoxil, metanol, e dióxido de carbono ocorrem em uma maior extensão de temperatura, com consequência de picos largos.

6.5 Nanocompósitos PMMA-M-Lap e PMMA-M

A evolução dos espectros XANES obtidos durante o tratamento em temperatura sob atmosfera de N_2 é mostrado na Figura 108. Ao contrário das amostras anteriores onde encontrou-se uma redução até Fe^0 , para o nanocompósito PMMA-M-Lap observa-se uma transição de fase, do tipo $\text{A} \rightarrow \text{B}$, sendo A o ambiente químico dos íons Fe^{3+} à temperatura ambiente, e B o ambiente químico dos íons Fe^{2+} reduzidos à 550 °C.

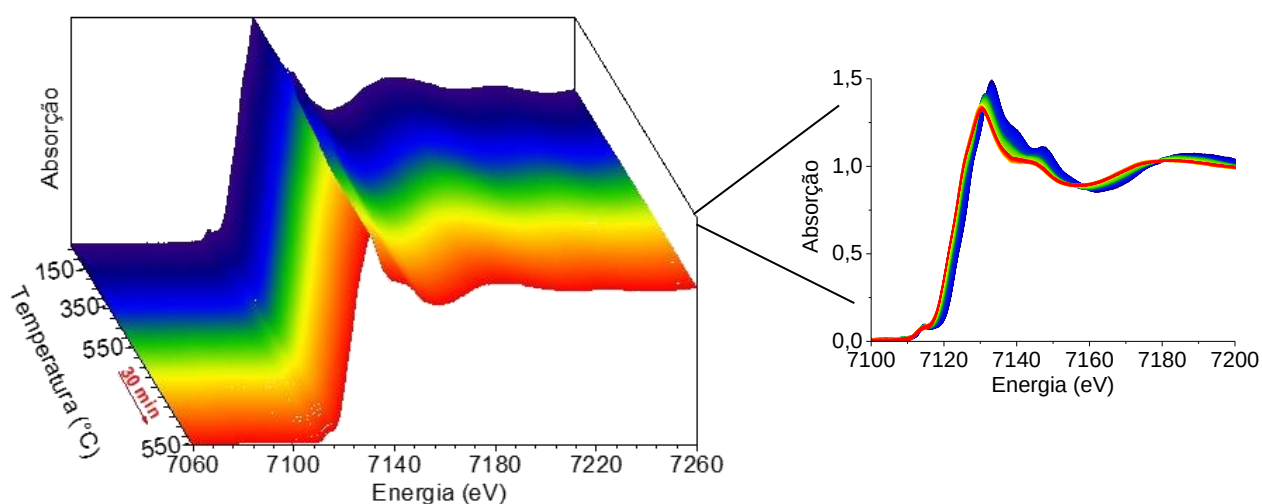


Figura 108. Evolução da borda de absorção de raios X registrada in situ durante o tratamento térmico do nanocompósito PMMA-M-Lap sob atmosfera de N_2 .

A Figura 109 (a) compara as bordas de absorção dos íons Fe presentes no nanocompósito PMMA-M-Lap nas temperaturas 25 °C, a 250 °C, 550 °C e do resíduo obtido após o aquecimento. Da temperatura ambiente até 250 °C, observou-se a redução na amplitude do máximo da borda de absorção, e a amortização do ombro centrado em 7147 eV. Em adição, o deslocamento para menor energia da borda de absorção é mais lento em comparação as amostra PMMA-Fe-argilas, sendo observado em temperaturas acima de 308 °C. Como visto no capítulo 5, não ocorre deslocamento da borda de absorção da argila M-Lap em 550 °C, enquanto no nanocompósito a borda de absorção apresenta recuo de -2,60 eV. A magnitude deste deslocamento é comparável com a referência magnetita.³⁰⁶

O espectro registrado à 40 °C, após o resfriamento da amostra, indica que íons Fe permanecem reduzidos a Fe^{2+} . Este resultado é semelhante ao observado no nanocompósito obtido com as Fe-argilas, na qual a redução dos íons Fe mostrou-se conservado em uma mistura de Fe^{2+} e Fe^0 .

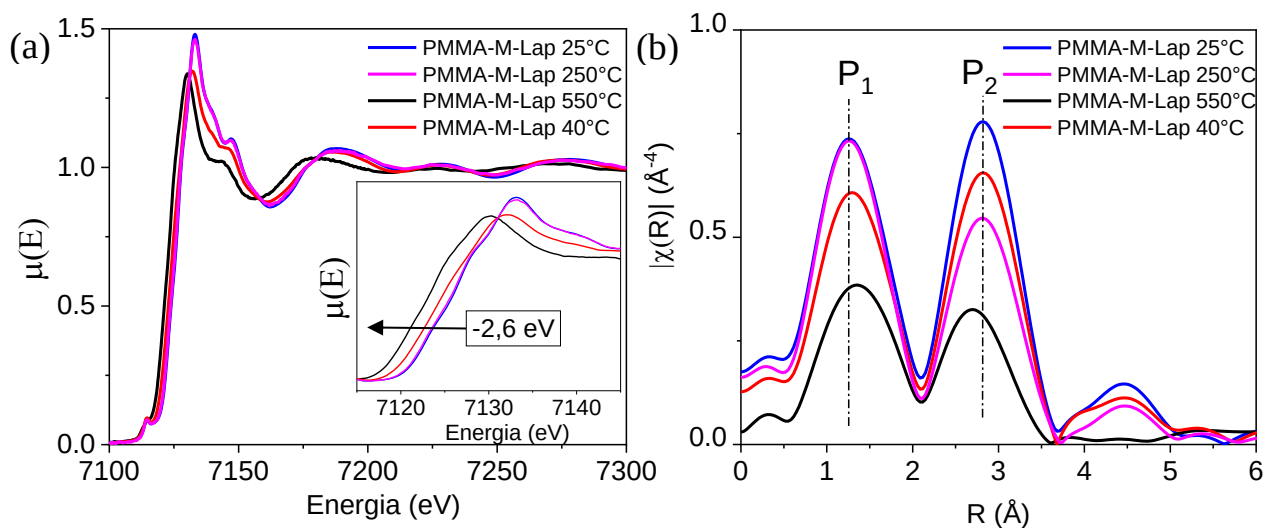


Figura 109. Espectros de absorção de raios X do nanocompósito PMMA-M-Lap a 25, 250, 550°C e resíduo obtido após o tratamento térmico e resfriamento a 40°C: (a) XANES, (b) Transformadas de Fourier (TF) das oscilações de EXAFS.

A TF das oscilações de EXAFS apresentadas na Figura 109 (b) mostram que não há mudança de fase expressiva nos espectros, porém ocorre uma importante redução na amplitude das oscilações, principalmente no pico P_2 . Esta redução pode ser atribuída à mudança do ambiente químico ao redor dos átomos de ferro associado a desordem estrutural ocasionada pelo fator temperatura. Além disso, verifica-se que o ferro é mantido em um ambiente óxido durante todo aquecimento, contrário ao que foi observado para amostras Fe-argilas.

No intuito de melhor compreender o efeito do tratamento térmico sobre o ambiente químico dos íons Fe realizou-se a análise quimiométrica por PCA e MCR-ALS partir dos espectros experimentais obtidos.

Os dados experimentais foram processados por PCA e os resultados são apresentados na Figura 110. No "scree plot" do PCA, observamos uma quebra na inclinação entre os componentes 3 e 4. Este resultado é confirmado pela figura da projeção e trajetória de scores no espaço PCA. Em contrário, a figura dos *loadings* indica que os componentes 3, 4, 5 e 6 contêm principalmente ruído.

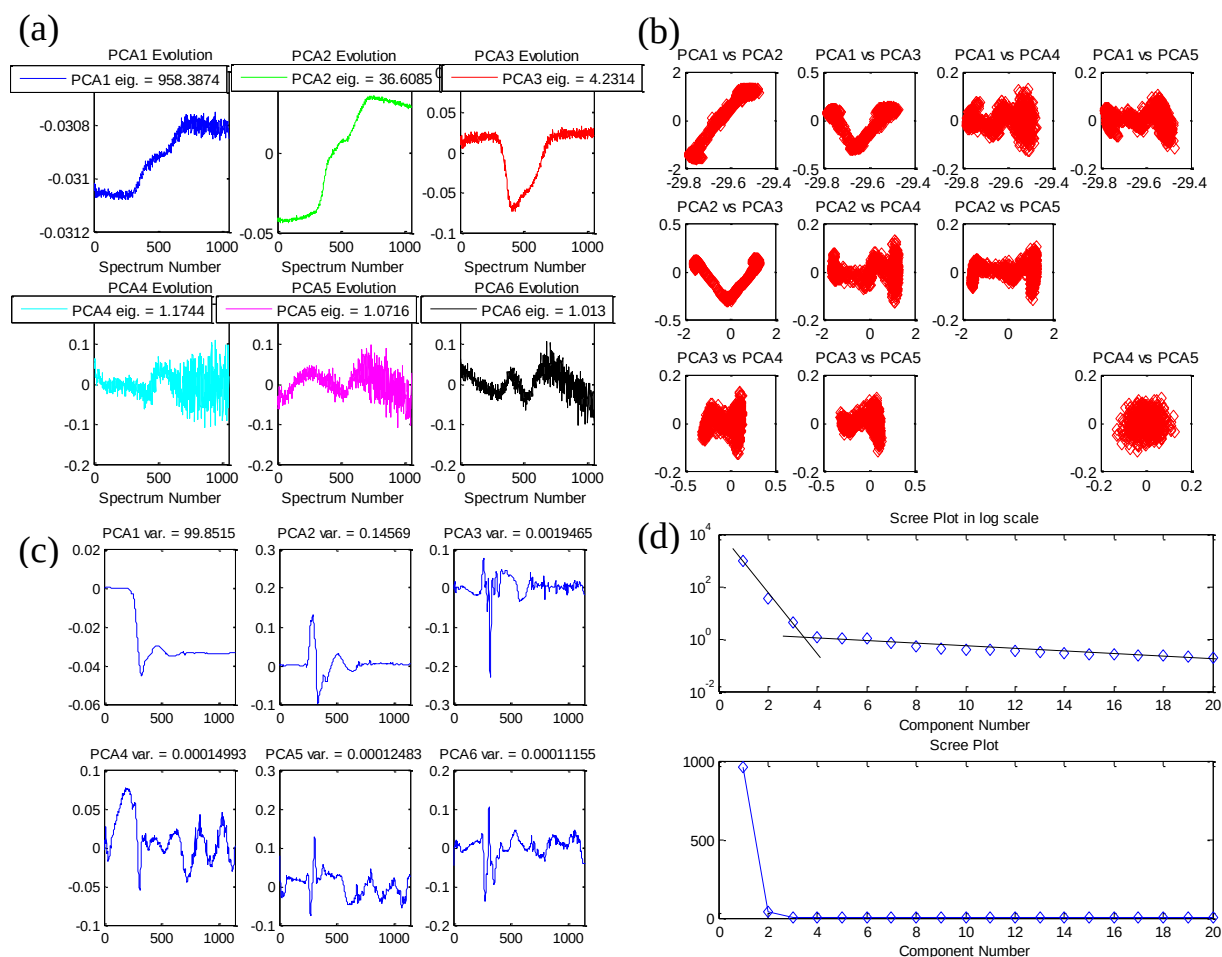


Figura 110. Resultados de PCA para o nanocompósito PMMA-M-Lap em atmosfera de N₂. (a) trajetória de scores, (b) projeções de scores, (c) loadings e (d) scree plot.

Uma análise MCR-ALS é, portanto, realizada para 3 componentes principais (Figura 111). A espécie de óxido inicial, MCR1, diminui rapidamente de 100% a 25 °C para óxido de 50% a 300 °C (curva preta) chegando a ser totalmente consumido em 550 °C. O consumo da espécie de óxido é acompanhado pela formação de um primeiro intermediário, MCR2, que atinge seu máximo (cerca de 80%) a 350 °C. O primeiro intermediário é parcialmente

consumido acima de 350 °C, enquanto o segundo intermediário, MCR3, está em seu máximo no final da rampa de aquecimento. Assim, ao final do tratamento térmico há uma mistura das fases intermediárias MCR2 e MCR3 na proporção de 60% e 40%, respectivamente.

A determinação das espécies finais de óxidos de ferro formados durante a decomposição térmica do nanocompósito PMMA-M-Lap foi feita através da combinação linear do resíduo obtido após o tratamento térmico a 550 °C. A Figura 112 representa o espectro de XANES (MCR3) após a rampa de aquecimento em comparação com amostras de referência de Fe₃O₄ e FeO. As amostras de referência utilizadas nesta seção foram obtidas pelo tratamento da maghemita em atmosfera redutora de H₂. Observou-se que o espectro calculado reproduz muito bem o espectro experimental. Portanto, durante o aquecimento do nanocompósito PMMA-M-Lap ocorrem as seguintes transformações: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \Rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \Rightarrow \text{FeO}$, obtendo magnetita e wustita em 550 °C. As transformações observadas seguem o diagrama de oxi-redução do ferro (diagramas de Chaudron) que delimitam as fronteiras de estabilidade dos óxidos de ferro e do metal a determinadas temperaturas, em função do potencial redutor da atmosfera gasosa.³²² É interessante notar que a wustita, Fe-O é metaestável abaixo de 570°C, no entanto acredita-se que a argila agrega estabilidade, funcionando como uma proteção as perturbações do ambiente, permitindo assim a ocorrência dessa fase de ferro a baixas temperaturas.^{306,322}

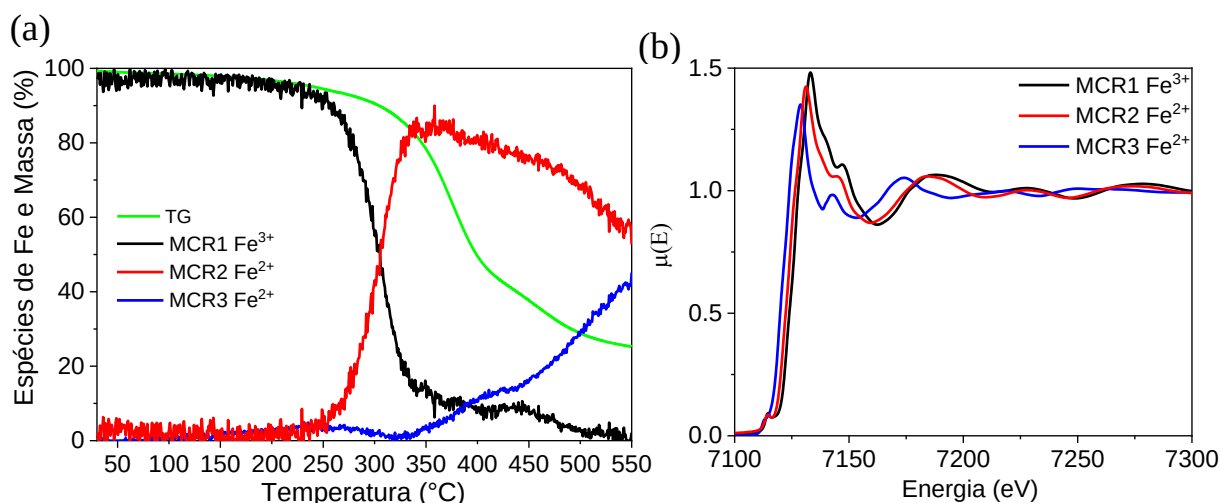


Figura 111. Comparação da curva termogravimétrica sob nitrogênio com as espécies determinadas por MCR-ALS (a) e espectros de XANES obtidos por MCR-ALS (b) durante a decomposição do nanocompósito PMMA-M-Lap.

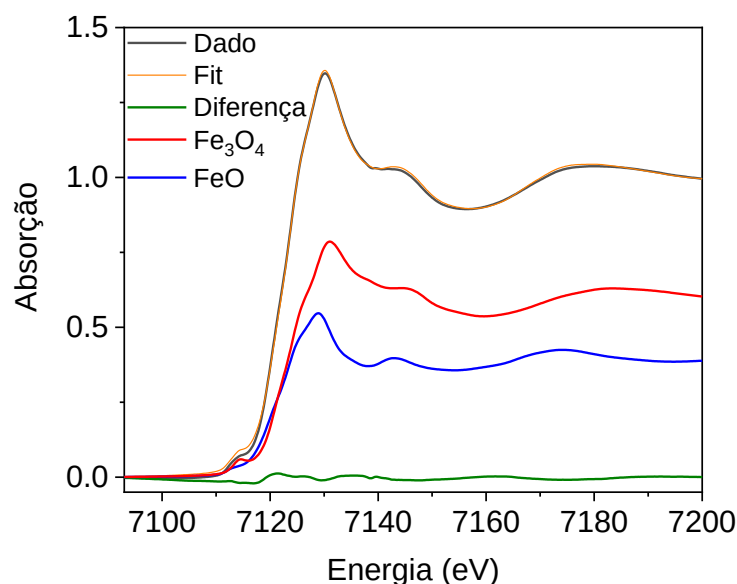


Figura 112. Combinação linear do espectro de XANES para o nanocompósito PMMA-M-Lap após a rampa de temperatura (MCR3).

A análise de DRX realizado *ex situ* após o tratamento térmico (Figura 113) mostra um perfil bastante semelhante a amostra do nanocompósito PMMA-M-Lap a 25°C. Induzindo a pensar que o resíduo após o resfriamento possui maghemita como constituinte e que o processo de redução foi totalmente reversível, porém se observado na Figura 108 a borda em 40°C apresenta um deslocamento para menor energia, caracterizando a presença de íons Fe^{2+} . Portanto, os picos cristalinos em $2\theta = 30,5^\circ$ e 36° são característicos da fase magnetita que foi formada após o tratamento térmico, como observado na combinação linear do espectro obtido por MCR-ALS. Ou seja, a fase magnetita persiste mesmo após o resfriamento.

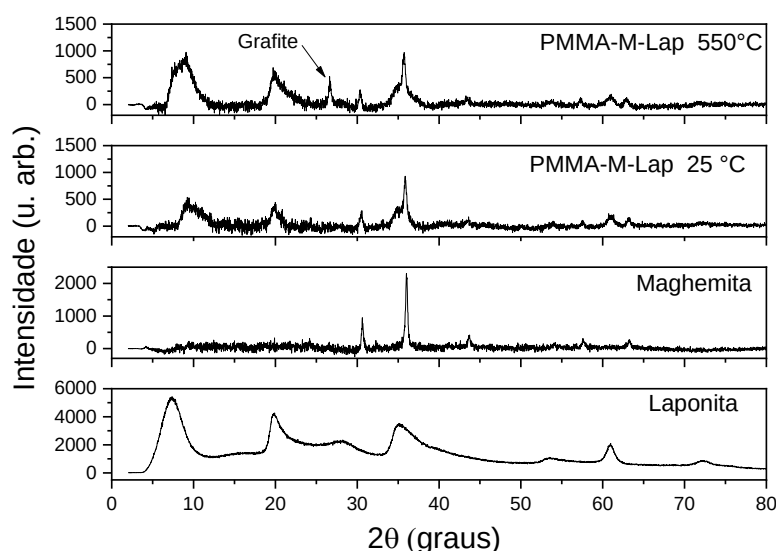


Figura 113. Difratomogramas de raios X do nanocompósito PMMA-M-Lap obtidos *ex situ* antes e após o tratamento térmico sob atmosfera de N_2 .

A aparente contradição dos resultados revelados por difração de raios X e absorção de raios X, evidencia, na realidade, a complementaridade dessas técnicas na elucidação estrutural e qualitativa. Isso porque a difração de raios X destaca apenas a porção cristalina da amostra, enquanto a absorção de raios X é sensível ao estado de oxidação do elemento químico, independente se as espécies analisadas possuem a mesma estrutura cristalina. A mudança de γ - Fe_2O_3 para Fe_3O_4 é uma transformação topotática, devido à semelhança de estruturas a maghemita é considerada como uma magnetita oxidada.^{323,324}

O espectro Raman do nanocompósito PMMA-M-Lap submetido ao tratamento térmico a 550°C em atmosfera de N_2 é apresentado na Figura 114 (a). Verifica-se que ocorre uma ligeira alteração no espectro na região de 1600 cm^{-1} , indicativo de formação de carvão do tipo grafítico. O baixo sinal observado é consequência da alta fluorescência ocasionada pela fase de ferro maghemita, sendo complicado o monitoramento da formação de carvão nesse caso.

A análise por espectrometria de massa (Figura 114 (b)) mostra um perfil bastante semelhante aos nanocompósitos anteriormente apresentados. Ocorre a formação dos principais produtos de decomposição do polímero de 300-400°C, o que corresponde ao final da decomposição do PMMA e também a região onde ocorre a formação de magnetita seguida de wustita.

