

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

RAUL PACHECO DE MORAES

*Nanocompósitos do tipo Polímero/Silicatos
Lamelares (PLSN): Síntese de látices híbridos de
estireno-acrilato de n-butila reforçados com
montmorilonita brasileira pela técnica de
polimerização em miniemulsão*

LORENA – SP

2007

RAUL PACHECO DE MORAES

***Nanocompósitos do tipo Polímero/Silicatos
Lamelares (PLSN): Síntese de látices híbridos de
estireno-acrilato de n-butila reforçados com
montmorilonita brasileira pela técnica de
polimerização em miniemulsão***

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Novos Materiais e Química fina
Orientador: Prof. Dr. Amilton Martins dos Santos

LORENA – SP

2007

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Catálogo na Publicação
Biblioteca Universitária
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Moraes, Raul Pacheco de

Nanocompósitos do tipo polímero/silicatos lamelares (PLSN): síntese de látices híbridos de estireno-acrilato de n-butila reforçados com montmorilonita brasileira pela técnica de polimerização em miniemulsão / Raul Pacheco de Moraes; orientador Amilton Martins dos Santos.-- 2007

208 f: fig.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de Concentração: Novos Materiais e Química Fina) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.

1. Nanocompósitos 2. Látex híbrido 3. Montmorilonita 4. Estireno 5. Acrilato de n-butila 6. Polimerização em miniemulsão. I. Título.

620.1'92 - CDU

Dedico esta conquista ao meu pai Robespierre e a minha esposa Márcia, por me apoiarem de forma incondicional durante esta etapa de minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por mais esta benção.

Ao Prof. Dr. Amilton Martins dos Santos, pela oportunidade, confiança, comprometimento, incentivo e orientação.

Ao Prof. Dr. Pedro Carlos de Oliveira, pelas análises de DMA, comprometimento, incentivo e co-orientação.

A minha esposa Márcia pelo apoio, confiança e compreensão em relação a todos os momentos que passamos separados em função da realização desse trabalho.

A Prof^a. Dr^a. Nicole Raymonde Demarquette e a Dra. Ticiane Sanches Valera pela modificação e fornecimento de argilas, discussões, sugestões, correções, análises de Reologia e Difração de Raios-X.

Ao meu pai pelo apoio, incentivo e principalmente pela confiança absoluta nos momentos mais críticos.

A MSc. Gizelda pelas conversas, sugestões, incentivo e ajuda durante o trabalho.

Ao Prof. Dr. Domingos Sávio Giordani pelas conversas e conselhos.

A Prof^a. Dr^a. Jayne Carlos de Souza Barbosa pela permissão da utilização da sonda de ultra-som.

Ao Dr. Marcelo do Amaral pela discussão de resultados, sugestões e críticas e ao Clayton pelas análises de teste COBB e transportes de amostras e materiais entre o nosso Laboratório e a IQT.

A Prof^a. Dr^a. Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva pelas análises de TG e discussões de resultados.

Ao Prof. Dr. Paulo Atsushi Suzuki pelas análises de difração de Raios-X e discussão de resultados.

Aos colegas Adriano, Adriana, Sérgio, Patrícia, Sávio, Jayme, Rafael, Neide, Jacó, Maurício, Fátima e Simone Baboni pelo aprendizado durante conversas e discussões e pelo privilégio da convivência.

Aos colegas Eduardo (Carioca), Eduardo (Dudu), Gustavo (Fagus), Ana Maria, Isabelle, Vanessa, Tiago e Camila pela agradável convivência durante o curto período que trabalhamos juntos.

Ao Prof. Dr. Messias Borges Silva pelo apoio e confiança.

Aos demais professores do Departamento de Engenharia Química que, desde a seleção, provimento de aulas, até as funções administrativas, sempre demonstraram competência e também confiança neste trabalho.

Aos funcionários Fátima, Cida Jacó, Helena, Evenilce, Sandra, Beatriz, Capucho e Renato, sempre prontos a ajudar.

Aos amigos MSc. João Paulo Alves Silva e MSc. Livia Mello Carneiro pelas conversas, discussões, conselhos, ajudas e momentos de descontração.

As amigas Denise, Alessandra pelos inesgotáveis finais de semana de estudo, incluindo natal e reveillon, durante o curso de Mecanismos de Polimerização.

Aos amigos Ariela, Giselle, Isabelle e André pelos incansáveis grupos de estudo para a disciplina de Cinética Química e Cálculo de Reatores.

Aos funcionários da Biblioteca, especialmente ao Nelson pela ajuda durante a preparação de *Posters* para os congressos, ao Joel pela ajuda com o Comut de artigos e a Regina Horta pela revisão dessa Dissertação.

Ao meu irmão Rogério e minha cunhada Luciane pela calorosa hospedagem durante a realização do MACRO2006 no Rio de Janeiro.

A todos aqueles que contribuíram para a que este trabalho fosse realizado e que eventualmente não foram citados.

Ao CNPq pelo financiamento do projeto.

A CAPES pela bolsa concedida para a realização deste trabalho.

"The longest journey starts with a single step".

Lao-Tsé

"All truths are easy to understand once they are discovered; the point is to discover them".

Galileo Galilei

"If I have seen farther than others, it is because I was standing on the shoulders of giants".

Isaac Newton

"Imagination is more important than knowledge".

Albert Einstein

"Success is getting what you want. Happiness is liking what you get".

H. Jackson Brown, Jr.

RESUMO

MORAES, R. P. **Nanocompósitos do tipo Polímero/Silicatos Lamelares (PLSN): Síntese de látices híbridos de estireno-acrilato de n-butila reforçados com montmorilonita brasileira pela técnica de polimerização em miniemulsão.** 2007. 208 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2007.

O objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar Nanocompósitos do tipo Polímero/Silicatos Lamelares (PLSN), usando montmorilonita (MMT) de origem brasileira, quimicamente modificada. Látices híbridos de poli(estireno-co-acrilato de n-butila)/MMT foram sintetizados via polimerização em miniemulsão, que é um novo processo de polimerização. A MMT utilizada é proveniente do Estado da Paraíba e foi modificada empregando-se sal quaternário de amônio com o objetivo de torná-la organofílica, de forma a permitir a interação com a fase monomérica, possibilitando a polimerização *in situ* dos comonômeros. Foi estudada a melhor condição de incorporação da argila de maneira a provocar uma intercalação ou esfoliação da carga pela matriz polimérica, resultando na formação de nanocompósitos. As técnicas utilizadas para a caracterização das argilas, dos látices híbridos e dos materiais nanocompósitos incluem: Difração de Raios-X (XRD), Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS), Análise Dinâmico-Mecânica (DMA), Análise Termogravimétrica (TG) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).

Palavras Chaves: Nanocompósitos. Látex híbrido. Montmorilonita. Estireno. Acrilato de n-butila. Miniemulsão.

ABSTRACT

MORAES, R. P. **Polymer/Layered Silicate Nanocomposites (PLSN): Synthesis of hybrid latexes of styrene-n-butyl acrylate reinforced with Brazilian montmorillonite via miniemulsion polymerization technique.** 2007. 208 p. Dissertation (Master of Science in Chemical Engineering) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2007.

This work targeted the synthesis and characterization of Polymer/Layered Silicate Nanocomposites (PLSN), using Brazilian montmorillonite (MMT) chemically modified. Hybrid latexes of poly(styrene-co-n-butyl acrylate)/MMT were synthesized via miniemulsion polymerization, which is a new polymerization process. The MMT used were obtained from the State of Paraíba and were modified with a quaternary ammonium salt aiming to turn it into organophilic, in such a way that would allow the interaction with the monomer phase, making feasible the *in situ* polymerization of monomers. It was studied the best conditions of clay incorporation, in order to lead to the intercalation or preferably to the exfoliation of the silicate platelets by the polymeric matrix, resulting thus on the formation of the nanocomposite material. The techniques utilized for the characterization of the clay, the hybrid latexes and the nanocomposite materials include: X-Ray Diffraction (XRD), Dynamic Light Scattering (DLS), Dynamic Mechanical Analysis (DMA), Thermogravimetric Analysis (TG) and Transmission Electron Microscopy (TEM).

Keywords: Nanocomposites. Hybrid latex. Montmorillonite. Styrene. n-Butyl acrylate. Miniemulsion.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2.	OBJETIVOS	20
2.1	Objetivos específicos	20
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1	Compósitos	21
3.2.	Nanocompósitos	22
3.2.1	<i>Tipos de nanocompósitos quanto a elementos de carga</i>	22
3.3.	Nanocompósitos de Matriz Polimérica ou Poliméricos	24
3.3.1	<i>Nanocompósitos Polímero/Silicatos Lamelares (PLSNs)</i>	25
3.3.2	<i>Métodos de obtenção de PLSNs</i>	27
3.4.	Silicatos lamelares ou argilas	28
3.4.1	<i>Argila montmorilonita</i>	29
3.5.	Modificação química da argila	33
3.6.	Polimerização <i>in situ</i> intercalativa	35
3.6.1	<i>Látex ou Dispersão Polimérica</i>	35
3.7.	Polimerização em emulsão	37
3.8.	Polimerização em miniemulsão	38
3.8.1	<i>Equipamentos utilizados na etapa de miniemulsificação</i>	40
3.8.2	<i>Agente hidrofóbico, hidrófobo ou co-estabilizador</i>	41
3.8.3	<i>Surfatantes</i>	44
3.8.4	<i>Determinação da distribuição de tamanhos de gota</i>	46
3.8.5	<i>Preservação da identidade da partícula durante o processo de polimerização</i>	50
3.8.6	<i>Aplicações</i>	50
3.9.	Obtenção de látices híbridos Polímero/Silicatos Lamelares via emulsão e miniemulsão	51
3.9.1	<i>Látices híbridos Polímero/Silicatos Lamelares via miniemulsão</i>	58
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	61
4.1.	Introdução	61
4.2.	Síntese dos látices híbridos	62
4.2.1	<i>Materiais</i>	62
4.2.2	<i>Síntese dos látices híbridos Poli(Sty-co-BuA)/MMT em miniemulsão</i>	64
4.3.	Caracterização dos produtos	66
5.	EFEITO DO MÉTODO DE MODIFICAÇÃO ORGÂNICA DA ARGILA	69
5.1.	Introdução	69
5.2.	Resultados e discussão	70
5.2.1	<i>Cinética das reações</i>	70

5.2.2	<i>Propriedades dos látices híbridos</i>	80
5.2.3	<i>Propriedades dos materiais compósitos</i>	83
5.2.4	<i>Propriedades mecânicas dos filmes</i>	86
5.2.5	<i>Microestrutura dos materiais</i>	94
5.2.6	<i>Propriedades de aplicação técnica – Propriedade de barreira a líquidos</i>	99
5.3.	Conclusões	101
6.	INFLUÊNCIA DA GRANULOMETRIA E DA MODIFICAÇÃO ORGÂNICA DA ARGILA	103
6.1.	Introdução	103
6.2.	Resultados e discussão	105
6.2.1	<i>Cinética das reações</i>	105
6.2.2	<i>Propriedades dos látices híbridos</i>	114
6.2.3	<i>Propriedades dos materiais compósitos</i>	120
6.2.4	<i>Propriedades mecânicas dos filmes</i>	126
6.2.5	<i>Propriedades térmicas dos filmes</i>	136
6.3.	Conclusões	142
7.	CONCLUSÕES GERAIS	144
8.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	146
8.1.	Avaliação da utilização da argila coloidal como fator de incremento nas propriedades dos materiais compósitos	146
8.2.	Estudo do efeito do tipo de sal quaternário de amônio como agente de modificação orgânica	147
8.3.	Estudo do efeito do tipo de iniciador	149
8.4.	Estudo do efeito da concentração de argila	150
8.5.	Estudo do efeito da composição do copolímero	150
	REFERÊNCIAS	151
	APÊNDICE A – Estudo da modificação química de amostras de argilas nacionais (MMT), originárias do estado da Paraíba	175
	APÊNDICE B – PRÉ-ESTUDO	194
	ANEXO 1 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DE ARGILAS E DE MATERIAIS HÍBRIDOS OBTIDOS APÓS A POLIMERIZAÇÃO – ESTUDO DO MÉTODO DE MODIFICAÇÃO ORGÂNICA DA ARGILA	
	ANEXO 2 – ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS – ESTUDO DO EFEITO DA GRANULOMETRIA DA ARGILA	