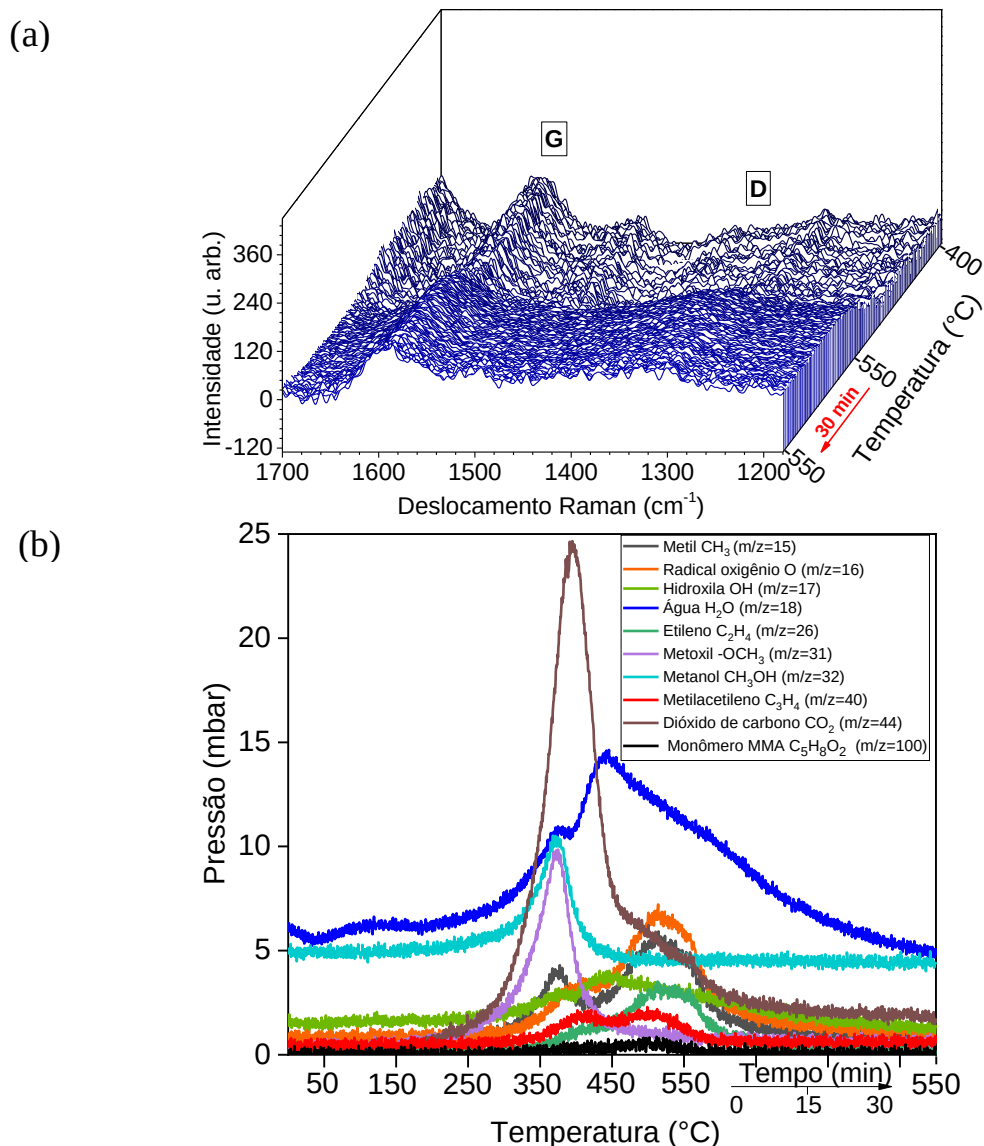


Figura 114. Espectros Raman para o resíduo carbonáceo do nanocompósito PMMA-M-Lap obtido durante a reação de decomposição (a). Evolução dos produtos da decomposição monitorada por espectrometria de massas (b).

A evolução dos dados experimentais durante a decomposição do nanocompósito PMMA-Maghemita (PMMA-M) é apresentada na Figura 115. O óxido de ferro inicial, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é reduzido lentamente, até uma transição mais abrupta por volta de 350 °C. Dessa forma, o perfil dos espectros indica que o ambiente químico dos íons Fe^{3+} da fase maghemita dispersa no PMMA, não é necessariamente o mesmo daquele observado na fase maghemita primitiva. Isso sugere que a presença do polímero altera a natureza das fases formadas. É interessante observar que em relação a amostra anterior o deslocamento de baixa energia da rampa de absorção, o sinal da redução do ferro, é maior para os nanocompósitos nos quais a argila também é incorporada.

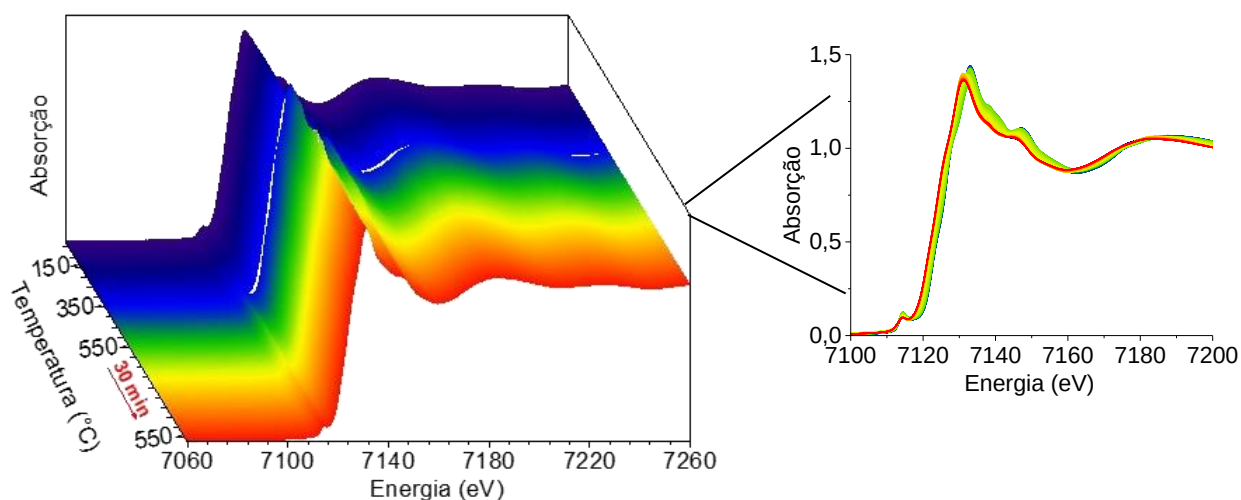


Figura 115. Evolução da borda de absorção de raios X registrada *in situ* durante o tratamento térmico do nanocompósito PMMA-M sob atmosfera de N₂.

A Figura 116 (a) compara o espectro de XANES do nanocompósito PMMA-M a 25 °C, 250 °C, 550 °C e 40 °C. Observa-se uma ligeira modificação da forma do espectro, que se torna mais estruturado em função do aquecimento, além de que a borda se desloca na direção de menores energias em temperaturas mais elevadas. Não houve deslocamento na borda de absorção para fase γ -Fe₂O₃ primitiva, enquanto para o nanocompósito, o deslocamento foi de -2,3eV, característico da presença da fase magnetita como previamente analisado para o nanocompósito PMMA-M-Lap. Destaca-se a reversibilidade do deslocamento da borda de absorção após o resfriamento, de todos os resultados dos nanocompósitos apresentados, a amostra com ausência de argila, apenas com óxido de ferro foi a que demonstrou total retorno da borda de absorção após o resfriamento. O resíduo observado possui espectro de XANES e TF (P1) bastante próximo da espécie inicial.

A Figura 116 (b) apresenta as transformadas de Fourier do espectro de EXAFS da primeira e segunda esfera de coordenação. Quando os íons Fe são reduzidos, espera-se uma mudança na distância de ligação, exceto se a troca de estado redox for acompanhada da modificação na geometria da coordenação. As TF mostram que na temperatura de 550 °C, as variações das distâncias de ligação, forma do espectro, sofrem pequenas transformações, sendo que a baixa intensidade leva em consideração também o argumento de temperatura. Por outro lado, os deslocamentos das bordas de absorção previamente apresentados, da ordem de 3 eV, indicam que quando as fases inorgânicas estão dispersas no PMMA o Fe³⁺ é reduzido à Fe²⁺. Este conjunto de observações permite concluir que a 550 °C, quando a fase maghemita está dispersa no PMMA, os íons Fe³⁺ estão parcialmente reduzidos, resultando em uma mistura Fe²⁺/Fe³⁺ característico da estrutura da magnetita.

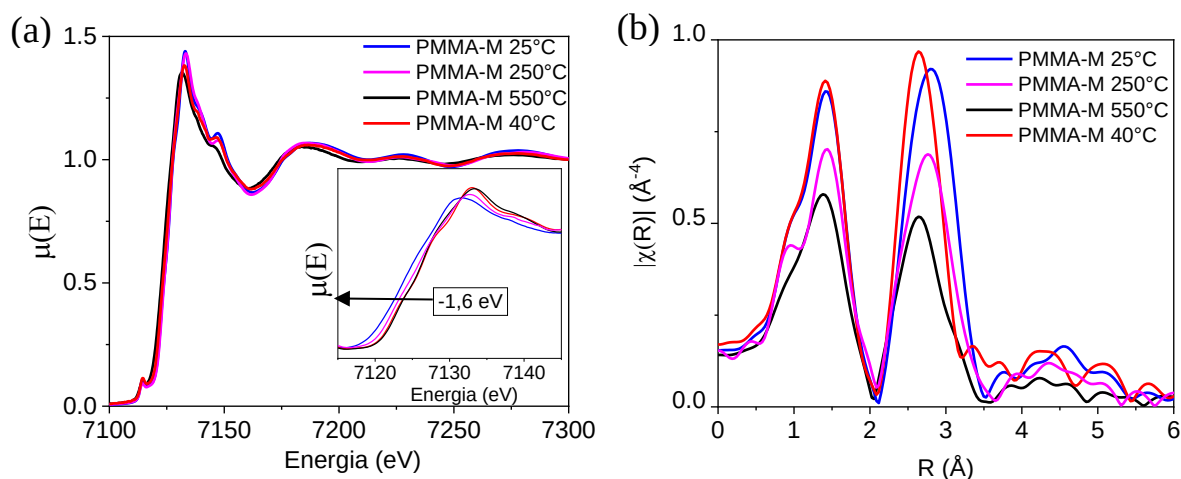


Figura 116. Espectros de absorção de raios X do nanocompósito PMMA-M a 25, 250, 550°C e resíduo obtido após o tratamento térmico e resfriamento a 40°C: (a) XANES, (b) Transformadas de Fourier (TF) das oscilações de EXAFS.

A análise por PCA sugere a presença de 2 componentes principais através do "scree plot", ocorre uma quebra na inclinação entre o 2 e 3 componente (Figura 117 (a)). Devido ao alto grau de ruído durante as medições, as demais análises de PCA não foram consideradas.

Assim, realiza-se uma análise por MCR-ALS com 2 componentes principais (Figura 117 (b)), o segundo componente principal (MCR2) é apresentado na Figura 117 (c) juntamente com a referência da fase Fe_3O_4 . Portanto, com dois componentes principais, o componente maghemita (MCR1) gradualmente se transforma em magnetita tal como observado para amostra PMMA-M-Lap. O padrão de magnetita utilizado foi obtido pela redução da maghemita comercial em H_2 , estudo também realizado por Colombo *et al.*³²⁵ e McKewan³²⁶. Aqui, porém, não ocorre formação da fase wustita, indicando que a argila tem um papel importante na transformação de $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$.

A Figura 118 apresenta a evolução das massas de diferentes fragmentos mensurados ao sair do reator durante a decomposição do nanocompósito PMMA-M. A análise da distribuição dos produtos advindos da decomposição randômica do PMMA se intensifica acima de 300 °C, com destaque para o fragmento do monômero em torno de 400 °C (curva em preto), principal produto de decomposição do PMMA, que não foi observado nos nanocompósitos contendo argila. Portanto, o fragmento de MMA comprova a importância do efeito de barreira proporcionado pelos argilominerais.

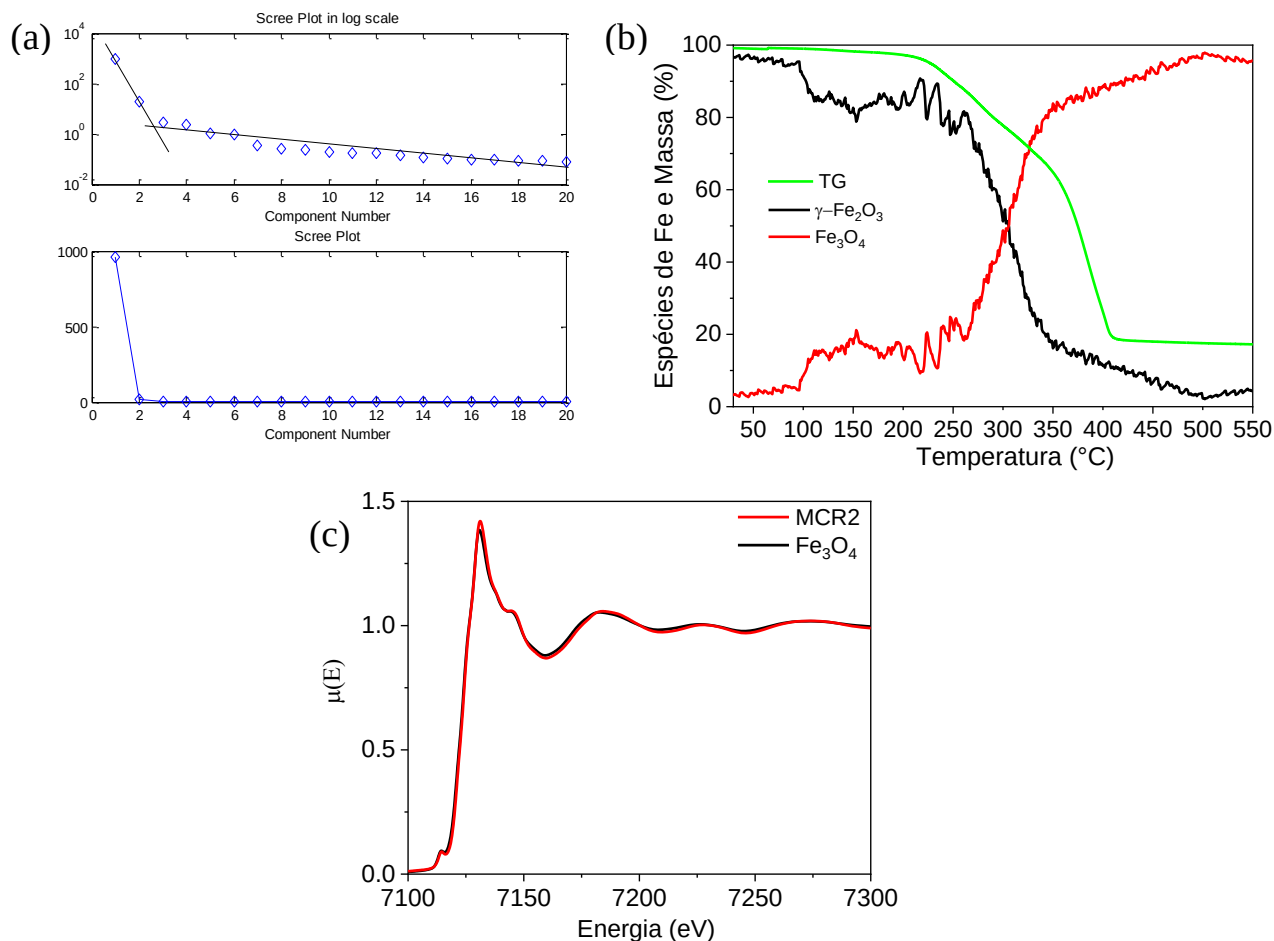


Figura 117. Resultado de PCA - scree plot (a) e combinação linear do espectro de XANES obtido por MCR-ALS (b) para o nanocompósito PMMA-M em atmosfera de N_2 .

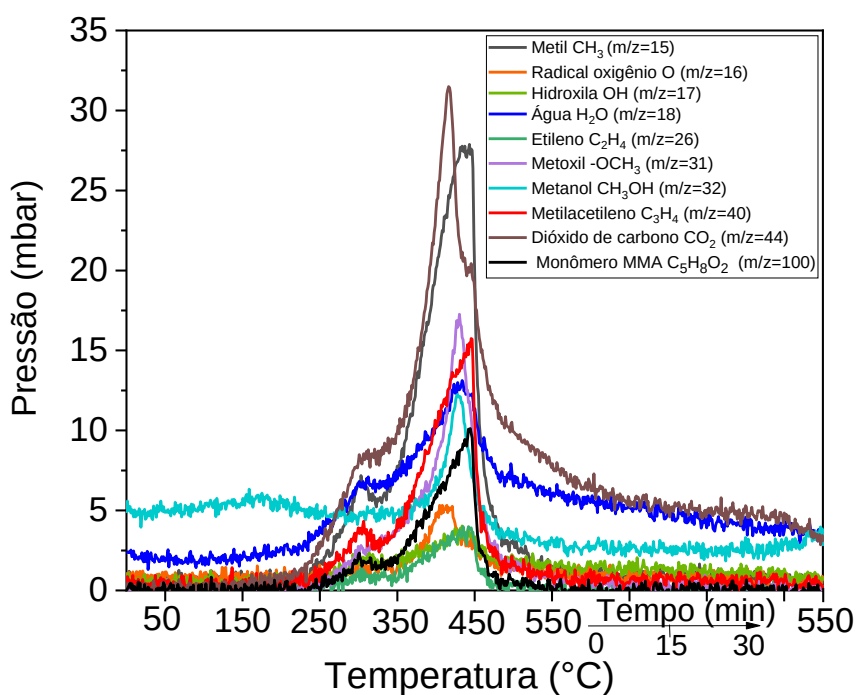


Figura 118. Evolução dos produtos da decomposição do nanocompósito PMMA-M monitorada por espectrometria de massas sob atmosfera de N_2 .

6.6 Nanocompósitos PMMA-G-Lap e PMMA-G

A variação dos espectros experimentais de XANES coletadas durante a decomposição do nanocompósito PMMA-G-Lap, nas mesmas condições das análises de TG, é apresentada na Figura 119. Esses espectros mostram uma rápida evolução do ambiente local do tipo hidróxido ao redor do átomo de ferro durante o aquecimento até 550 °C. Na verdade, a 300-350 °C, os espectros XANES mostram um desaparecimento parcial do pré-limiar, característico do ferro em um ambiente de óxido distorcido. Enquanto, a forma dos espectros da argila G-Lap sofreu uma leve mudança devido a transformação para hematita, no nanocompósito ocorre uma mudança tanto na forma como na posição da borda ascendente em direção à energia mais baixa. Esse deslocamento é resultado da diminuição do estado de oxidação do ferro, evidenciando o papel armadilha de radical desempenhado pelo ferro trivalente incorporado na argila durante a decomposição do polímero.

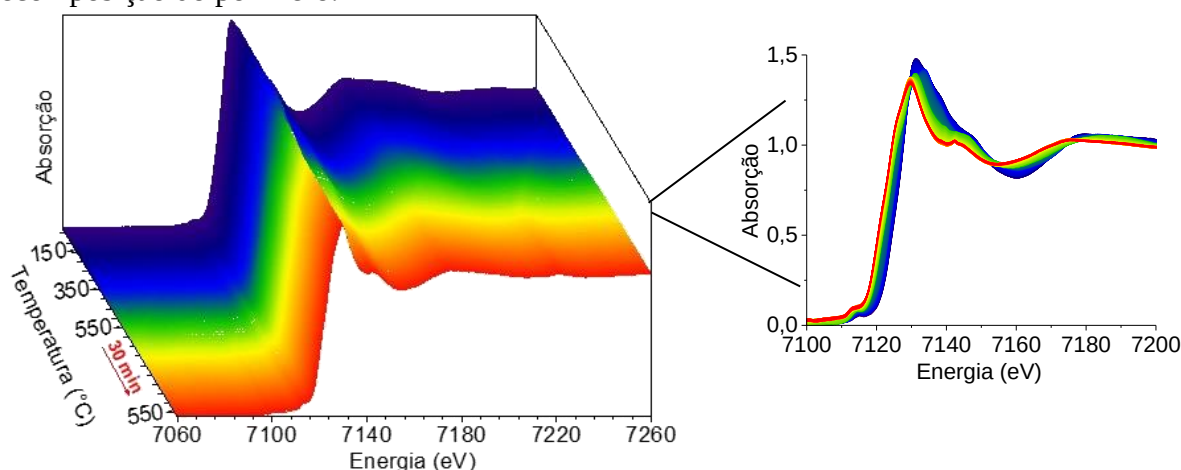


Figura 119. Evolução da borda de absorção de raios X registrada *in situ* durante o tratamento térmico do nanocompósito PMMA-G-Lap sob atmosfera de N₂.