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Classificação dos compósitos segundo características geométricas e espaciais das partículas	21
Figura 3.2. Relação de área superficial/volume para variadas geometrias de nanocarga	23
Figura 3.3 – Tipos de compósito Polímero/Argila: miscível convencional, parcialmente intercalado e esfoliado, intercalado e disperso e esfoliado e disperso	26
Figura 3.4 – Modelo proposto para o caminho tortuoso de difusão em um nanocompósito Polímero/Argila esfoliado quando utilizado como barreira para gases	27
Figura 3.5. Estrutura dos 2:1 Filossilicatos	30
Figura 3.6 – Esquema representativo de um tetraedro de silício e a estrutura planar resultante	30
Figura 3.7. Esquema representativo de uma unidade octaédrica e a estrutura planar resultante	31
Figura 3.8. Diagrama esquemático dos mecanismos de nucleação de partículas	37
Figura 3.9. O princípio da polimerização em miniemulsão	39
Figura 3.10. Imagem de <i>cryo</i> -TEM de gotas de monômeros em miniemulsão	49
Figura 3.11. Representação esquemática da heterocoagulação do látex com folhas de argila sintética Optigel SH	52
Figura 3.12. Representação esquemática da síntese de látex de poliestireno “com armadura” de partículas de argila sintética Laponita RD via polimerização em miniemulsão <i>Pickering</i>	52
Figura 3.13. Esquema conceitual da micelização de copolímeros anfifílicos SEBS-POA em tolueno/água	55
Figura 3.14. Esquema da intercalação e da esfoliação da Na-MMT com copolímeros anfifílicos	55
Figura 5.1. Fluxograma dos experimentos realizados para avaliação dos métodos de modificação orgânica da argila BRASGEL PBS-50	70
Figura 5.2. Cinética da copolimerização em miniemulsão do estireno com o acrilato de n-butila, em processo batelada (Razão Sty:BuA = 45:55 % em massa)	71

Figura 5.3. Evolução da conversão em função do tempo de reação para látices híbridos – efeito do método de modificação orgânica da argila	72
Figura 5.4. Evolução do diâmetro médio de partículas em função da conversão para látices híbridos – efeito do método de modificação orgânica da argila	74
Figura 5.5. Evolução do pH do meio reacional em função do tempo de reação – efeito do método de modificação orgânica da argila	78
Figura 5.6. O papel específico do pH no desenvolvimento de cargas nas arestas da MMT	79
Figura 5.7. Curvas de difração de raios-X das argilas sódica e modificadas organicamente - efeito do método de modificação orgânica da argila	83
Figura 5.8. Curvas de difração de raios-X dos materiais híbridos obtidos após a polimerização – efeito do método de modificação orgânica da argila	84
Figura 5.9. Módulo de Armazenamento dos materiais obtidos a partir de látices híbridos – efeito do método de modificação orgânica da argila	87
Figura 5.10. Modelos de associações para placas de silicato: estrutura de castelo de cartas; estruturas ordenadas do tipo nemática, dispersas ou circundando regiões compostas de solvente praticamente puro	89
Figura 5.11. Tangente delta dos materiais obtidos a partir de látices híbridos – efeito do método de modificação orgânica da argila	90
Figura 5.12. Microscopia eletrônica de transmissão– experimento CTAC#400M1, argila modificada pelo método 1	95
Figura 5.13. Microscopia eletrônica de transmissão– experimento CTAC#400M2, argila modificada pelo método 2	96
Figura 5.14. Microscopia eletrônica de transmissão– experimento CTAC#400M3, argila modificada pelo método 3	97
Figura 5.15. Microscopia eletrônica de transmissão– experimento CTAC#400M4, argila modificada pelo método 4	97
Figura 5.16. Microscopia eletrônica de transmissão– experimento CTAC#400M5, argila modificada pelo método 5	98
Figura 5.17. Microscopia eletrônica de transmissão– experimento CTAC#400M6, argila modificada pelo método 6	98
Figura 6.1. Fluxograma dos experimentos realizados para avaliação do efeito da granulometria e do tratamento orgânico da argila BRASGEL PBS-50	104
Figura 6.2. Evolução da conversão em função do tempo de reação para látices híbridos – efeito da granulometria da argila (Argilas sódicas)	105

Figura 6.3. Evolução da conversão em função do tempo de reação para látices híbridos – efeito da granulometria da argila (Argilas organofílicas)	106
Figura 6.4. Evolução do diâmetro médio de gotas/partículas em função da conversão para látices híbridos – efeito da granulometria da argila (Argilas sódicas)	107
Figura 6.5. Evolução do diâmetro médio de gotas/partículas em função da conversão para látices híbridos – efeito da granulometria da argila (Argilas organofílicas)	107
Figura 6.6. Evolução da conversão em função do tempo de reação para látices híbridos – efeito do tratamento orgânico (#200)	108
Figura 6.7. Evolução da conversão em função do tempo de reação para látices híbridos – efeito do tratamento orgânico (#270)	108
Figura 6.8. Evolução da conversão em função do tempo de reação para látices híbridos – efeito do tratamento orgânico (#325)	108
Figura 6.9. Evolução da conversão em função do tempo de reação para látices híbridos – efeito do tratamento orgânico (#400)	108
Figura 6.10. Evolução da conversão em função do tempo de reação para látices híbridos – efeito do tratamento orgânico (coloidal)	108
Figura 6.11. Evolução do diâmetro médio de gotas/partículas em função da conversão para látices híbridos – efeito do tratamento orgânico (#200)	108
Figura 6.12. Evolução do diâmetro médio de gotas/partículas em função da conversão para látices híbridos – efeito do tratamento orgânico (#270)	108
Figura 6.13. Evolução do diâmetro médio de gotas/partículas em função da conversão para látices híbridos – efeito do tratamento orgânico (#325)	108
Figura 6.14. Evolução do diâmetro médio de gotas/partículas em função da conversão para látices híbridos – efeito do tratamento orgânico (#400)	108
Figura 6.15. Evolução do diâmetro médio de gotas/partículas em função da conversão para látices híbridos – efeito do tratamento orgânico (coloidal)	108
Figura 6.16. Evolução do pH do meio reacional em função do tempo de reação – efeito da granulometria da argila (Argilas sódicas)	112
Figura 6.17. Evolução do pH do meio reacional em função do tempo de reação – efeito da granulometria da argila (Argilas organofílicas)	112
Figura 6.18. Evolução do pH do meio reacional em função do tempo de reação – efeito do tratamento orgânico (#200)	113

Figura 6.19. Evolução do pH do meio reacional em função do tempo de reação – efeito do tratamento orgânico (#270)	113
Figura 6.20. Evolução do pH do meio reacional em função do tempo de reação – efeito do tratamento orgânico (#325)	113
Figura 6.21. Evolução do pH do meio reacional em função do tempo de reação – efeito do tratamento orgânico (#400)	113
Figura 6.22. Evolução do pH do meio reacional em função do tempo de reação – efeito do tratamento orgânico (coloidal)	113
Figura 6.23. Ilustração esquemática das diversas possibilidades que podem ser especuladas para a formação de gotas/partículas híbridas polímero/CTAC-MMT durante a etapa de miniemulsificação e polimerização em miniemulsão	117
Figura 6.24. Curvas de difração de raios-X das argilas sódicas – efeito da granulometria da argila	121
Figura 6.25. Curvas de difração de raios-X dos materiais híbridos obtidos após a polimerização – efeito da granulometria da argila (Argilas sódicas)	122
Figura 6.26. Curvas de difração de raios-X das argilas organicamente modificadas – efeito da granulometria da argila	122
Figura 6.27. Curvas de difração de raios-X dos materiais híbridos obtidos após a polimerização – efeito da granulometria da argila (Argilas organofílicas)	123
Figura 6.28. Módulo de Armazenamento dos materiais obtidos a partir de látices híbridos – efeito da granulometria da argila (Argilas sódicas)	127
Figura 6.29. Tangente delta dos materiais obtidos a partir de látices híbridos – efeito da granulometria da argila (Argilas sódicas)	127
Figura 6.30. Módulo de Armazenamento dos materiais obtidos a partir de látices híbridos – efeito da granulometria da argila (Argilas organofílicas)	128
Figura 6.31. Tangente delta dos materiais obtidos a partir de látices híbridos – efeito da granulometria da argila (Argilas organofílicas)	128
Figura 6.32. Módulo de Armazenamento dos materiais obtidos a partir de látices híbridos – efeito do tratamento orgânico (#200)	135
Figura 6.33. Tangente delta dos materiais obtidos a partir dos látices híbridos – efeito do tratamento orgânico (#200)	135
Figura 6.34. Módulo de Armazenamento dos materiais obtidos a partir de látices híbridos – efeito do tratamento orgânico (#270)	135
Figura 6.35. Tangente delta dos materiais obtidos a partir dos látices híbridos – efeito do tratamento orgânico (#270)	135

Figura 6.36. Módulo de Armazenamento dos materiais obtidos a partir de látices híbridos – efeito do tratamento orgânico (#325)	135
Figura 6.37. Tangente delta dos materiais obtidos a partir dos látices híbridos – efeito do tratamento orgânico (#325)	135
Figura 6.38. Módulo de Armazenamento dos materiais obtidos a partir de látices híbridos – efeito do tratamento orgânico (#400)	135
Figura 6.39. Tangente delta dos materiais obtidos a partir dos látices híbridos – efeito do tratamento orgânico (#400)	135
Figura 6.40. Módulo de Armazenamento dos materiais obtidos a partir de látices híbridos – efeito do tratamento orgânico (coloidal)	135
Figura 6.41. Tangente delta dos materiais obtidos a partir dos látices híbridos – efeito do tratamento orgânico (coloidal)	135
Figura 6.42. Ilustração esquemática dos tipos de interações interfaciais ocorrendo em um nanocompósito polímero – argila organofílica	136
Figura 6.43. Curvas de análises termogravimétricas dos materiais obtidos a partir de látices híbridos – efeito da granulometria da argila (Argilas sódicas)	137
Figura 6.44. Curvas de análises termogravimétricas dos materiais obtidos a partir de látices híbridos – efeito da granulometria da argila (Argilas organofílicas)	137
Figura 8.1. Fluxograma para os experimentos propostos para a avaliação da utilização da argila coloidal como fator de incremento nas propriedades dos materiais compósitos	147
Figura 8.2. Estrutura química do sal quaternário de amônio CTAC (ou CTAB) – Cloreto (ou brometo) de hexadecil (comercialmente “cetil”) trimetil amônio	148
Figura 8.3. Estrutura do sal quaternário de amônio DODIGEN 226 – Cloreto de alquil dimetil benzil amônio	148
Figura 8.4. Estrutura química do sal quaternário de amônio PRAEPAGEN – Cloreto de dioctadecil dimetil amônio	149

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Exemplos de cristais lamelares susceptíveis de intercalação por um polímero	24
Tabela 3.2 – Fórmula química e capacidade de troca iônica características de 2:1 Filossilicatos comumente usados na obtenção de PLSNs	32
Tabela 3.3 – Métodos utilizados para medir o tamanho médio de gotas e a distribuição de tamanhos de gota	47
Tabela 3.4 – Trabalhos reportados com referência às sínteses de látices híbridos Polímero/Silicatos Lamelares obtidos por emulsão e miniemulsão a partir de silicatos lamelares modificados organicamente	56
Tabela 4.1 – Propriedades físico-químicas dos monômeros estireno (Sty) e acrilato de n-butila (BuA)	63
Tabela 4.2 - Formulação padrão para síntese látices híbridos	65
Tabela 5.1 – Propriedades dos látices híbridos – efeito do método de modificação orgânica da argila	81
Tabela 5.2 – Espaçamento basal das argilas – efeito do método de modificação orgânica da argila	85
Tabela 5.3 - Dados de DMA – efeito do método de modificação orgânica da argila	91
Tabela 5.4 - Resultados de permeabilidade a líquidos (Teste COBB) – efeito do método de modificação orgânica da argila	100
Tabela 6.1 – Propriedades dos látices híbridos – efeito da granulometria da argila (Argilas sódicas)	115
Tabela 6.2 – Propriedades dos látices híbridos – efeito da granulometria da argila (Argilas organofílicas)	115
Tabela 6.3 – Espaçamento basal das argilas – efeito da granulometria (Argilas sódicas)	123
Tabela 6.4 – Espaçamento basal das argilas – efeito da granulometria da argila (Argilas organofílicas)	124
Tabela 6.5 – Dados de DMA dos materiais obtidos a partir de látices híbridos – efeito da granulometria da argila (Argilas sódicas)	131
Tabela 6.6 – Dados de DMA dos materiais obtidos a partir de látices híbridos – efeito da granulometria da argila (Argilas organofílicas)	132
Tabela 6.7 – Dados de TG dos materiais obtidos a partir de látices híbridos – efeito da granulometria da argila (Argilas sódicas)	138
Tabela 6.8 – Dados de TG dos materiais obtidos a partir de látices híbridos – efeito da granulometria da argila (Argilas organofílicas)	139