A Figura 120 (a) mostra os espectros de XANES na borda de absorção dos íons Fe³⁺ a 25°C, 550°C, 40 °C e 250°C, enquanto a Figura 120 (b) detalha a parte EXAFS dos espectros de absorção no espaço de k (Å⁻⁴). A borda de absorção como o espectro de EXAFS a 250°C é menos intenso que a da amostra a temperatura ambiente. Conforme já discutido, essa redução de intensidade é causada pela desordem estrutural induzida pelo aquecimento. Em seguida, verifica-se o deslocamento da borda de absorção em -5,2 eV na temperatura de 550 °C, observando-se ainda a formação de um ombro centrado em 7143 eV. A magnitude deste deslocamento é comparável àquela apresentada pelos outros nanocompósito contendo argila. Após o resfriamento do resíduo o deslocamento observado na borda de absorção é de -3,4 eV, portanto, verifica-se uma tendência de retorno da borda de absorção para a posição original.

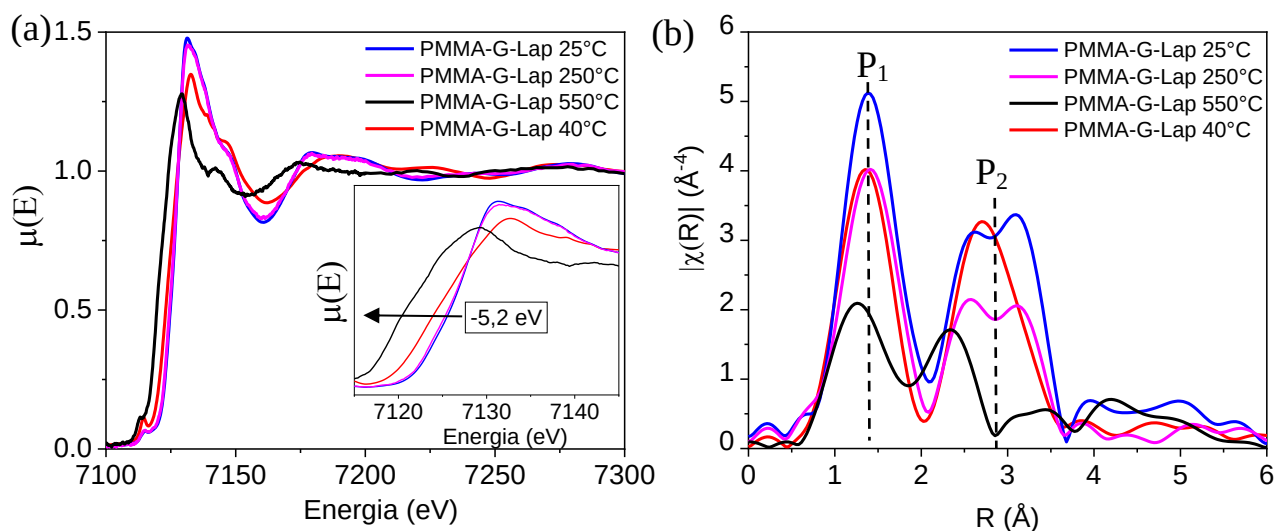


Figura 120. Espectros de absorção de raios X do nanocompósito PMMA-G-Lap a 25, 250, 550°C e resíduo obtido após o tratamento térmico e resfriamento a 40°C: (a) XANES, (b) Transformadas de Fourier (TF) das oscilações de EXAFS.

As oscilações EXAFS principalmente para P_2 mostram que há mudança de fase considerável nos espectros, indicando que o ambiente químico dos íons Fe é diferente do observado à temperatura ambiente.

Para fazer o melhor uso dos dados coletados durante a decomposição do nanocompósito PMMA-G-Lap, usou-se análises quimiométricas, por PCA e MCR-ALS. O "scree plot" da análise PCA apresenta uma quebra na inclinação entre o 4° e 5° componente (Figura 121), porem a linearidade não é precisa para os 4 primeiros pontos. Existem trajetórias para os 4 primeiros componentes na projeção de *scores* no espaço do componente em concordância com o resultado da trajetórias das *e scores*. O gráfico de *loadings* apresenta-se ruidoso a partir da extração do 3° componente.

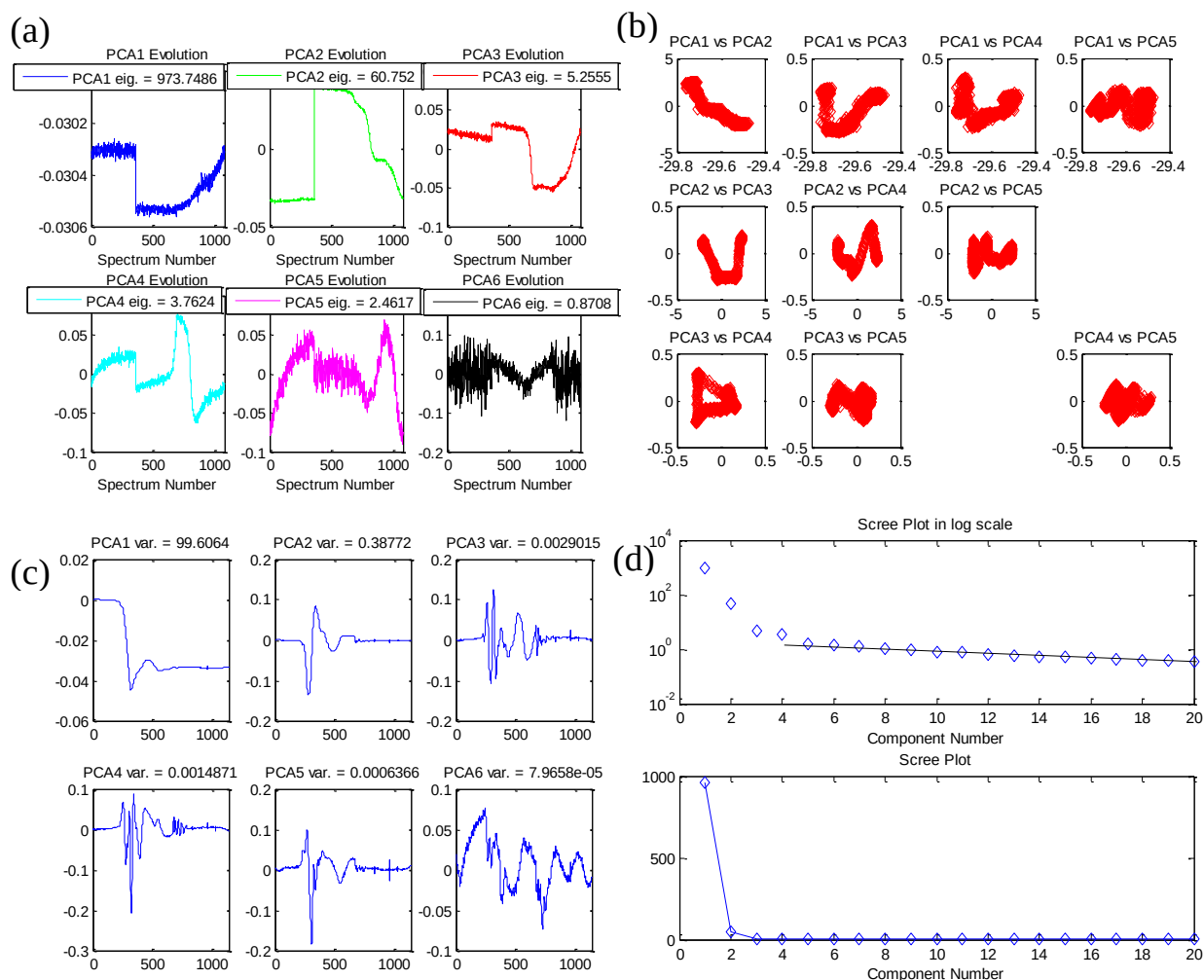


Figura 121. Resultados de PCA para o nanocompósito PMMA-G-Lap em atmosfera de N_2 . (a) trajetória de scores, (b) projeções de scores, (c) loadings e (d) scree plot.

Os resultados obtidos por MCR-ALS com 4 componentes principais são apresentados na Figura 122. O perfil de concentração mostra uma diminuição do hidróxido de ferro goethita em favor de um intermediário MCR2 (curva vermelha) que atinge 100% de presença em 300-310 °C. A espécie intermediária MCR2 se torna em um segundo intermediário com máximo em 350 °C, a faixa de temperatura desse MCR3 é coincidente com o deslocamento da borda de absorção visto no gráfico de XANES, detendo assim ferro reduzido na composição. Finalmente, a partir de 400 °C o resíduo é formado pela mistura das espécies MCR3 e MCR4.

A comparação dos espectros de XANES das espécies obtidas por MCR-ALS com padrões permitiu identificar que a espécie MCR2 apresenta o perfil da fase de ferro hematita (Figura 122) com máximo em 300 °C. É interessante notar que esta fase esteve presente como resíduo na amostra de argila primitiva, G-Lap, sendo a única transformação de fase observada na ausência do polímero. O fit do espectro da espécie MCR3 ocorre com a fase magnetita que

possui um certo patamar entre 350-500 °C; o que já era esperado devido à presença dos íons ferro em um estado de oxidação menor. E por fim, a espécie MCR4 corresponde a fase de ferro wustita começa a se formar em 300 °C e persiste até ao final do aquecimento.

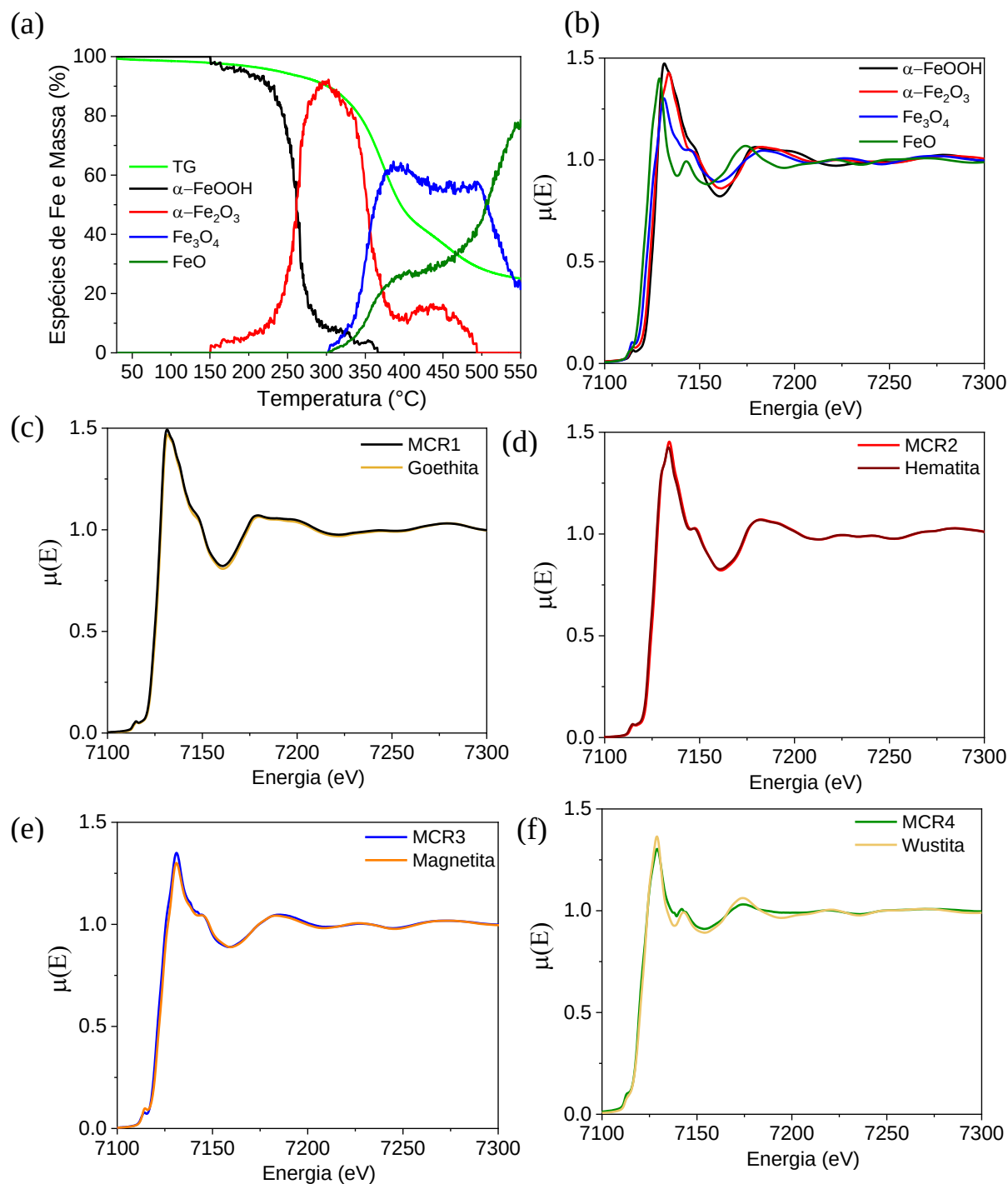


Figura 122. Comparação da curva termogravimétrica sob nitrogênio com as espécies determinadas por MCR-ALS (a) e espectros de XANES obtidos por MCR-ALS (b) durante a decomposição do nanocompósito PMMA-G-Lap. Combinação linear dos espectros de XANES utilizando espectros de referências (c), (d), (e), (f).

Portanto, em 550 °C temos uma mistura de fases de ferro, contendo 80% de FeO e 20% de Fe₃O₄. A não sobreposição perfeita dos espectros de referência com os espectros obtidos por MCR-ALS é devido à fatores como: condições diferentes de tratamento térmico; o composto de referência apresenta certo grau de pureza possuindo apenas vizinhos da mesma espécie, enquanto na presença da argila isso pode variar; como também o tamanho das partículas que interferem na cristalinidade do sistema e consequentemente na forma do espectro de XANES. Como mencionado no final do capítulo 5, há uma série de estudos relacionados as transformações da goethita até magnetita.³⁰⁹ Porém é inédito a ocorrência de transformações para fase metaestável FeO em temperaturas abaixo de 650°C, em atmosfera inerte.

A Figura 123(a) mostra os difratogramas de raios X do nanocompósito PMMA-G-Lap a 25°C e a temperatura de 550°C, o DRX da laponita e goethita foram adicionados para comparação. Verifica-se que após o tratamento térmico o difratograma de raios X do nanocompósito além de apresentar picos relacionados a argila laponita também possui picos correspondentes a fase de ferro magnetita em concordância com os resultados obtidos por XAS. A wustita possui sinais de difração em 35,7°, 41,5° e 60° (ICSSD n° 53519), o primeiro e último pico ocorrem em uma mesma região que a magnetita, porém o pico mais intenso em 41,5° não aparece no difratograma, indicando que a fase wustita não persiste após o resfriamento, por isso, o retorno da borda de absorção visto na Figura 120.

O espectro de FTIR (Figura 123 (b)) do resíduo mostra bandas referentes a espécies do tipo Si-O condensadas de 1000-400 cm⁻¹. Observa-se que a banda referente a ligação C=O não aparece na amostra após o tratamento térmico, enquanto que uma banda alargada de deformação angular de grupos CH₂ e ligações C-C ocorre na região de 1625-1400 cm⁻¹, esta última comprova a ocorrência de carbonitização.

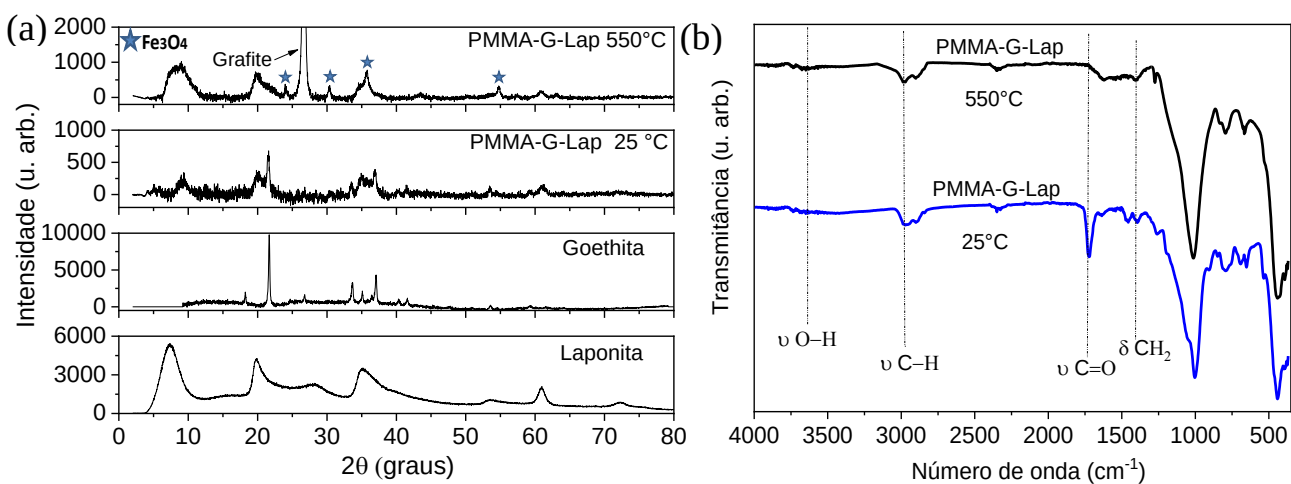


Figura 123. Difratogramas de raios X (a) e FTIR (b) do nanocompósito PMMA-G-Lap obtidos *ex situ* antes e após o tratamento térmico sob atmosfera de N₂.

A análise por espectrometria de massa mostra que ocorre a formação dos principais produtos de decomposição do polímero a partir de 300 °C, o que corresponde ao início da redução de Fe^{3+} à Fe^{2+} (Figura 124). A adição de goethita gera os mesmos produtos de decomposição iniciais observados também para as amostras em que foi adicionado FeCl_3 . Novamente, na presença da argila não é observado o sinal de massas do monômero MMA. A análise de Raman não foi adicionada devido aos problemas de fluorescência ocasionado pelo óxidos de ferro.

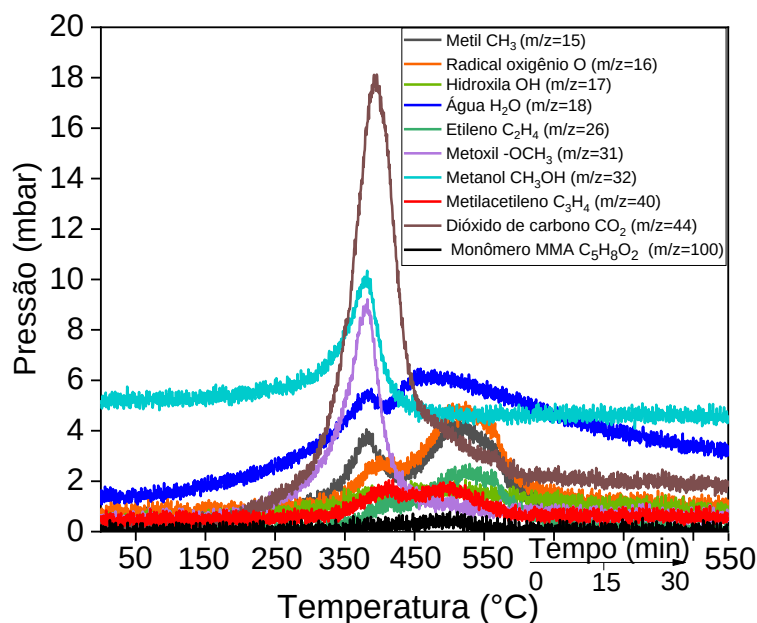


Figura 124. Evolução dos produtos da decomposição do nanocompósito PMMA-G-Lap monitorada por espectrometria de massas sob atmosfera de N_2 .

Durante a rampa de temperatura monitorada por espectroscopia de absorção de raios X ocorre mudanças nos espectros coletados para o nanocompósito PMMA-G (Figura 125). Em particular ao nível do pré-limiar começa a reduzir acima de 250 °C juntamente com deslocamento da borda que se intensifica em 350 °C; uma consequência da mudança do estado de oxidação do ferro para valores menores que +3, sugerindo também uma transição de espécies.

O espectro de XANES e a TF da região de EXAFS do nanocompósito PMMA-G a 25 °C, 550 °C, 250 °C e 40 °C é representado na Figura 126. Observa-se uma ligeira modificação da forma do espectro, que se torna mais característico de um óxido em função do aquecimento; modificação mais evidente na segunda esfera de coordenação (P_2). O deslocamento observado na borda foi de -3,4 eV, valor semelhante ao retorno da borda de absorção da amostra PMMA-G-Lap (40 °C), enquanto para goethita isenta de polímero o deslocamento foi de apenas -0,6

eV. Destaca-se uma intensa reversibilidade do deslocamento da borda de absorção após o resfriamento, comparável ao observado para amostra PMMA-M.

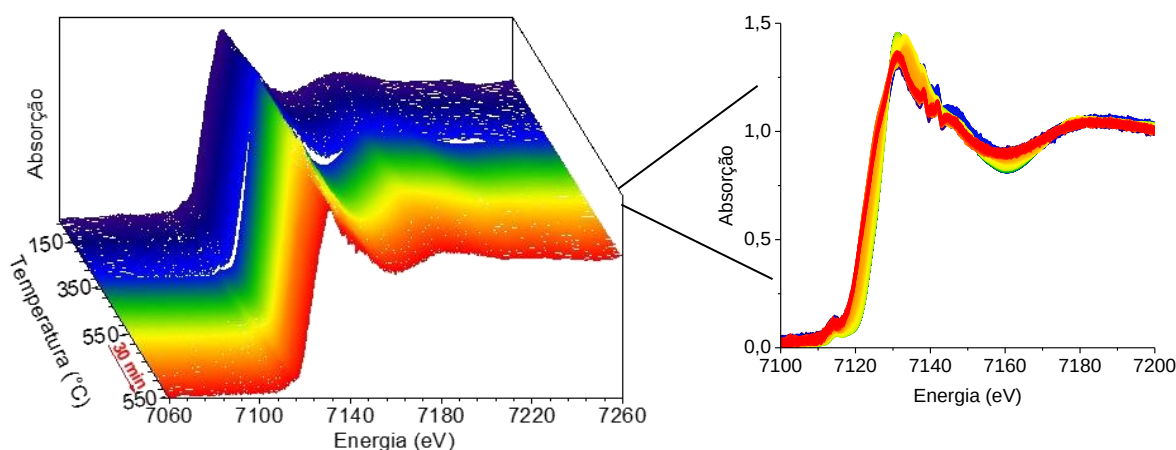


Figura 125. Evolução da borda de absorção de raios X registrada in situ durante o tratamento térmico do nanocompósito PMMA-G sob atmosfera de N_2 .

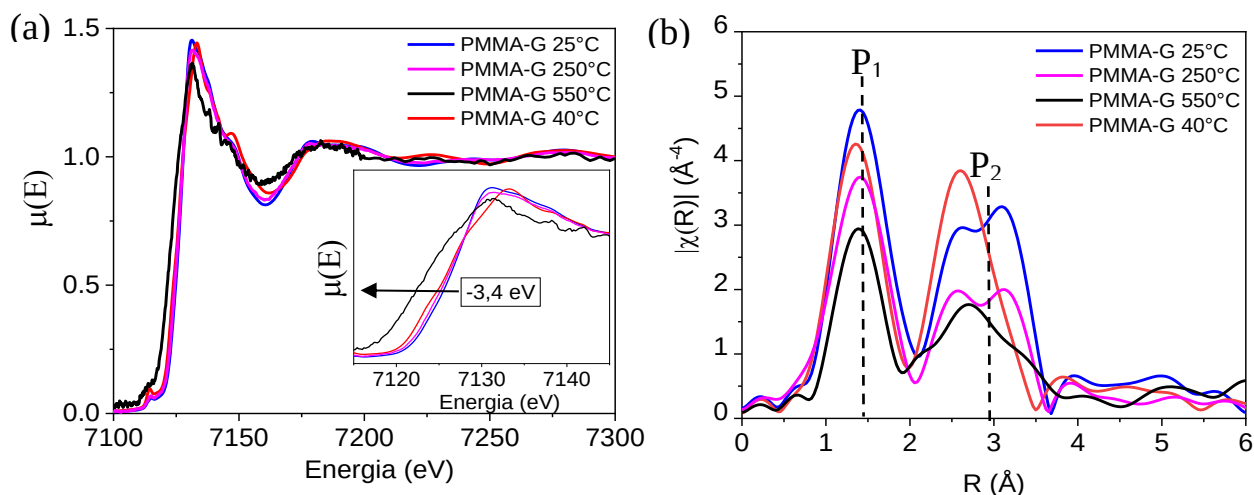


Figura 126. Espectros de absorção de raios X do nanocompósito PMMA-G a 25, 250, 550°C e resíduo obtido após o tratamento térmico e resfriamento a 40°C: (a) XANES, (b) Transformadas de Fourier (TF) das oscilações de EXAFS.

A análise do "scree plot" obtido por PCA mostra uma quebra na inclinação entre o 3º e o 4º componente (Figura 127). Esse resultado é confirmado através dos *loadings* calculados pelo SVD para cada componente. Os dados experimentais serão, portanto, processados com 3 componentes principais.

Os perfis de concentração (Figura 128) estão de acordo com a variação dos espectros experimentais observados na Figura 125. Na verdade, a concentração do hidróxido de ferro inicial (curva preta) diminui gradualmente para formar o intermediário MCR2 com máximo em 300 °C, a partir dessa temperatura começa-se formar a espécie MCR3.

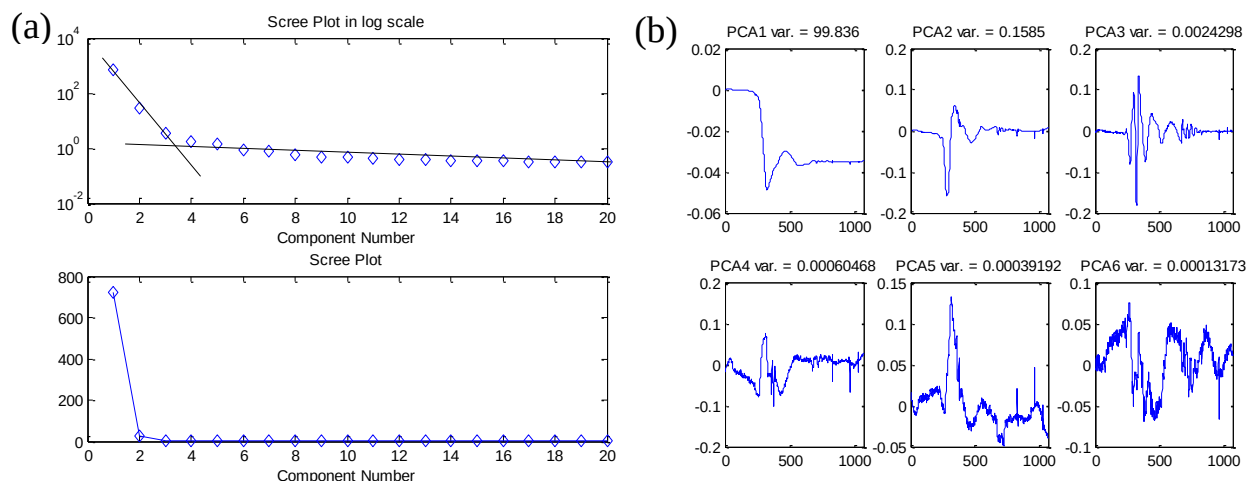


Figura 127. Resultados de PCA para o nanocompósito PMMA-G em atmosfera de N₂. (a) *scree plot*, (b) *loadings*.

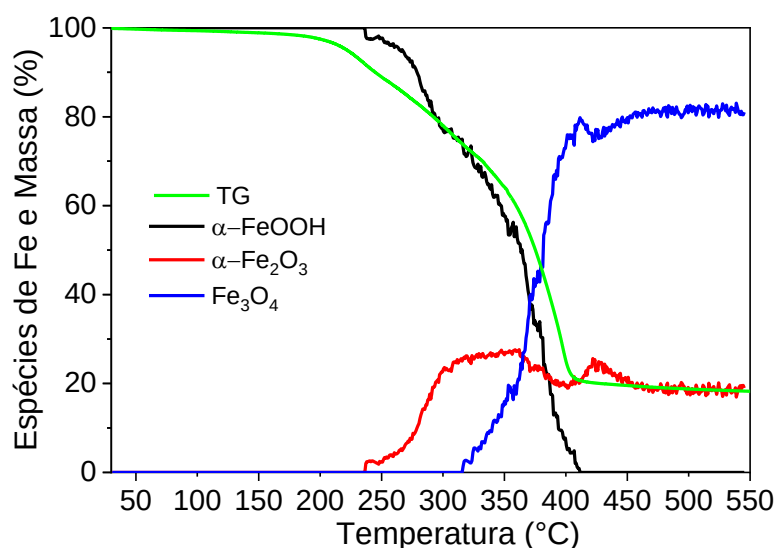


Figura 128. Comparação da curva termogravimétrica sob nitrogênio com as espécies determinadas por MCR-ALS para o nanocompósito PMMA-G.

A comparação dos espectros de XANES obtidos por MCR-ALS com padrões de óxido de ferro (Figura 129), indicam a presença de hematita como MCR2 e magnetita como espécie final, MCR3. Essas transformações de fases são semelhantes ao observado para amostra anterior, porém a presença da argila laponita parece influenciar na ocorrência de uma terceira transformação, de magnetita para wustita, em altas temperaturas durante a decomposição do nanocompósito PMMA-G-Lap.

A Figura 130 apresenta a evolução das massas de diferentes fragmentos mensurados ao sair do reator durante a decomposição do nanocompósito PMMA-G. Como observado para o nanocompósito PMMA-M, a ausência da argila coincidente com o aparecimento do fragmento

do monômero MMA como um dos produtos de decomposição da fase orgânica sob altas temperaturas.

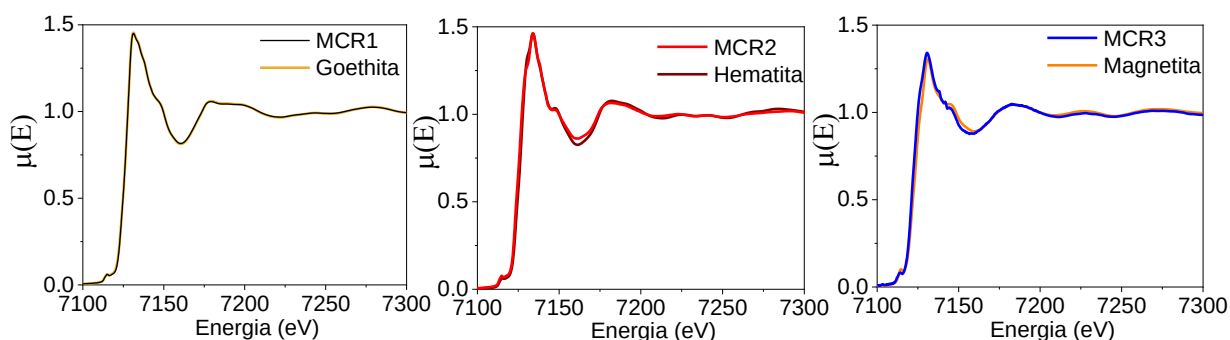


Figura 129. Combinação linear dos espectros de XANES obtidos por MCR-ALS durante a decomposição do nanocompósito PMMA-G.

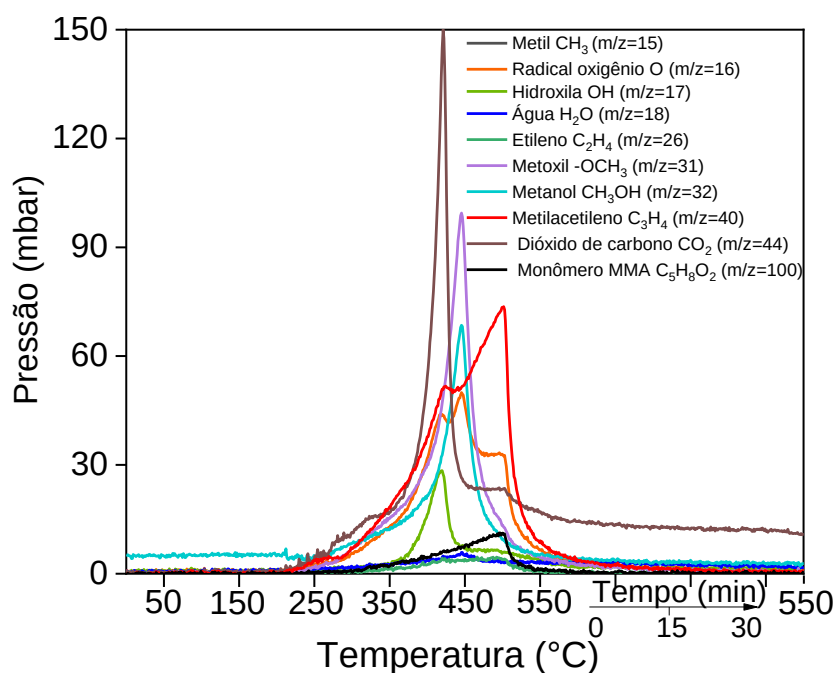


Figura 130. Evolução dos produtos da decomposição do nanocompósito PMMA-G monitorada por espectrometria de massas sob atmosfera de N_2 .

O PMMA sofre degradação térmica por meio de β -cisão nas extremidades da cadeia (descompactação)¹⁸⁶ para produzir o monômero, metacrilato de metila. O fato de o produto de degradação do PMMA na presença apenas dos óxidos de ferro ter o monômero implica não ocorra tão intensamente reações intermolecular, devido à estabilidade dos radicais que são produzidos. O efeito de *radical trapping* retarda as fases iniciais de degradação, porém não favorece reações intermoleculares que limitam a presença do MMA. Conforme reportado por Jang *et al.*¹⁸⁶, parece que a redução no pHRR está intimamente relacionada às mudanças na via de degradação provocadas pela presença da argila. Afinal, a argila leva a formação de uma

barreira que impede o transporte de massa e isola o polímero subjacente da fonte de calor. Esta barreira confina as cadeias poliméricas e a degradação é realizada em um ambiente superaquecido, o que leva a uma reação de recombinação radical seguida por uma cisão aleatória, com isso os radicais poliméricos produzidos podem sofrer diversas reações secundárias, desproporcionamento, cisão β , abstração de hidrogênio, transferência de radical e recombinação radical na presença da argila.

Os resultados referentes as transformações químicas na borda do Fe dos nanocompósitos em atmosfera de ar sintético são apresentados no apêndice do capítulo 6.

6.7 Elucidação dos mecanismos envolvidos na estabilidade térmica dos nanocompósitos

Considerando as análise de TG para os nanocompósitos com diferentes fases inorgânicas observa-se que o deslocamento de temperatura é mais importante sob ar do que sob N_2 , evidenciando a importância da argila como barreira de difusão ao transporte de O_2 . Ao mesmo tempo, verificou-se a formação de carvão que promove o isolamento térmico da massa polimérica retardando a sua degradação. Portanto, a barreira de difusão, à qual se atribui parte da estabilização dos nanocompósitos, parece ser uma combinação de efeitos entre a barreira promovida pela argila e a barreira promovida pelo carvão. Além disso, a saída do monômero apenas na ausência de argila reforça a atuação do mecanismo de barreira de difusão aos produtos de decomposição.

As curvas dTG apresentadas no capítulo 5 mostram que a presença de ferro na estrutura causa modificações nas propriedades de combustão como nos eventos de decomposição. O primeiro evento de decomposição do PMMA que ocorre no intervalo de temperatura entre 150-250°C é suprimido nos nanocompósitos enquanto o segundo evento entre 250-300°C, apesar de aparentar uma supressão parcial, é perceptível e ligeiramente deslocado para maiores temperaturas, enquanto para o terceiro evento a perda de massa é muito menor do que a observada para o mesmo evento no polímero. Essas modificações indicam que a quantidade de radicais formados na despolimerização cabeça-cabeça, cabeça-cauda e randômica é menor. Essa alteração pode ser claramente entendida a partir dos gráficos de especiação de ferro mostrados nesse capítulo. As espécies intermediárias contendo íons Fe^{2+} de acordo com o deslocamento ascendente da borda de absorção para os nanocompósitos apresentados, começaram a se formar em torno de 250 °C, com a quantidade aumentando a uma taxa constante. Em outras palavras, próximo a temperatura que corresponde à taxa de perda de massa

máxima do segundo evento (~300 °C) há uma aceleração notável da formação das espécies intermediárias de Fe^{2+} . Por volta de 360°C onde ocorre o terceiro evento concomitante com o máximo de formação de Fe^{2+} , para as amostras de argilas modificadas com FeCl_3 , as reações de oxirredução continuam até a formação de ferro metálico. Isso forneceu evidências claras que para os nanocompósitos de argilas ferrosas, os radicais formados durante o 2º e 3º evento foram eliminados pelos cátions Fe^{3+} inseridos nas argilas, produzindo as espécies intermediárias que variam entre Fe^{2+} e Fe^0 , atrasando a despolimerização por propagação radicalar e, conseqüentemente, diminuindo a perda de massa. Quanto ao primeiro evento, por não haver radicais ou carvão presente em baixa temperatura, fica evidente que este é suprimido pelo efeito de barreira de difusão ocasionado pela estrutura lamelar das argilas.

Além disso, um outro mecanismo predominante é o efeito do diluente gasoso. O efeito do diluente gasoso causado pelos vapores de água e dióxido de carbono liberados durante a decomposição do nanocompósito visto no gráficos de espectroscopia de massas; podem diluir os combustíveis na fase gasosa como também retirar calor do meio, de modo a agregar estabilidade ao PMMA.

O fenômeno de *radical trapping* fica evidente quando comparamos a curva TG com a evolução da posição da borda K de Fe (Figura 131). No início da rampa de aquecimento a energia da metade do limite de absorção se encontra em 7123-7124 eV, enquanto ao final da rampa esse valor cai por volta de 7119 eV. A mudança para menor energia da borda de absorção é decorrente das transformações do estado de oxidação do ferro presente nas argilas, óxidos de ferro como Fe^{3+} , que com o aquecimento é reduzido a intermediários à base de Fe^{2+} ou mesmo Fe^0 . A superposição das curvas de TG e de energia da borda K do Fe em baixas temperaturas indica a atuação do efeito de barreira oriundo das lamelas da argila, enquanto a tendência a superposição em altas temperaturas está relacionada ao efeito de barreira física adicional ocasionada pelo resíduo carbonáceo. O caminho tortuoso criado pelas folhas das argilas impede a permeação de gás através da matriz PMMA. O principal mecanismo exercido pela argila que contribui para estabilização do nanocompósito é o efeito de barreira, porém a não presença desta no nanocompósitos PMMA-M e PMMA-G o mecanismo predominante é o aprisionamento dos radicais formados na decomposição do PMMA.

Sendo assim, o efeito de sequestro de radicais corresponde à região não superposta, que está diretamente relacionada à região de temperatura em que se formam espécies reduzidas de ferro baseada na identificação das fases de ferro formadas pela análise multivariada durante o tratamento térmico. Observa-se que o efeito de *radical trapping* em Fe^0 é menos intenso que o

primeiro, uma possível explicação para esse fraco desempenho do ferro é que a reação de ferro com carbono para formar carvão de ferro identificados por MCR-ALS e difração de raios X compete com a eliminação de radicais, limitando assim o papel do ferro no incremento de estabilidade.

Dessa forma, os resultados com resolução temporal, obtidos usando técnicas acopladas, sugerem fortemente que o mecanismo adicional que agiu para retardar a despolimerização do PMMA foi a reação redox envolvendo cátions de ferro.

A análise visual do primeiro gráfico onde foi adicionado a curva de TG do nanocompósito PMMA-Lap para comparação, verifica-se que este é o arquétipo de uma matriz na qual a argila exerce uma barreira física ao transporte de massa de gás durante a degradação térmica do PMMA. Em contrapartida, os gráficos referentes aos nanocompósitos PMMA-Fe9%-Lap e PMMA-Fe14%-Lap apresentam um ligeiro incremento de estabilidade devido ao mecanismo adicional atuante, o efeito de *radical trapping* que se estabelece acima de 200 °C. Nota-se que a estabilização por sequestro de radicais é mais intensa na formação de intermediários de Fe^{2+} que em Fe^0 , como explicado anteriormente. Acima de 400 °C tem-se também o mecanismo adicional de barreira física devido ao carvão formado.

Por fim, o nanocompósito PMMA-M-Lap e PMMA-G-Lap deve seu desempenho na estabilidade térmica também à manifestação combinada do efeito de barreira e *radical trapping* até cerca de 410 °C. A maghemita captura efetivamente os radicais confinados pelas folhas de argila causando uma estabilização significativa do nanocompósito com um deslocamento significativo da perda de massa do nanocompósito PMMA-M-Lap em comparação com PMMA-Lap, comprovando, assim a significância do sistema estudado nesta tese. Acima de 410 °C, apenas o aprisionamento de radicais pelo ferro é responsável pela estabilização adicional do nanocompósito, uma vez que, além dessa temperatura, a laponita sozinha com PMMA exibe uma perda de massa quase estabilizada.

Portanto, os mecanismos de *radical trapping* e barreira de difusão seja pelas lamelas de argila, seja pela camada de carvão, coexistem. Porém, quanto maior o desvio da superposição maior a intensidade com que o efeito de *radical trapping* atua sobre o polímero, em contrário, quanto mais próximas as curvas, o efeito de barreira será mais expressivo no incremento de estabilidade.