1. INTRODUÇÃO

A nanociência e a nanotecnologia buscam estudar as propriedades de objetos de tamanho nanométrico e a sua utilização em dispositivos com essas dimensões. O principal interesse reside na possível exploração das aplicações dessas tecnologias, o que representa uma nova fronteira do conhecimento. Esta é uma área de desenvolvimento recente, que pelo enorme potencial de impacto científico, tecnológico e econômico, tem merecido especial atenção e financiamento pelos países desenvolvidos.

A mistura de polímeros e argilas inorgânicas pode levar à formação de nanocompósitos que exibem incrementos consideráveis em termos de módulo de tensão e resistência ao calor e um decréscimo da permeabilidade de gases e líquidos quando comparados com o polímero puro (KRISHNAMOORTI; VAIA; GIANNELIS, 1996; LEE; TAKEKOSHI; GIANNELIS, 1997; SINHA RAY; OKAMOTO, 2003). O fato de este compósito possuir propriedades únicas faz com que esse material seja ideal para a utilização em produtos que variam desde embalagens de alta-barreira para alimentos e componentes eletrônicos (RHIM; NG, 2007) até fortes componentes automotivos resistentes ao calor (GM CORP., 2001; NOBLE, 2006), não se limitando a apenas melhorar os produtos já existentes, mas em estender o alcance de aplicação à áreas antigamente dominadas pelo metal, vidro e madeira (NANOCOR, 2007).

Apesar da química de intercalação de polímeros quando misturados apropriadamente com silicatos lamelares modificados organicamente ser conhecida de longa data (BLUMSTEIN, 1961 apud ZHANG; HORROCKS, 2003, p. 1529; BLUMSTEIN, 1965) a área de nanocompósitos polímero/silicatos lamelares teve destaque somente recentemente. Duas maiores descobertas reacenderam os interesses à esses materiais: primeiro, a publicação do grupo de pesquisa da Toyota das primeiras aplicações industriais práticas do nanocompósito nylon-6-

BLUMSTEIN, A. Memoires presentes la societe chimique. **Bull. Soc. Chim. de Fr.**, p. 899-905, 1961.

montmorilonita (USUKI et al., 1993), onde os resultados mostraram que pequenas quantidades de silicatos lamelares promoveram melhorias significativas nas propriedades mecânicas e térmicas; e segundo, a observação de Vaia, Ishii e Giannelis (1993) de que é possível se misturar polímeros com silicatos lamelares via estado fundido, sem a necessidade da utilização de solventes orgânicos.

Atualmente, um esforço global tem sido realizado, utilizando-se quase todos os tipos de matrizes poliméricas e uma série de diferentes técnicas de obtenção desses nanocompósitos. Dentre as técnicas utilizadas, três metodologias podem ser diferenciadas de forma clássica: (i) a intercalação no estado fundido (VAIA et al., 1995; WANG; ZHANG, 2004); (ii) a intercalação de monômeros e subsequente polimerização (WANG; PINNAVAIA, 1994; MORAES et al., 2006) ou (iii) a intercalação em um solvente comum, técnica também chamada de esfoliação-adsorção (ARANDA; RUIZ-HITZKI, 1992; YANO et al., 1993).

Considerável interesse na teoria e simulações visando a preparação e as propriedades desses materiais tem sido demonstrado (BALAZS; SINGH, ZHULINA, 1998; MANIAS et al., 2000; VAIA, GIANNELIS, 1997a, b; ZHULINA, SINGH; BALAZS, 1999). Esses materiais também têm sido considerados sistemas modelos únicos para o estudo da estrutura e a dinâmica de polímeros em ambientes confinados (MANIAS; KUPPA, 2001; ZAX et al. 2000)

Em 2004, o MCT e o CNPq lançaram um edital especial, intitulado Pesquisa e Desenvolvimento de Produtos e Processos Inovadores em Nanotecnologia (Edital 012/2004). A EEL-USP foi contemplada neste edital recebendo verba para o desenvolvimento de um projeto intitulado "Síntese de látices híbridos reforçados com montmorilonita para aplicação em revestimentos especiais nas áreas de papel, têxtil e de tintas". Este projeto foi desenvolvido em parceria com as Indústrias Químicas Taubaté/IQT e com o Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, da EPUSP.

Dentro desse contexto, o presente trabalho de mestrado foi desenvolvido de forma vinculada ao projeto supracitado. Este trabalho visou a obtenção e caracterização de látices híbridos utilizando como monômeros o estireno (Sty) e o acrilato de n-butila (BuA), e como silicato lamelar uma montmorilonita natural de origem brasileira. Para a obtenção desses híbridos orgânico-inorgânicos, foi

utilizada a técnica de polimerização em miniemulsão em processo batelada. Foram realizados estudos sobre a influência da granulometria da carga inorgânica, do tratamento orgânico do silicato lamelar e da metodologia de tratamento orgânico utilizada. A cinética das reações foi avaliada bem como diversas propriedades dos materiais finais. Foi verificada qual a melhor condição de incorporação da carga de reforço a fim de garantir a formação do nanocompósito, e por consequência materiais com propriedades superiores, a partir de uma argila natural nacional, o que representa uma viabilização da tecnologia para o setor industrial brasileiro e o desenvolvimento de aplicações para matérias-primas nacionais.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal neste projeto é a síntese de látices híbridos reforçados com montmorilonita (MMT) de origem brasileira empregando a técnica de polimerização em miniemulsão, visando a obtenção de filmes com melhores propriedade de barreira (líquidos e gases), resistência térmica e propriedades mecânicas.