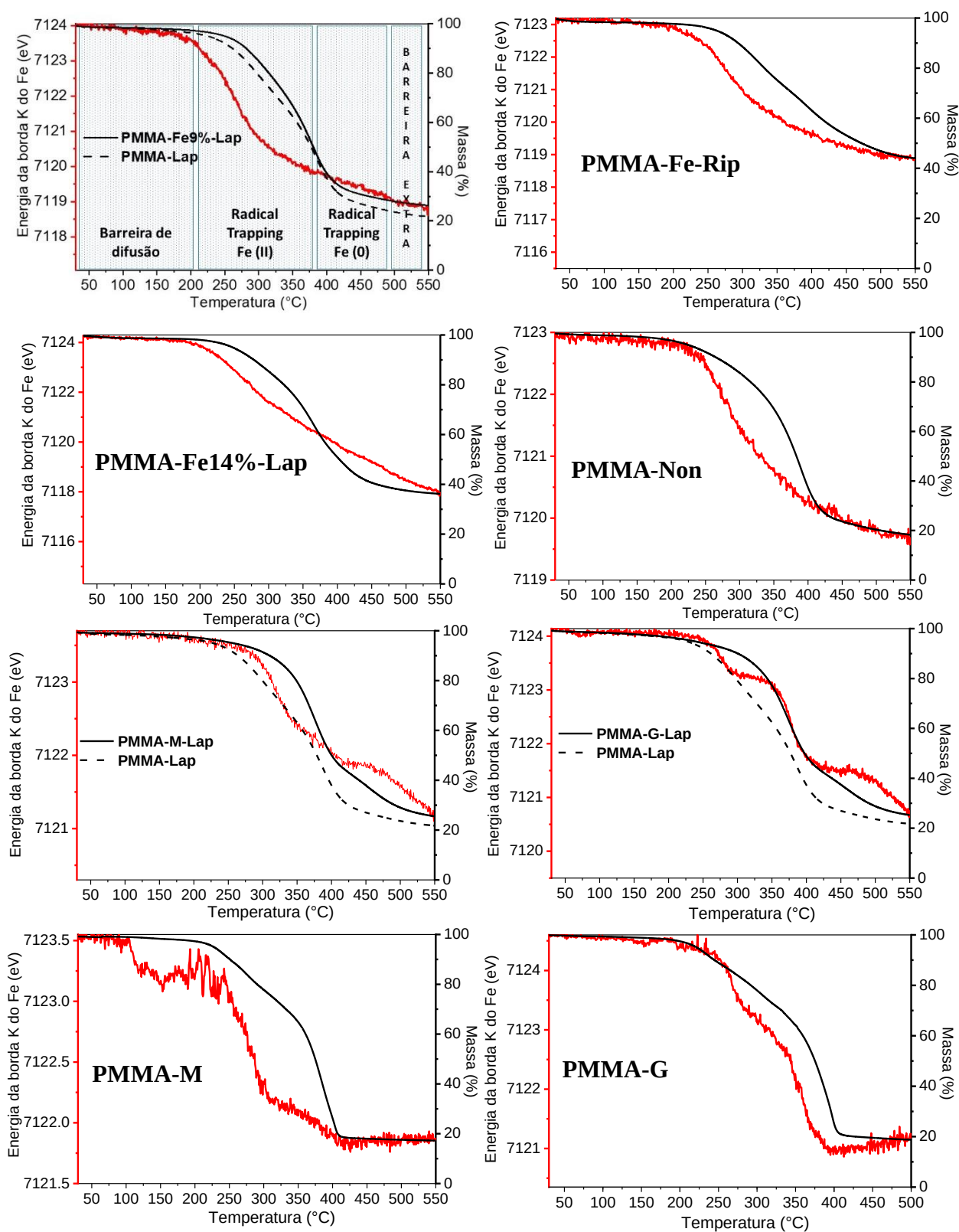


Figura 131. Comparação da energia da borda K de Fe, determinado pela absorvância normalizada com valor de coeficiente de 0,5, com a curva termogravimétrica dos nanocompósitos.

Segundo estudos prévios desenvolvidos por Wilkie *et al.*¹⁸⁶ e Carvalho *et al.*³⁰ os efeitos de barreira de difusão, no geral, são mais pronunciados do que o de *radical trapping*, sendo este

último mais significativo para baixas cargas de argila. E realmente é verificado isso. Apesar dos nanocompósitos Fe-Laponita apresentarem uma maior redução dos íons Fe, é o nanocompósito PMMA-G/M-Lap que obteve melhor estabilidade térmica. Esse resultado provavelmente está relacionado a intensificação do efeito de barreira pela combinação das cargas inorgânicas de óxido de ferro e argila atuando em conjunto com os outros mecanismos propostos. Outra evidência relatada neste estudo é que a redução do ferro é mais eficiente quando assistida pelo nanocofinamento de radicais causada pela presença da nanoestrutura lamelar.

6.8 Conclusões parciais

A redução dos íons Fe^{3+} , evidenciada pelas medidas de absorção de raios X sob atmosfera de N_2 , permite elencar que os íons Fe presentes na parte inorgânica dos nanocompósitos influenciam na decomposição do polímero PMMA através do mecanismo de *radical trapping*. Ou seja, os íons Fe^{3+} , ao abstrair o elétron desemparelhado do radical formado durante o aquecimento retardam a reação de despolimerização.

Observou-se que as amostras as quais foi adicionado FeCl_3 a redução do ferro levou a formação da cementita, sendo mais pronunciado para o nanocompósito PMMA-Fe14%-Lap. Para os nanocompósitos argila-óxido de ferro a redução ocorreu apenas de $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$. Essa redução passa por intermediários de hematita, magnetita até a formação de wustita. A presença da argila se mostrou importante para na formação da fase wustita e estabilidade de fases de ferro metaestáveis. Os nanocompósitos que após o resfriamento mostraram maior reversibilidade do processo de redução foram o PMMA-M e PMMA-G.

Além do efeito de *radical trapping*, as nanopartículas de argila também reagem com o polímero induzindo a formação de carvão; evidenciado pelas análises de Raman e FTIR. As análises de Raman revelam que a formação de carvão coincide com a terceira etapa de degradação do PMMA e com a formação do segundo intermediário de Fe reduzido.

A análise do gráfico de massas mostra que o nanoconfinamento proporcionado pela estrutura lamelar das argilas impede a libração do monômero MMA.

Por fim, verificou-se que as argilas atuam nos estágios iniciais de decomposição, até 250 °C, através do mecanismo de barreira de difusão ocasionado pelas lamelas, em seguida, até 400°C têm-se a contribuição do mecanismo de *radical trapping*, e ao final do processo um adicional do mecanismo de barreira de difusão, ocasionado pelo resíduo carbonáceo, na

estabilidade do PMMA. Sendo que como relatado, o mecanismo por barreira de difusão imposto pela carga inorgânica é o regente na estabilidade térmica.

CAPÍTULO 7.

Conclusões

7.1 Conclusões Finais

O método de troca iônica empregado permitiu a obtenção das argilas contendo 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 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.

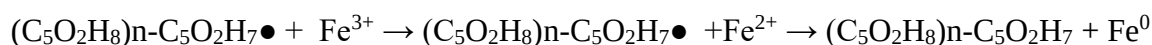
As análises térmicas dos nanocompósitos PMMA-argilas mostraram que a barreira de difusão é um dos mecanismos mais importantes na estabilização térmica do polímero. Os nanocompósitos estudados conferiram maior estabilidade em atmosfera de ar sintético. As argilas estimularam a formação de carvão durante 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°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 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 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$. Essa transformação se inicia por volta de 350°C-400°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 muita mais fácil para os íons Fe^{3+} fora das folhas da argila se movimentarem até as cadeias poliméricas e ataquem 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.

7.2 Perspectivas futuras

O planejamento fatorial (DoE, Design of Experiments) acompanhado pela incorporação de diferentes combinações de fases inorgânicas mostrou-se um vasto campo a ser explorado visando aprimorar o entendimento e controle estrutural do material como otimizar e padronizar a rota de síntese além de permitir a utilização de outros solventes menos danosos ao meio ambiente que o tetraidrofurano.

Análises de calorimetria de cone permitiriam explorar mais as propriedades de combustão, como ponto de ignição dos materiais apresentados. Sem ignição precoce e reduções semelhantes nas taxas de liberação de calor, os sistemas PMMA-Fe-argilas mostram um potencial significativo.

Uma análise criteriosa por imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), para verificar o grau de intercalação ou exfoliação do polímero entre as lamelas da argila será muito interessante para as demais amostras, e só não foi realizado porque a preparação das amostras utilizando ultramicrotomia requer especialização que não pode ser obtida devido ao cancelamento da formação e da realização das medidas (Proposal ID: TEM-C1 – 26029) no LNNano, em Campinas, em decorrência da crise sanitária.

Os íons metálicos presentes na estrutura da argila além do ferro (Mg^{2+} , Al^{3+} , Li^{+}) podem interferir de diferentes formas na estabilidade. A natureza química inerente e suas combinações podem conferir singularidade a cada argila em relação aos mecanismo inertes e reativos de

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 TiO₂ and Fe₂O₃ 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 nanocoatings 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. BALLET, 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 γ -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. **Artiber 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/FeCl₃ 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 CO₂ 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 γ -Fe₂O₃ (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 Fe₃O₄. **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 β -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.; NAGENDRAPPA, G.; PRAKASH, B. S. J. Surface acidity study of Mn⁺-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 ³⁺-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 Fe₂O₃-pillared clay: its preparation, characterization, and activities for selective catalytic reduction of NO by NH₃. **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 NO₂ 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 Fe₃O₄@SiO₂ 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 Fe³⁺ 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 α -Fe₂O₃ 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 feroxyhite 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 Fe₂O₃–SiO₂ 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. **Thermochimica 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_xC_y and Fe₃C 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.

APÊNDICE – Capítulo 3

Difratograma de raios X das fases inorgânicas primitivas ausentes em polímero após tratamento térmico termoxidativo.

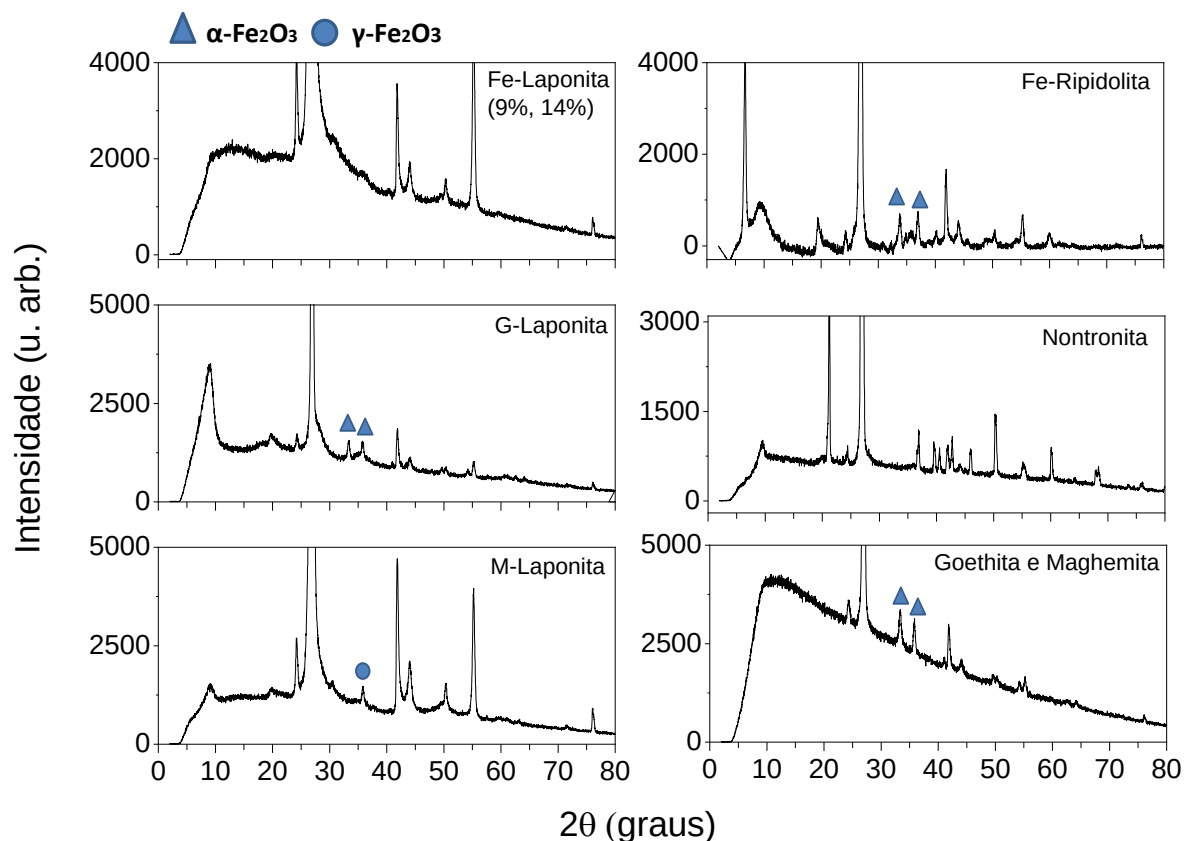


Figura A3. 1. Difratogramas de raios X das cargas inorgânicas coletadas *ex situ* após o tratamento térmico a 550 °C sob atmosfera de ar sintético.

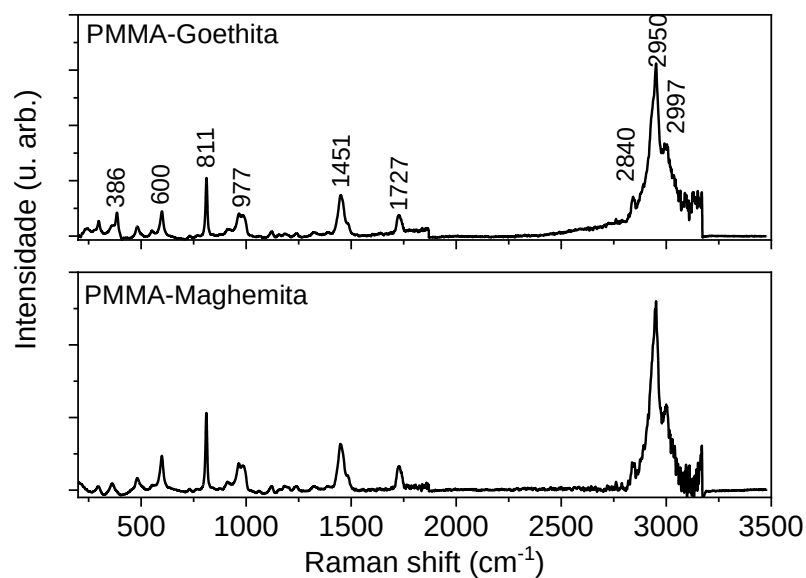


Figura A3. 2. Espectro Raman dos nanocompósitos PMMA-óxido de ferro.

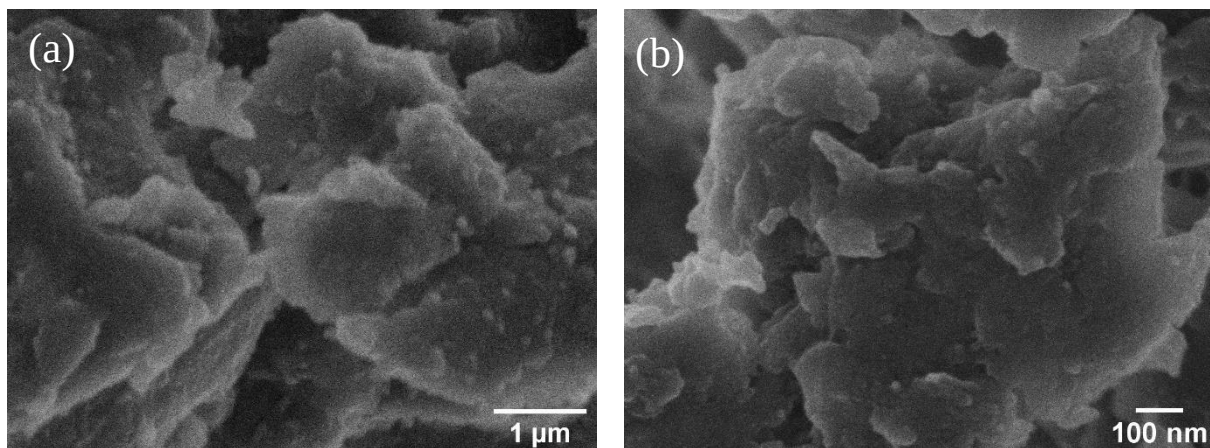


Figura A3. 3. Imagens de FEG-MEV dos nanocompósitos PMMA-Fe14%-Lap (a), PMMA-Non (b).

APÊNDICE – Capítulo 5

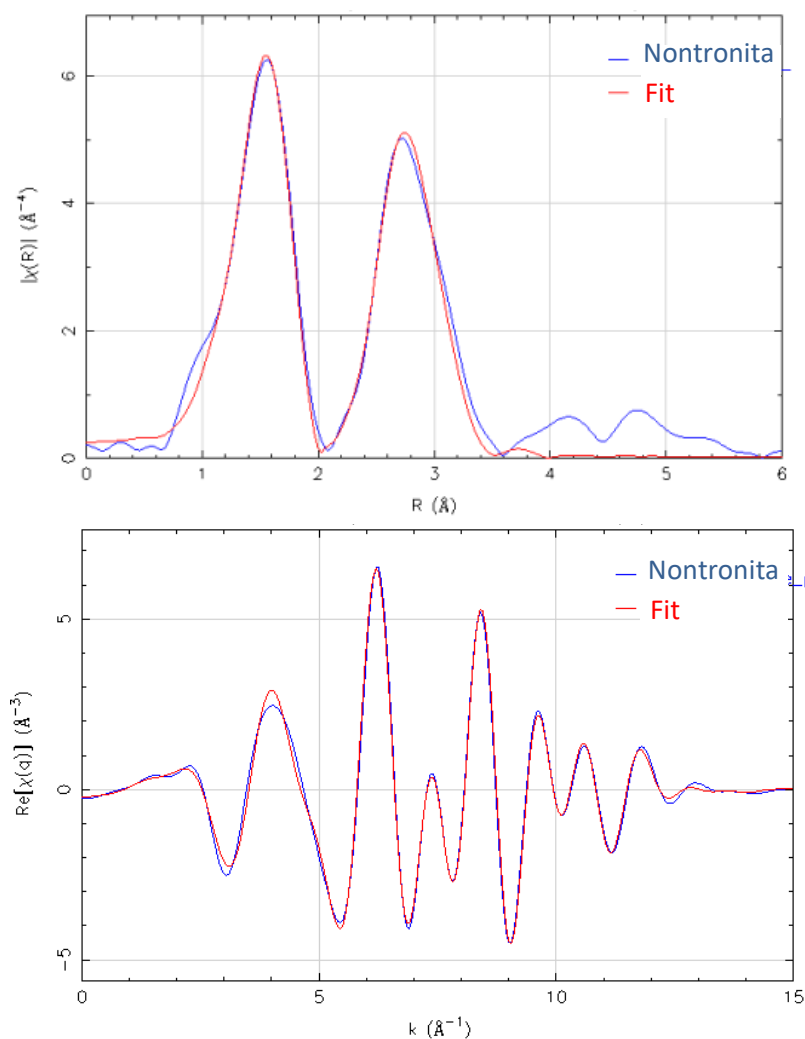


Figura A5. 1. Refinamento estrutural da primeira e segunda esferas de coordenação apresentadas sob a Transformada de Fourier (espaço R e q) do espectro de EXAFS mensurado a temperatura ambiente para argila nontronita.

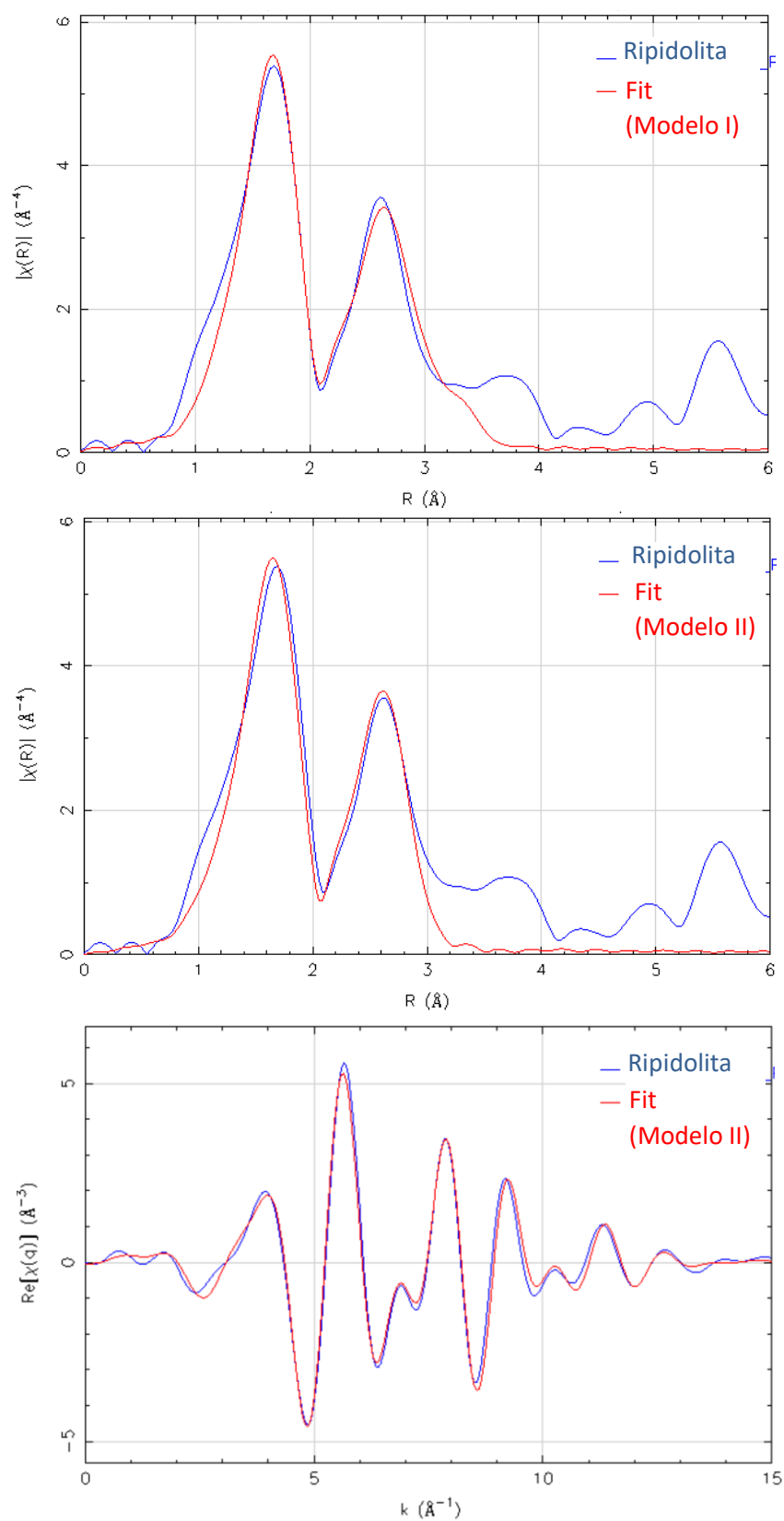


Figura A5. 2. Refinamento estrutural da primeira e segunda esferas de coordenação apresentadas sob a Transformada de Fourier (espaço R e q) do espectro de EXAFS mensurado a temperatura ambiente para argila ripidolita (modelo I e modelo II).

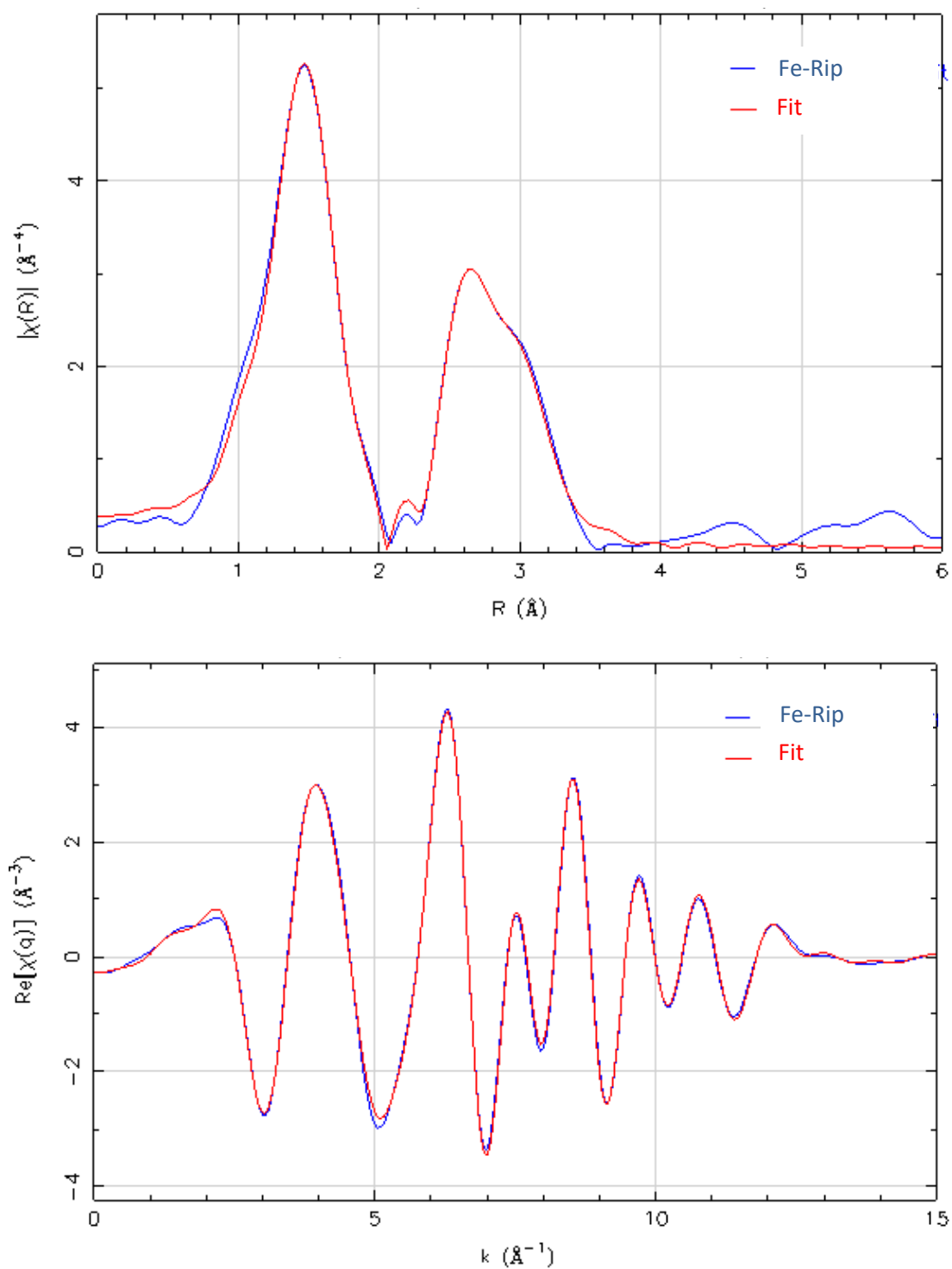


Figura A5. 3. Refinamento estrutural da primeira e segunda esferas de coordenação apresentadas sob a Transformada de Fourier (espaço R e q) do espectro de EXAFS mensurado a temperatura ambiente para argila Fe-ripidolita.

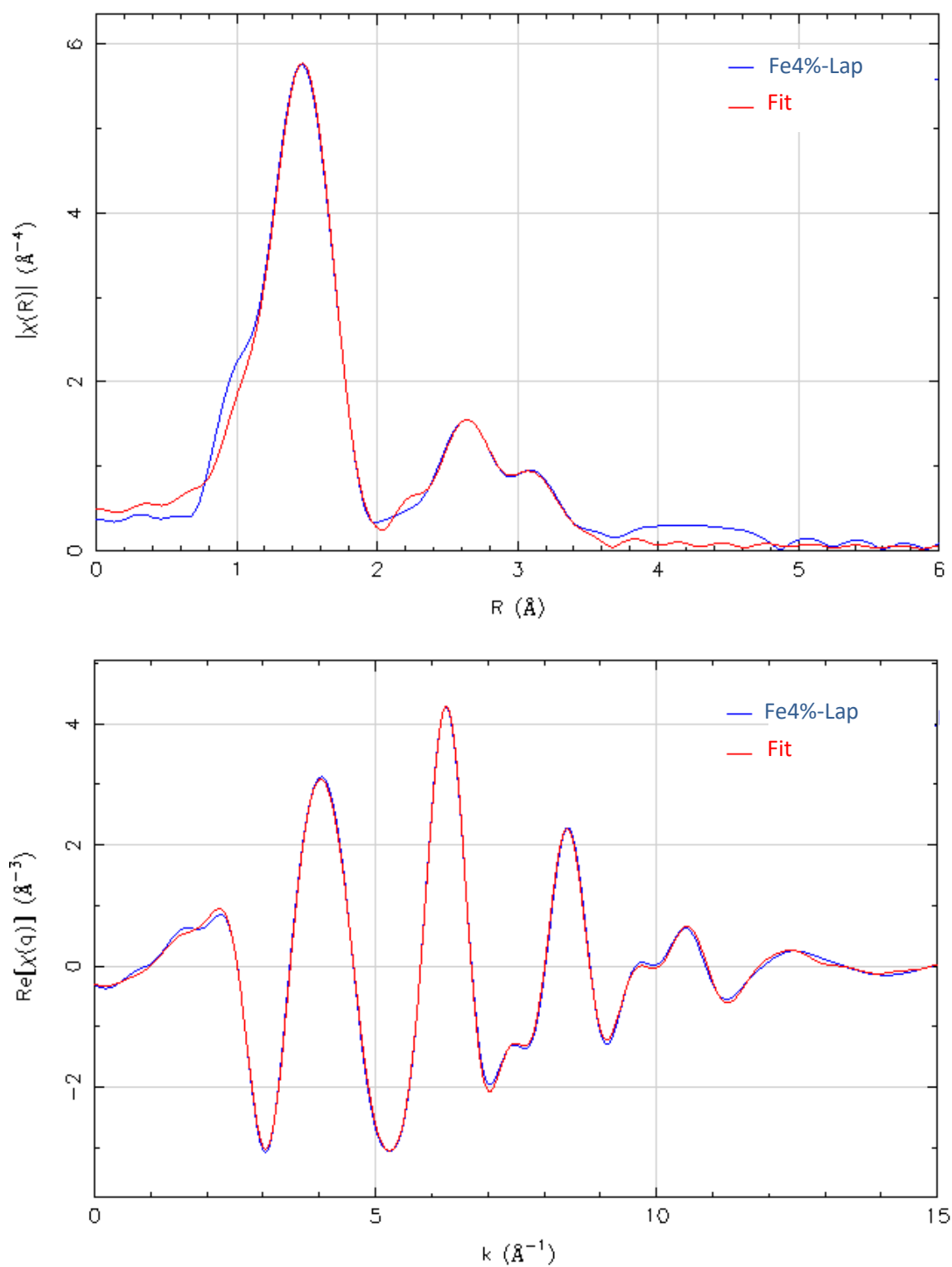


Figura A5. 4. Refinamento estrutural da primeira e segunda esferas de coordenação apresentadas sob a Transformada de Fourier (espaço R e q) do espectro de EXAFS mensurado a temperatura ambiente para argila Fe4%-laponita.

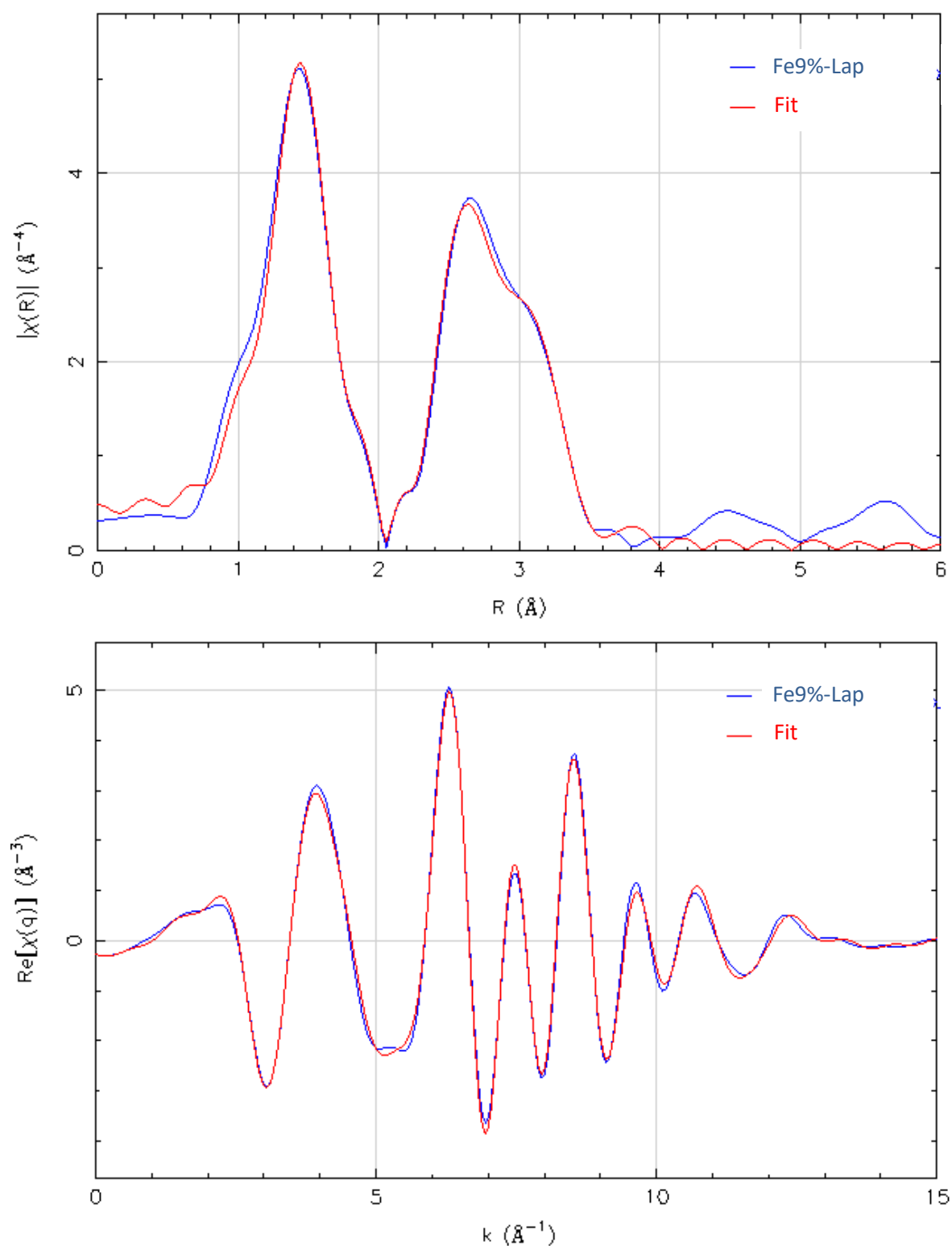


Figura A5. 5. Refinamento estrutural da primeira e segunda esferas de coordenação apresentadas sob a Transformada de Fourier (espaço R e q) do espectro de EXAFS mensurado a temperatura ambiente para argila Fe9%-laponita.

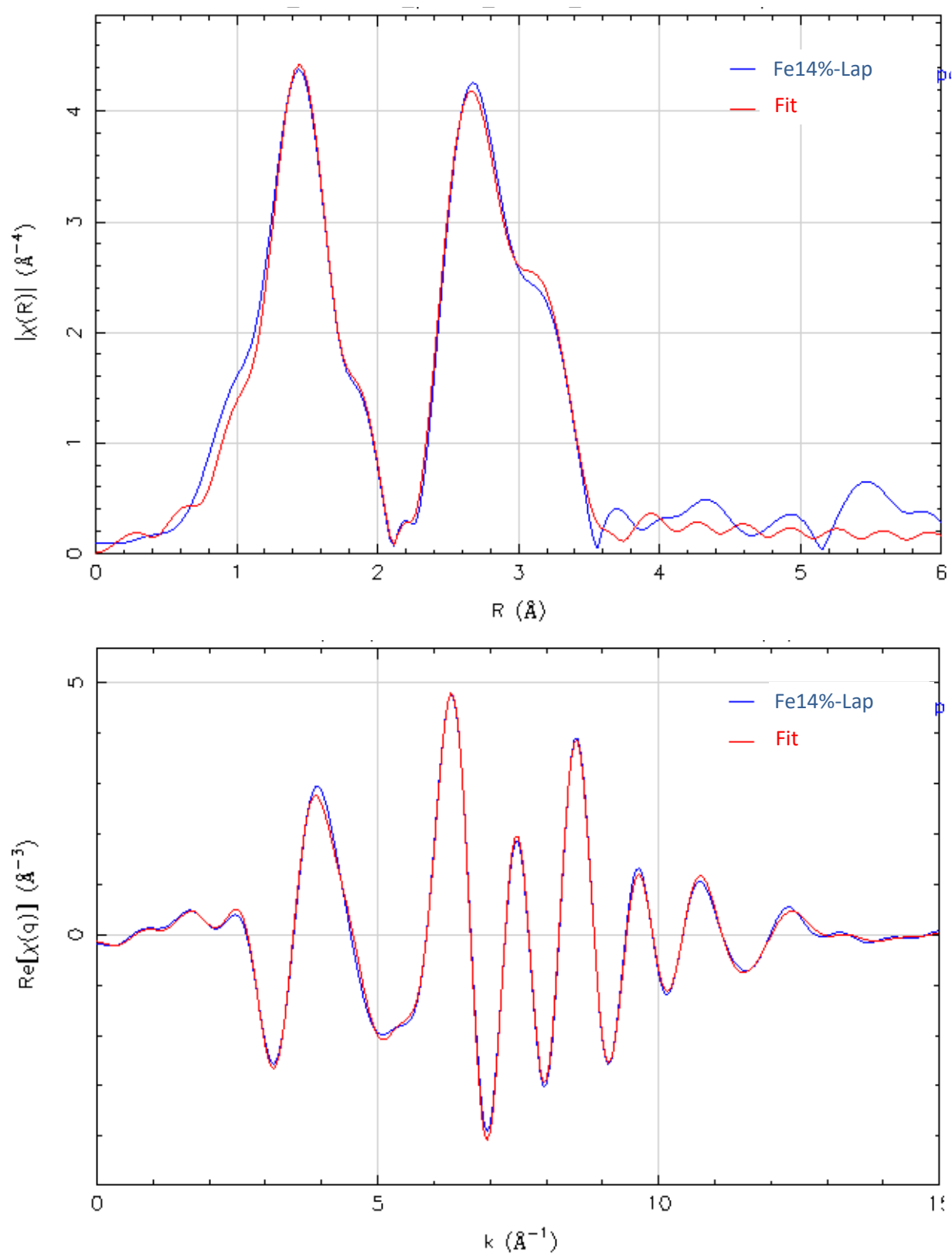


Figura A5. 6. Refinamento estrutural da primeira e segunda esferas de coordenação apresentadas sob a Transformada de Fourier (espaço R e q) do espectro de EXAFS mensurado a temperatura ambiente para argila Fe14%-laponita.

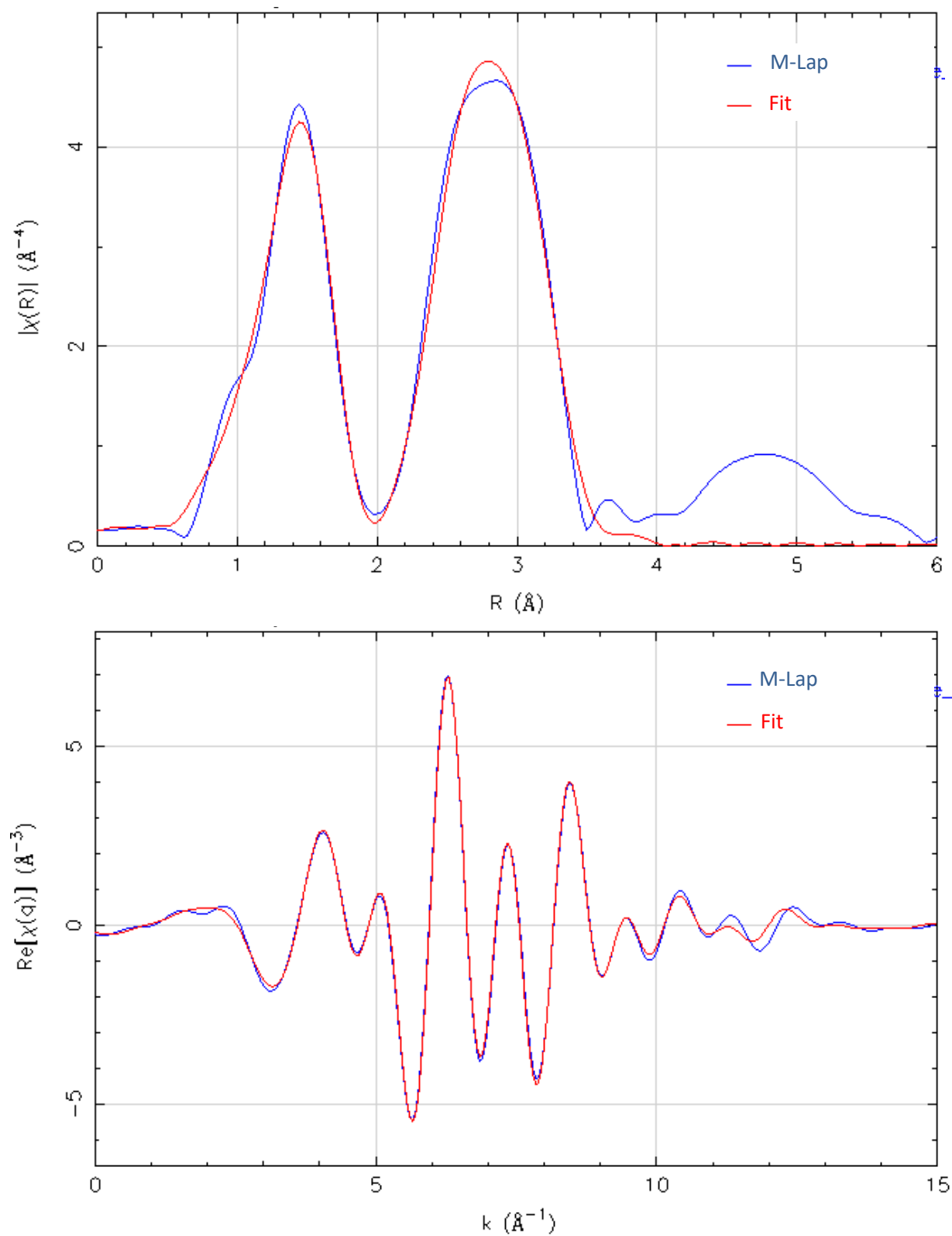


Figura A5. 7. Refinamento estrutural da primeira e segunda esferas de coordenação apresentadas sob a Transformada de Fourier (espaço R e q) do espectro de EXAFS mensurado a temperatura ambiente para argila M-laponita.