Os produtos desenvolvidos, à base de estireno-acrilato de n-butila (Sty/BuA), reforçados com MMT, poderão ser avaliados em revestimentos especiais, como por exemplo na área de tintas.

2.1. Objetivos específicos

- ✓ Avaliar a viabilidade de incorporação das argilas modificadas via diferentes métodos de modificação nos látices de estireno/acrilato de n-butila;
- ✓ Verificar a melhor condição de incorporação da nanocarga quanto às condições de polimerização em miniemulsão, visando a esfoliação da mesma e a formação do nanocompósito;
- ✓ Caracterizar os látices híbridos quanto as suas propriedades coloidais, morfologia, propriedades de filmes e de aplicação técnica (propriedades de barreira).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Compósitos

Entende-se como compósito um material multifásico feito artificialmente cujas fases constituintes devem ser quimicamente diferentes e devem estar separadas por uma interface distinta. Esses materiais exibem uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação das propriedades (CALLISTER, 2002).

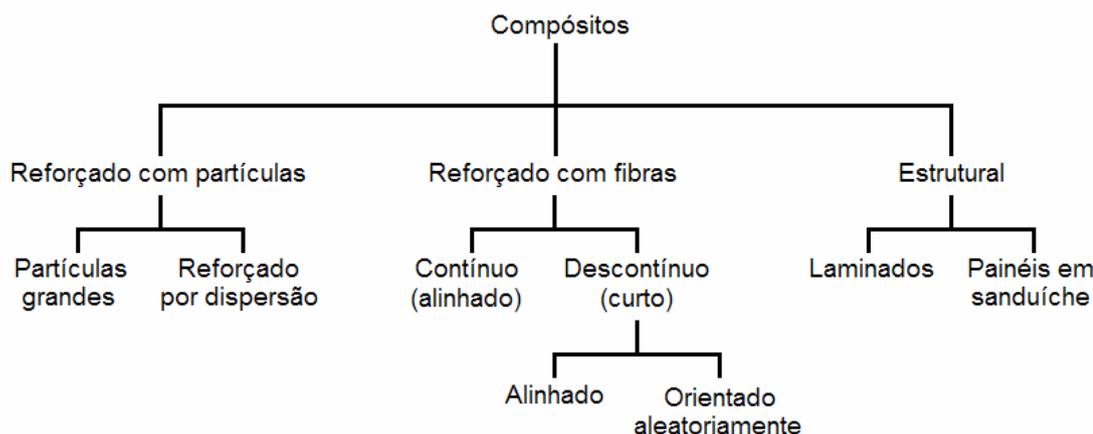


Figura 3.1. Classificação dos compósitos segundo características geométricas e espaciais das partículas (adaptado de CALLISTER, 2002)

Geralmente, os materiais compósitos são formados por duas fases; a primeira é chamada de matriz, que é contínua e de maior fração volumétrica na mistura envolvendo a segunda fase, chamada de fase dispersa ou simplesmente carga. Assim os diferentes tipos de compósitos podem ser classificados em três classes principais, agrupados de acordo com a natureza da matriz: compósitos de matriz metálica (CMM), compósitos de matriz polimérica (CMP) e compósitos de matriz cerâmica (CMC) (HULL, 1996).

Segundo Callister (2002), outra classificação de compósitos pode ser dada de acordo com as características geométricas e espaciais das partículas na fase

dispersa, que podem influenciar as propriedades dos compósitos conforme é ilustrado na Figura 3.1.

3.2. Nanocompósitos

Nanotecnologia diz respeito ao entendimento, controle e exploração de materiais e sistemas cujas estruturas e componentes exibem propriedades e fenômenos físicos, químicos e biológicos significativamente novos e/ou modificados devido à sua escala nanométrica. A nanoescala é definida pela existência de pelo menos uma dimensão física característica na faixa entre 1 e 100nm ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m} = 1$ bilionésimo de metro). O diâmetro de um átomo é cerca de 0,25nm, enquanto que o tamanho típico de uma proteína é 50nm, portanto é nesse regime que se torna aparente a capacidade de se trabalhar no nível molecular, átomo a átomo, para criar grandes estruturas com uma nova organização molecular fundamentalmente nova (MCT-CNPQ, 2004).

Os interesses atuais em nanotecnologia englobam nano-biotecnologia, nano-sistemas, nano-eletrônicos e materiais nano-estruturados, dos quais os nanocompósitos representam uma parte significativa (THOSTENSON; LI; CHOU, 2005).

Do ponto de vista prático, nanocompósitos são uma nova classe de materiais compósitos, podendo ser polímeros, cerâmicas ou metais, reforçados com cargas dispersas que possuam pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica.

3.2.1 – Tipos de nanocompósitos quanto a elementos de carga

Pode-se distinguir três tipos de nanocompósitos, dependendo de quantas dimensões das partículas dispersas estão na escala nanométrica, como ilustrado na Figura 3.2.

Quando as três dimensões estão na ordem de nanômetros, trata-se de nanocargas isodimensionais, tais como nanopartículas esféricas de sílica obtidas por métodos sol-gel (MARK, 1996; REYNAUD; GAUTHIER; PEREZ, 1999) ou por polimerização promovida diretamente de suas superfícies (WERNE, 1999),

podendo incluir também agrupamentos semicondutores (HERRON; THORN, 1998) entre outros (REYNAUD; GAUTHIER; PEREZ, 1999).