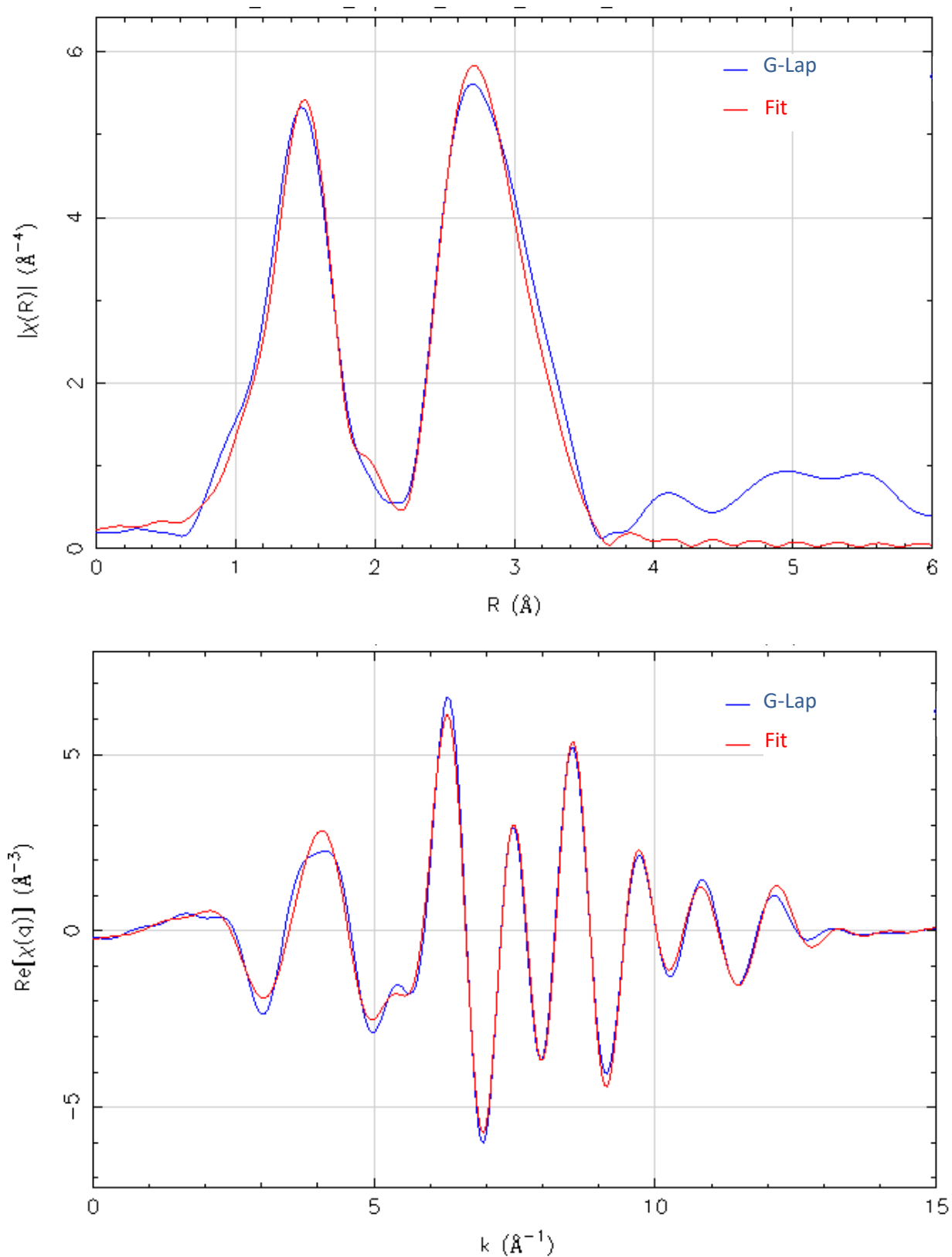


Figura A5. 8. Refinamento estrutural da primeira e segunda esferas de coordenação apresentadas sob a Transformada de Fourier (espaço R e q) do espectro de EXAFS mensurado a temperatura ambiente para argila G-laponita.

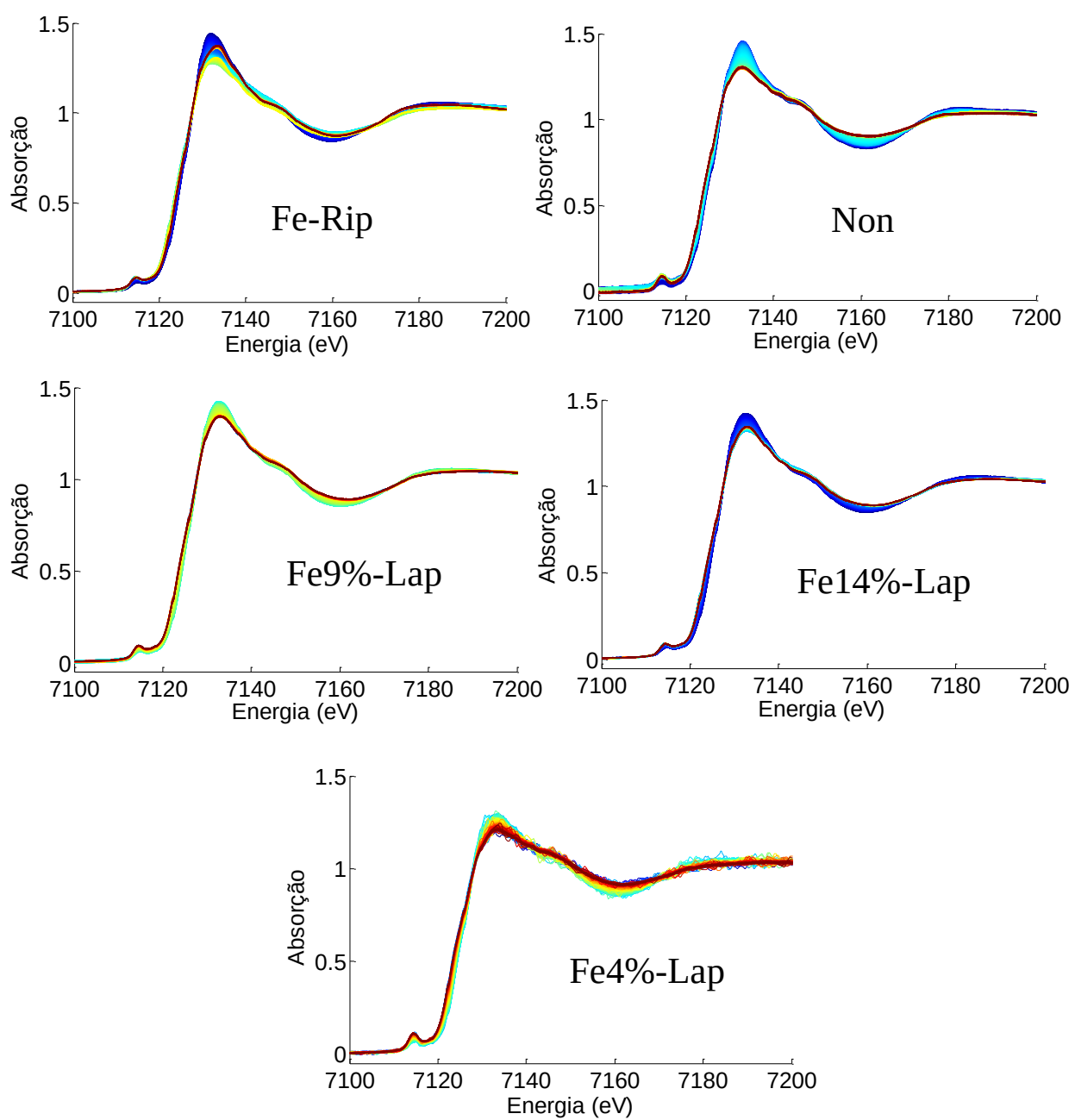


Figura A5. 9. Evolução da borda de absorção de raios X durante o tratamento térmico das Fe-argilas e nontronita em atmosfera de ar sintético.

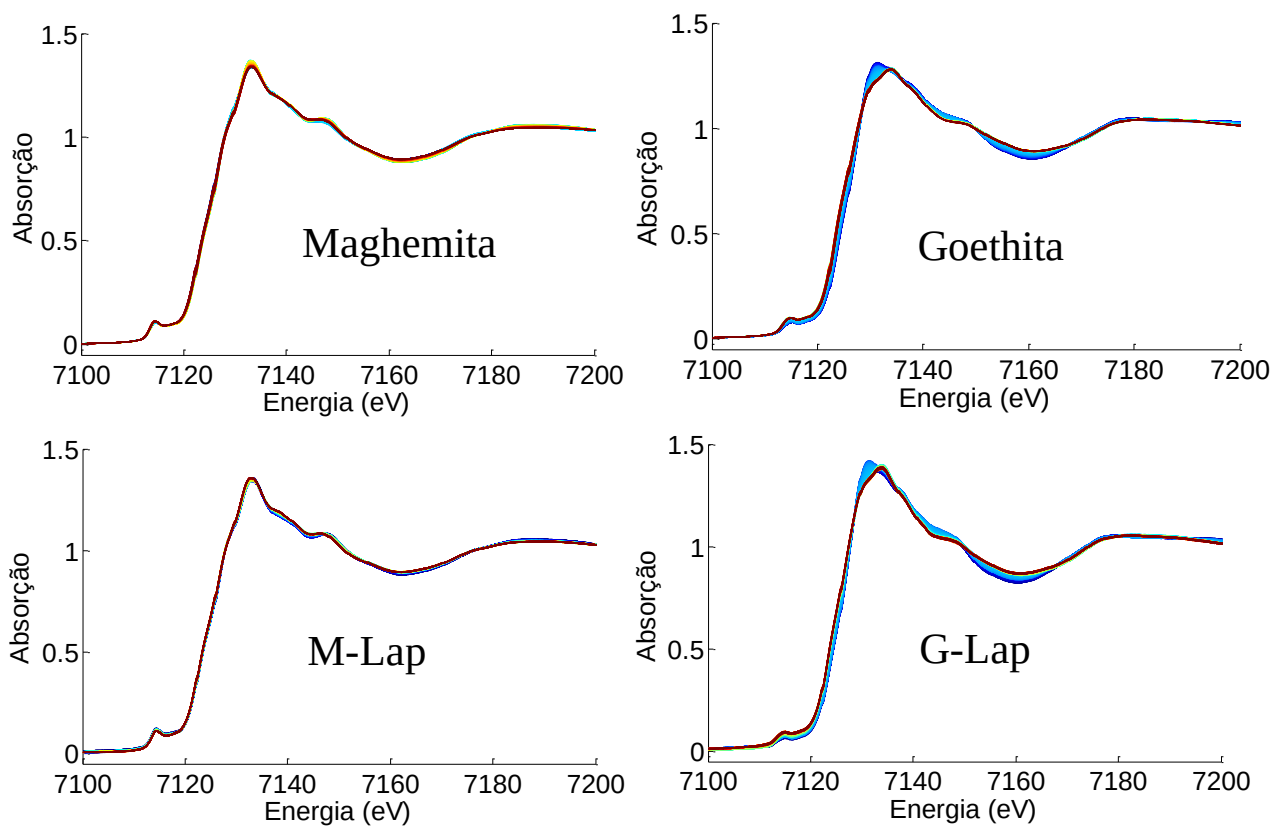


Figura A5. 10. Evolução da borda de absorção de raios X durante o tratamento térmico dos óxidos de ferro e óxido de ferro-Laponita em atmosfera de ar sintético.

APÊNDICE – Capítulo 6

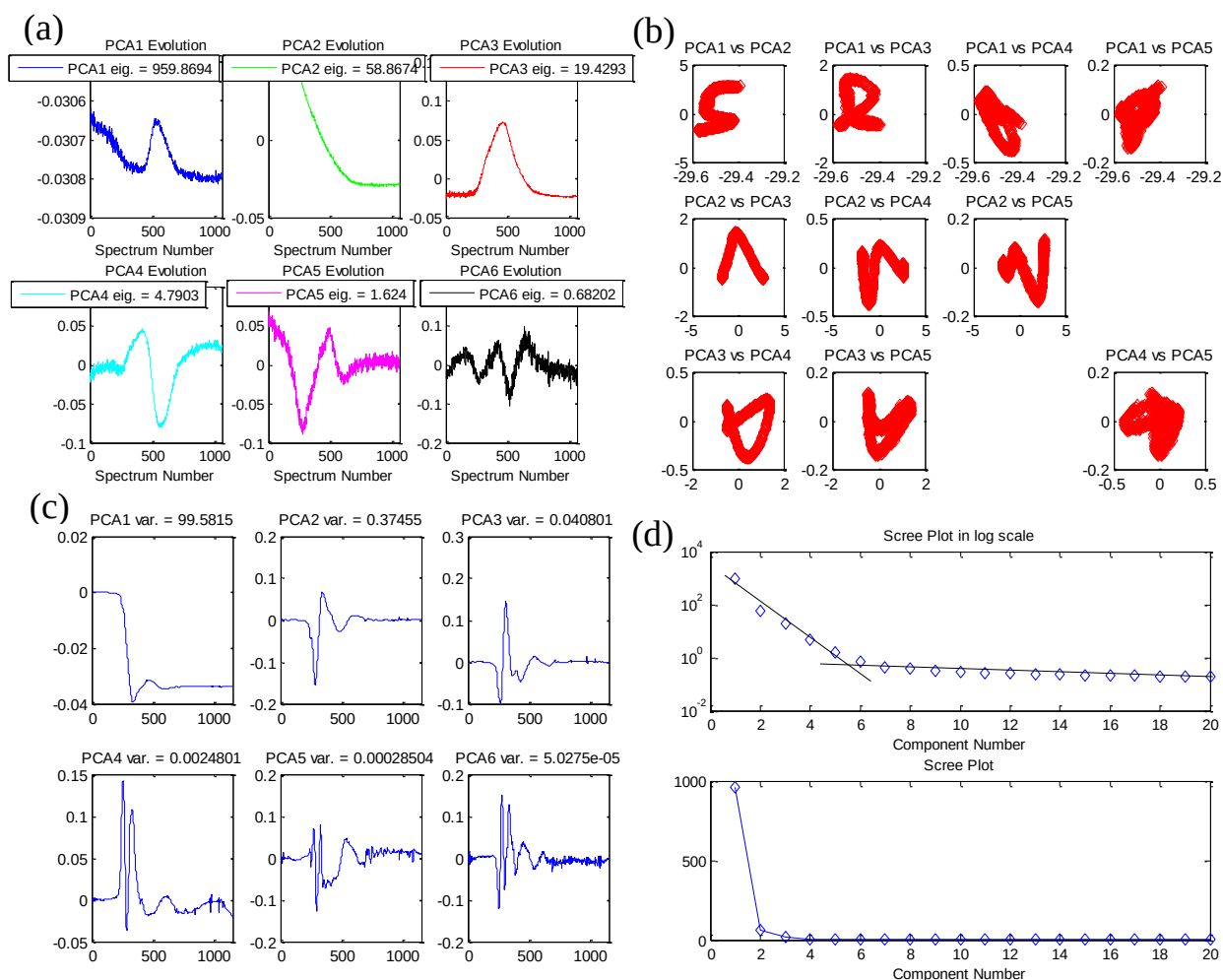


Figura A6. 1. Resultados de PCA para o nanocompósito PMMA-Fe14%-Lap em atmosfera de N₂. (a) trajetória de *scores*, (b) projeções de *scores*, (c) *loadings* e (d) *scree plot*.

Depois de acompanhar as transformações químicas na borda do Fe das cargas inorgânicas primitivas em ar sintético, a evolução do ambiente químico dessas fases inorgânicas foi estudada durante a decomposição termo-oxidativa dos nanocompósitos derivados. Essa etapa dedicou-se a verificar as mudanças da borda de absorção também em ar sintético.

De forma geral, os mecanismos de estabilização possuem estreita dependência com a atmosfera. Sob N₂ as fases inorgânicas ricas em ferro estabilizam o PMMA devido à formação de barreira de difusão aos produtos de decomposição, formação de carvão, efeito do diluente e *radical trapping*. A redução $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^0$ evidenciada pelas medidas de XAS sob atmosfera inerte, permite elencar também a hipótese que tal mecanismo ocorre sob atmosfera de ar sintético. Porém a visualização de mudanças sob a borda de absorção é um pouco mais complicada de perceber ou menos intensa devido ao efeito compensador da redução,

ocasionado pelos átomos de oxigênio. A Figura A6. 2 esboça os espectros de absorção de raios X coletados durante a degradação dos nanocompósitos em ar sintético.

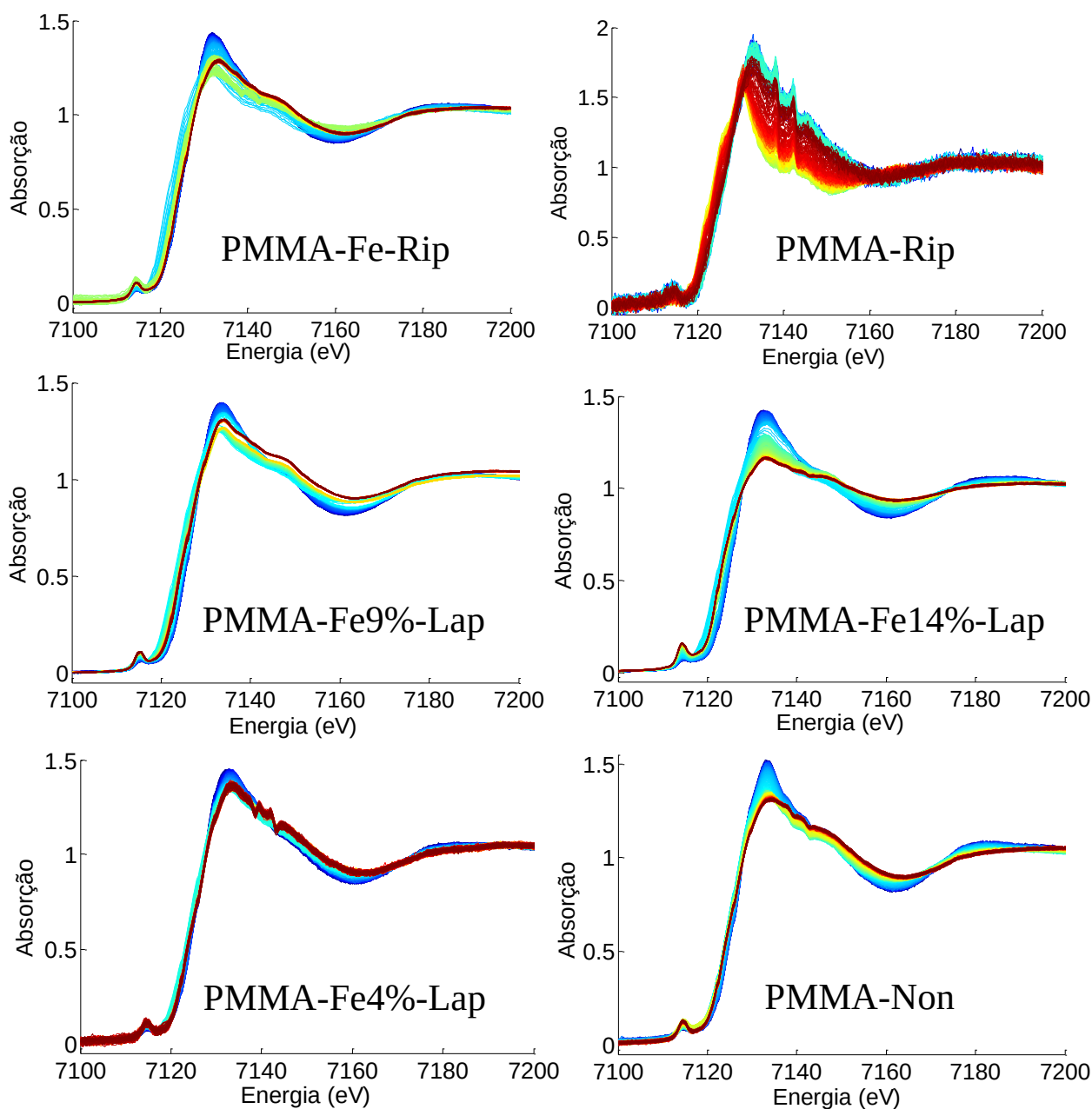


Figura A6. 2. Evolução da borda de absorção de raios X durante o tratamento térmico dos nanocompósitos PMMA-argila em atmosfera de ar sintético.