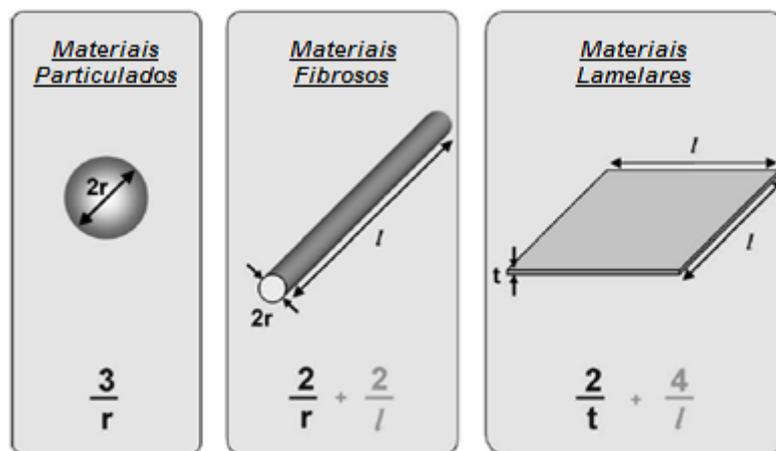


Figura 3.2. Relação de área superficial/volume para variadas geometrias de nanocarga (adaptado de THOSTENSON; LI; CHOU, 2005)

Quando duas dimensões estão na escala nanométrica e a terceira é maior, formando uma estrutura alongada, trata-se de nanotubos ou nanofilamentos, como por exemplo, nanotubos de carbono (CALVERT, 1997) ou filamentos de celulose (CHAZEAU, 1999; FAVIER et al., 1997), os quais são estudados extensivamente como nanocarga de reforço permitindo a obtenção de materiais com propriedades excepcionais.

O terceiro tipo de nanocompósitos é caracterizado por possuir somente uma dimensão na faixa de escala nanométrica. Nesse caso a carga se apresenta na forma de folha com espessura de um ou poucos nanômetros e até centenas de nanômetros de largura. Pode-se referir a essa família de compósitos como nanocompósitos de polímero-cristais lamelares. Esses materiais são quase exclusivamente obtidos pela intercalação de um polímero (ou um monômero subsequentemente polimerizado) dentro dos espaços interlamelares. Existe uma ampla gama de materiais cristalinos tanto sintéticos como naturais que são capazes, sob condições específicas, de intercalarem-se a um polímero. A Tabela 3.1 apresenta alguns tipos desses cristais susceptíveis à intercalação.

Tabela 3.1 – Exemplos de cristais lamelares susceptíveis de intercalação por um polímero

Natureza química	Exemplos
Elementar	Grafite (SHIOYAMA, 1997)
Metais calcogênidos	(PbS) _{1.18} (TiS ₂) ₂ (HERNAN; MORALES; SANTOS, 1998), MoS ₂ (HARRIS; BONAGAMBA; SCHMIDT-ROHR, 1998)
Óxidos de Carbono	Óxido de grafite (MATSUO; TAHARA; SUGIE, 1996, 1997)
Fosfatos metálicos	Zr(HPO ₄) (DING; JONES; MAIRELES-TORRES, 1995)
Argilas e silicatos lamelares	Montmorilonita (PEETERBROECK et al., 2005; SINHA RAY; OKAMOTO, 2003; SINHA RAY; OKAMOTO, K.; OKAMOTO, M., 2003), hectorita (HARRIS; BONAGAMBA; SCHMIDT-ROHR, 1999; HERRERA et al., 2004; SINHA RAY; OKAMOTO, 2003; SUN; DENG; WANG, 2004), saponita (SINHA RAY; OKAMOTO, K.; OKAMOTO, M., 2003), fluoromica (PEETERBROECK et al., 2005), fluorohectorita (WANG; ZHANG, 2004), vermiculita (SHAO et al., 2006), kaolinita (GARDOLINSKI; LAGALY, 2005)
Hidróxidos lamelares	Gibbsita Al(OH) ₃ (VOORN et al., 2005)
Hidróxidos duplos lamelares	M ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ .nH ₂ O; M=Mg (WILSON JR. et al., 1999), Zn (ORIAKHI; FARR; LERNER, 1997)

3.3. Nanocompósitos de Matriz Polimérica ou Poliméricos

Historicamente, polímeros têm sido reforçados com materiais inorgânicos rígidos por quase todo o período em que vêm sendo produzidos. Materiais como silicatos (mica, talco), fibra de vidro, óxidos metálicos, carbonato de cálcio e negro de fumo são introduzidos na matriz polimérica para gerarem compósitos. Esse procedimento é realizado para proporcionar aos materiais propriedades não atingidas por ambas as fases sozinhas com o objetivo de melhorar as

propriedades mecânicas dos polímeros, como baixo módulo e baixa resistência, em comparação aos metais e as cerâmicas (JORDAN et al., 2005).

Para os nanocompósitos as melhorias de propriedades podem ser obtidas para concentrações de carga muito menores e ainda surgem outras vantagens em relação aos compósitos convencionais tais como melhores propriedades mecânicas, barreiras contra umidade e gases, aumento na resistência ao fogo e ignição e especialmente menor densidade (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000; JORDAN et al., 2005).

Especula-se que tais melhorias são originárias do desenvolvimento de grandes interfaces devido às dimensões nanométricas do elemento de carga. De fato, atualmente admite-se que uma mistura íntima de materiais orgânicos e inorgânicos em escalas nanométricas permite atingir combinações de propriedades que não podem ser atingidas pelos componentes individuais (JORDAN et al., 2005; MARK, 1996; REYNAUD; GAUTHIER; PEREZ, 1999).

Entretanto, a incorporação de partículas muito pequenas em polímeros não necessariamente leva a um forte aumento da resistência. De fato, partículas muito finamente divididas tendem a se aglomerarem e são extremamente difíceis de dispersar. Além disso, a incorporação de inclusões micrométricas leva a uma perda de transparência devido ao espalhamento de luz (HERRERA, 2005). A falta de afinidade entre a nanocarga inorgânica e o polímero causa aglomeração do mineral na matriz polimérica. Portanto, modificações na superfície da carga facilitam a compatibilidade para que se obtenha uma boa dispersão e propriedades superiores.

3.3.1 – Nanocompósitos Polímero/Silicatos Lamelares (PLSNs)

A elaboração de materiais nanocompósitos usando-se silicatos lamelares foi reportada pela primeira vez no início da década de 60, quando Blumstein realizou a polimerização de metilmetacrilato intercalado em montmorilonita (MMT) (BLUMSTEIN, 1961 apud ZHANG; HORROCKS, 2003, p. 1529). Porém só recentemente é que essa classe de materiais despertou o interesse quando pesquisadores dos laboratórios centrais de pesquisa da Toyota reportaram na década passada as primeiras aplicações industriais práticas do nanocompósito nylon-6-argila montmorilonita (OKADA; USUKI, 1995; USUKI et al., 1993).