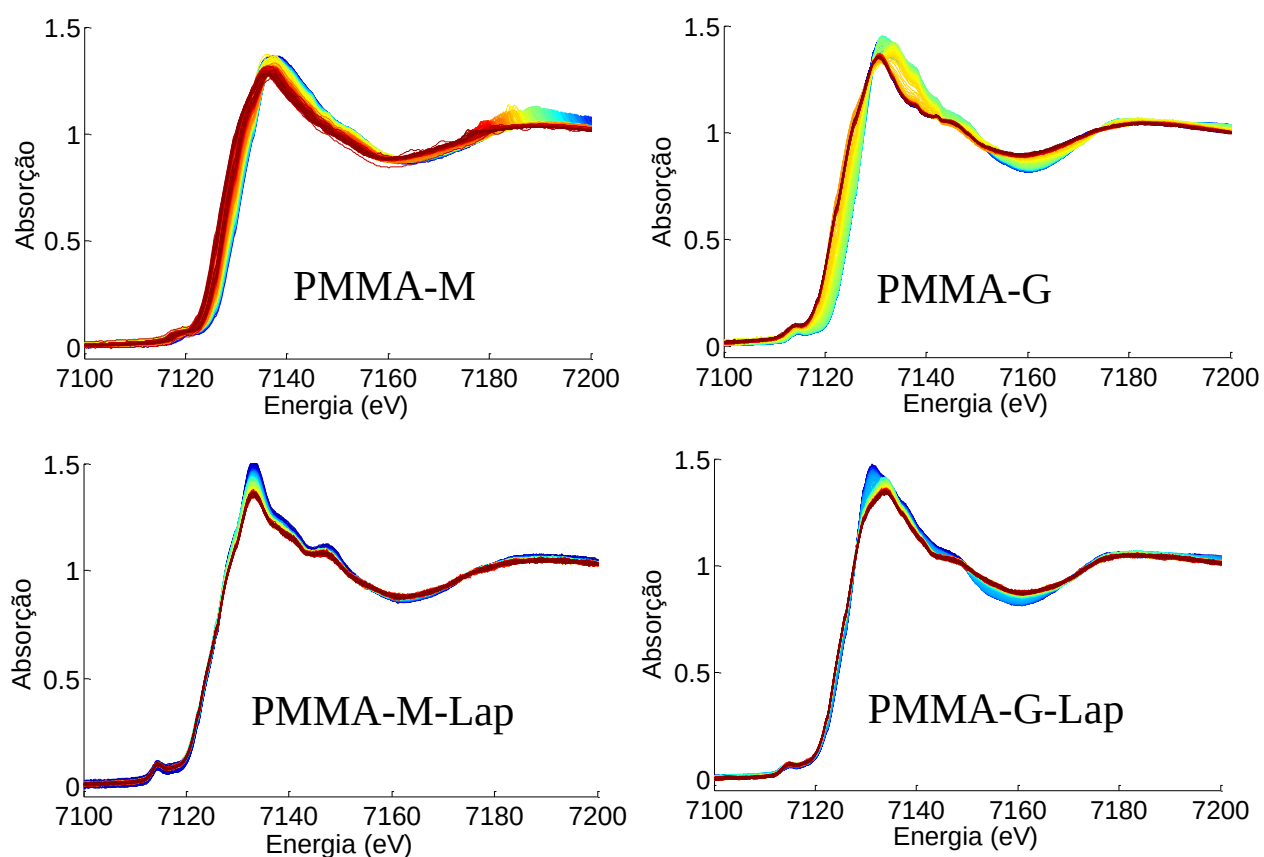


Figura A6. 3. Evolução da borda de absorção de raios X durante o tratamento térmico dos nanocompósitos PMMA-óxido de ferro e PMMA-óxido de ferro-argila em atmosfera de ar sintético.

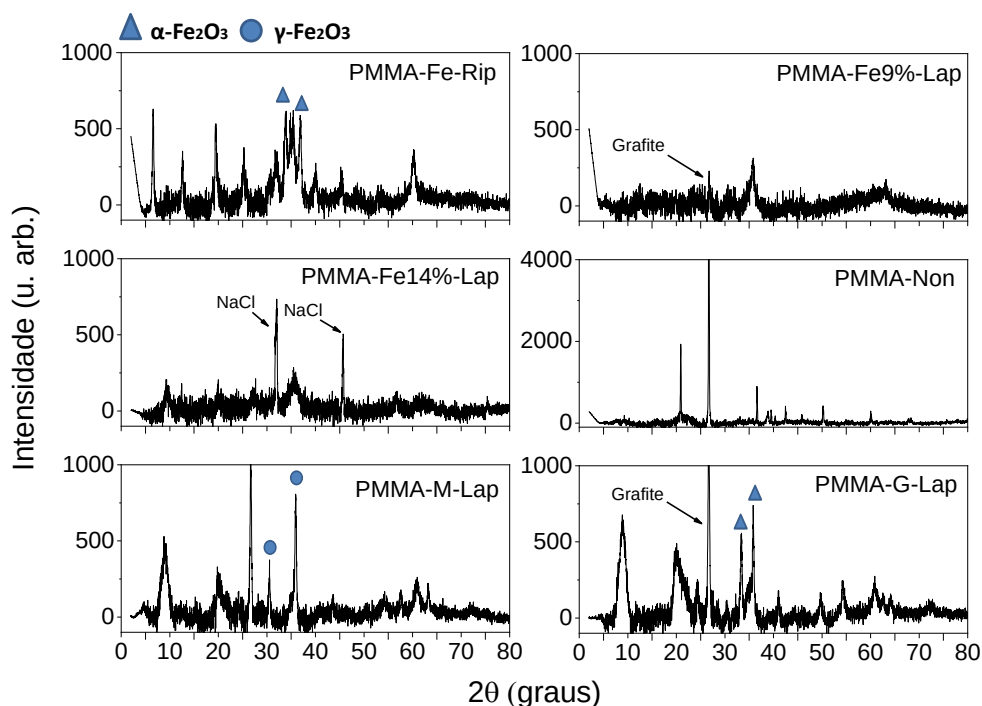


Figura A6. 4. Difratogramas de raios X das cargas inorgânicas coletadas ex situ após o tratamento térmico a 550 °C sob atmosfera de ar sintético.

Os resultados referente ao nanocompósito PMMA-Fe4%-Lap são apresentados nas Figuras que seguem. Observou-se comportamento análogo as outras amostras de nanocompósito polímero-argila. O deslocamento da borda é responsável pelo mecanismo de *radical trapping* que auxilia no incremento de estabilidade do polímero na região de 250-400°C.

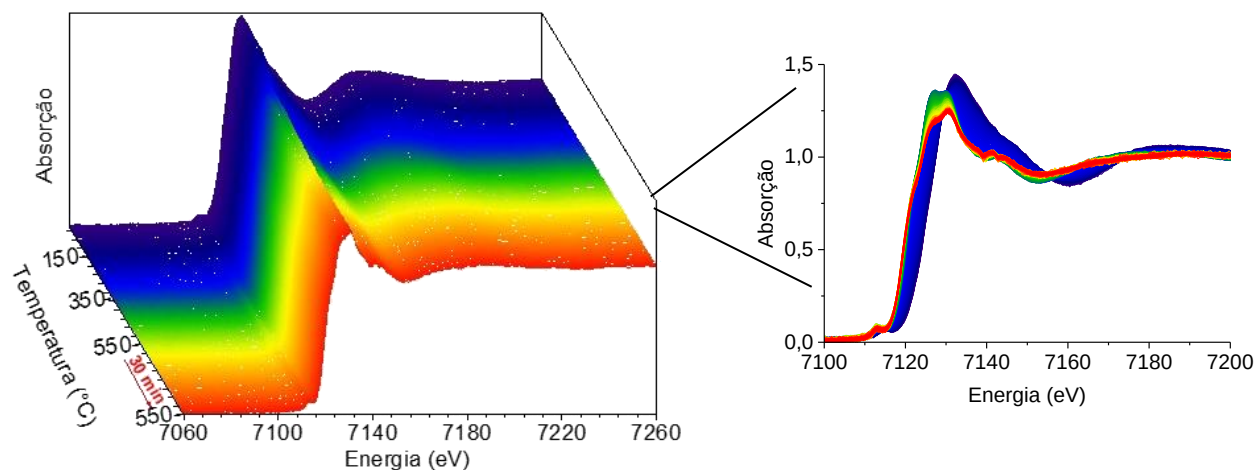


Figura A6. 5. Evolução da borda de absorção de raios X registrada in situ durante o tratamento térmico do nanocompósito PMMA-Fe4%-Lap sob atmosfera de N_2 .

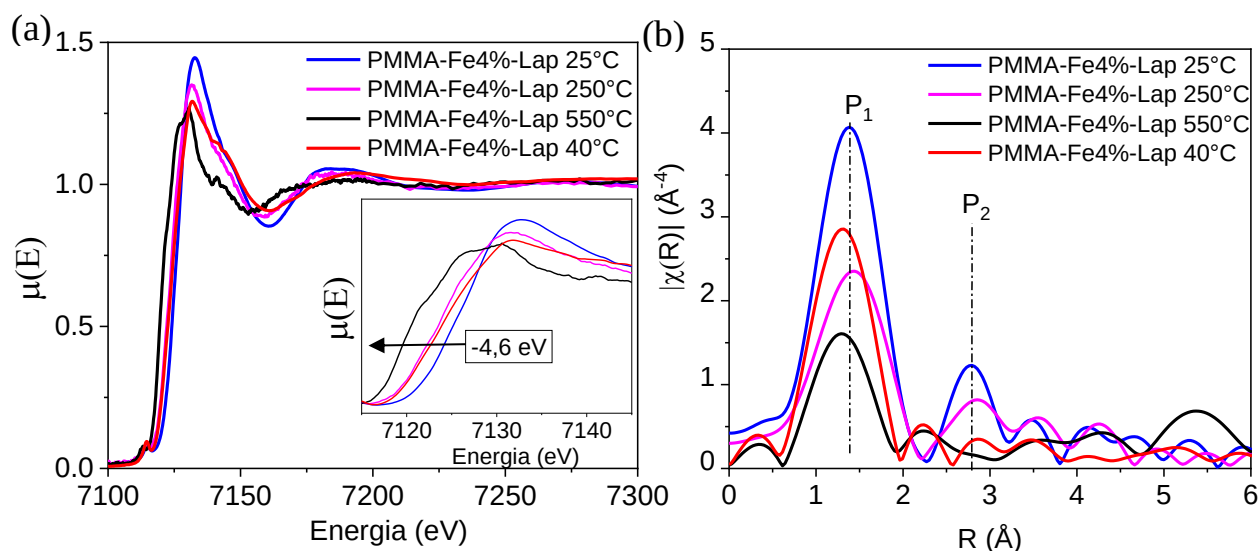


Figura A6. 6. Espectros de absorção de raios X do nanocompósito PMMA-Fe4%-Lap a 25, 250, 550°C e resíduo obtido após o tratamento térmico e resfriamento a 40°C: (a) XANES, (b) Transformadas de Fourier (TF) das oscilações de EXAFS.

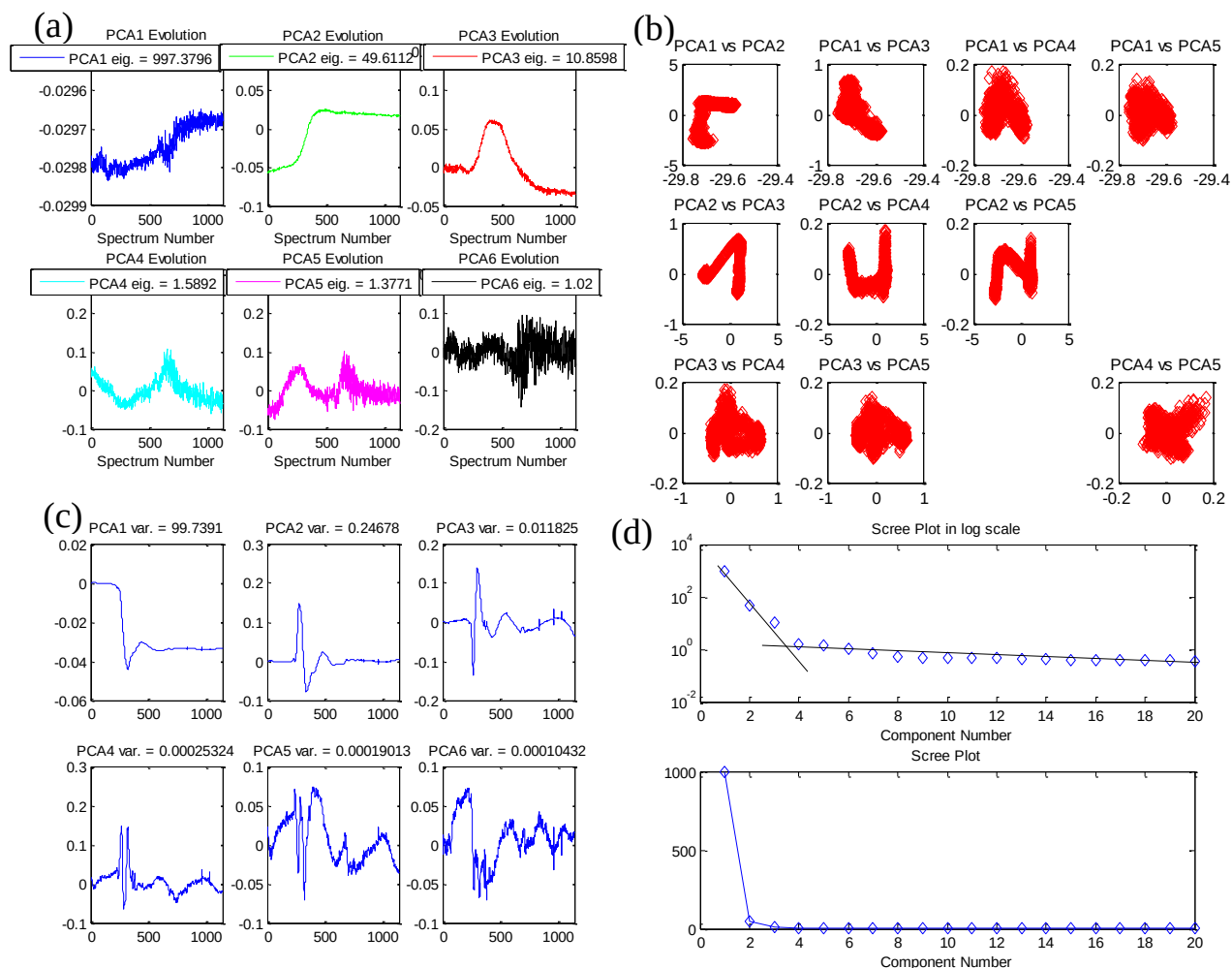


Figura A6. 7. Resultados de PCA para o nanocompósito PMMA-Fe4%-Lap em atmosfera de N₂. (a) trajetória de scores, (b) projeções de scores, (c) loadings e (d) scree plot.

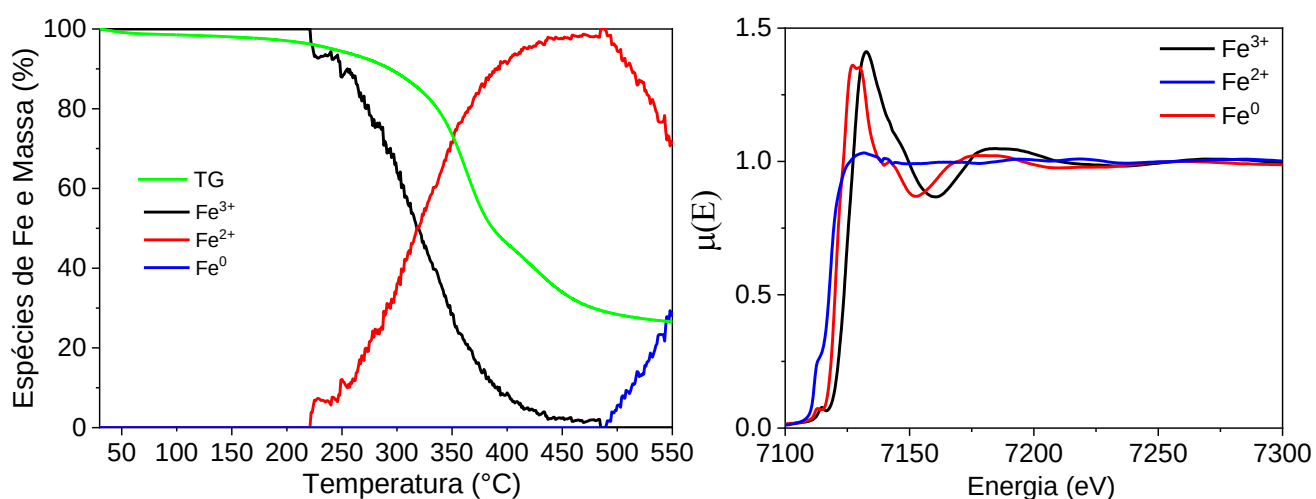


Figura A6. 8. Comparação da curva termogravimétrica sob nitrogênio com as espécies determinadas por MCR-ALS (a) e espectros de XANES obtidos por MCR-ALS (b) durante a decomposição do nanocompósito PMMA-Fe4%-Lap.

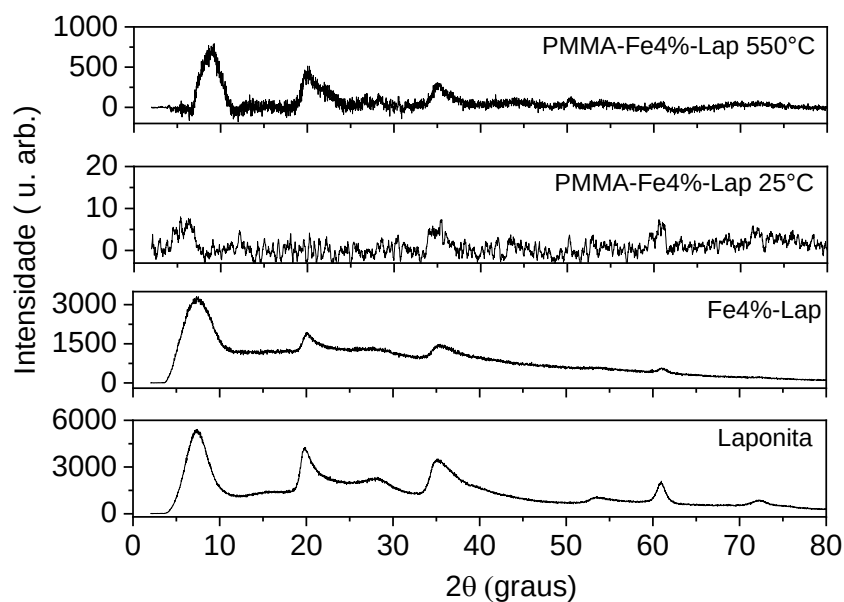


Figura A6. 9. Difrátogramas de raios X do nanocompósito PMMA-Fe4%-Lap obtidos ex situ antes e após o tratamento térmico sob atmosfera de N_2 .

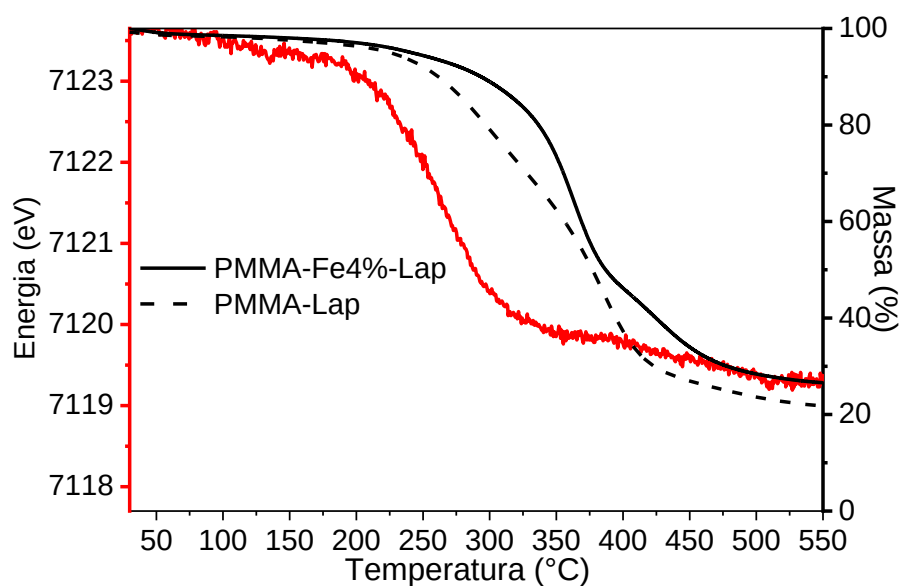


Figura A6. 10. Comparação da energia da borda K de Fe, determinado pela absorbância normalizada com valor de coeficiente de 0,5, com a curva termogravimétrica dos nanocompósitos PMMA-Fe4%-Lap e PMMA-Lap.