A partir de então, os PLSNs tem atraído a atenção de pesquisadores acadêmicos e industriais devido a sua adaptação sem precedentes de novas e melhores propriedades em comparação com a matriz polimérica pura. Entretanto para que os silicatos lamelares possam ser utilizados com maior eficiência, as folhas devem estar separadas e dispersas em meio à matriz polimérica.

A morfologia do nanocompósito argila/polímero é ilustrada na Figura 3.3. No estado convencional miscível, o espaçamento interlamelar em uma argila está no seu mínimo. Quando a resina polimérica é inserida dentro das galerias entre as lamelas adjacentes, o espaçamento expande, e esse estado é chamado de intercalado. Quando as lamelas estão completamente separadas a argila é considerada na forma esfoliada (LUO; DANIEL, 2003).

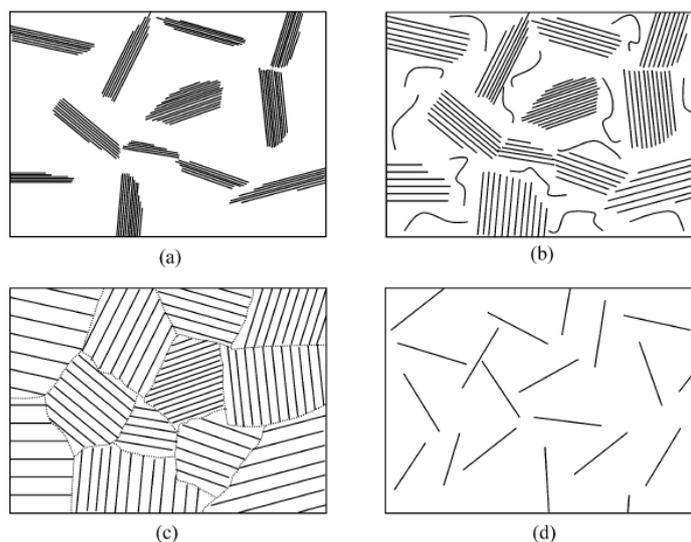


Figura 3.3 – Tipos de compósito Polímero/Argila: (a) miscível convencional, (b) parcialmente intercalado e esfoliado, (c) intercalado e disperso e (d) esfoliado e disperso (adaptado de LUO; DANIEL, 2003)

Em geral, comparado com polímeros virgens, os NPSL demonstram melhorias significativas com apenas teores moderados de cargas dispersas variando entre 2% e 10% em peso (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000). Dentre as melhorias pode-se citar aquelas relacionadas às propriedades mecânicas como aumento das características de tensão, compressão, dobra e fratura; propriedades de barreira a gases e líquidos; aumento da estabilidade térmica e habilidade de promover retardo de chama e aumento da biodegradabilidade de

polímeros biodegradáveis (LEE; TAKEKOSHI; GIANNELIS, 1997; SINHA RAY; OKAMOTO, 2003).

As camadas impermeáveis de silicato formam um caminho tortuoso para um "permeante" atravessar transversalmente o nanocompósito, conforme proposto na Figura 3.4.

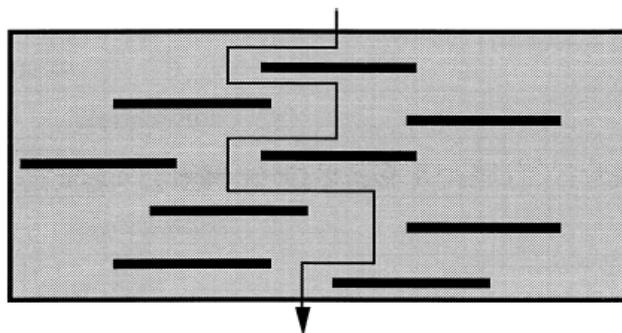


Figura 3.4 – Modelo proposto para o caminho tortuoso de difusão em um nanocompósito Polímero/Argila esfoliado quando utilizado como barreira para gases (adaptado de LEBARON; WANG; PINNAVAIA, 1999)

O aumento nas características de barreira, resistência química, resistência a solvente e retardo de chama derivam todos do bloqueio dos caminhos de difusão através do nanocompósito (LEBARON; WANG; PINNAVAIA, 1999).

3.3.2 – Métodos de obtenção de PLSNs

Os nanocompósitos de matriz polimérica podem ser obtidos utilizando vários métodos (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000; SINHA RAY; OKAMOTO, 2003), dentre eles consideram-se quatro como rotas principais:

a) Esfoliação-adsorção: este método envolve misturas de silicatos lamelares e polímeros hidrofílicos diretamente em meio a um solvente comum. O silicato lamelar é primeiramente esfoliado em um solvente polar adequado, como a água. Então, o polímero solúvel adsorve as folhas de argila delaminadas e quando o solvente é evaporado (ou a mistura precipitada), as folhas se rearranjam, formando uma espécie de sanduíche com o polímero entre elas permitindo a obtenção, de uma estrutura multicamadas ordenada.

b) Polimerização *in situ* intercalativa: Neste método, a argila é inchada no monômero o qual é subsequentemente polimerizado. A polimerização pode ser iniciada por radiação UV, pela difusão de um iniciador adequado ou pela fixação

de um iniciador orgânico fixado por troca catiônica dentro do espaço interlamelar em etapa realizada previamente. Essa fixação de uma molécula orgânica dentro das galerias do silicato normalmente induz ao aumento do espaçamento interlamelar.

c) Intercalação no estado fundido: neste caso a argila mineral é misturada com a matriz polimérica no estado fundido. A separação das folhas de silicato, especialmente a esfoliação, depende do estabelecimento de interações favoráveis entre o polímero e a superfície da argila.

d) Sínteses moldadas: esta técnica é particularmente bem adaptada para polímeros solúveis em água. Nela os silicatos são formados *in situ* em uma solução aquosa contendo o polímero em meio gel. Dessa forma os polímeros ajudam a nucleação e crescimento do cristal e se fixam entre as camadas conforme elas vão sendo formadas. As sínteses moldadas ainda não estão bem desenvolvidas para os silicatos lamelares.

Os trabalhos baseados na obtenção de nanocompósitos através da mistura física dos polímeros no estado fundido com a nanocarga, em geral argilas naturais, têm maior utilidade do ponto de vista industrial pela sua simplicidade, permitindo a produção desses materiais em grande escala. Entretanto, este processo de incorporação muitas vezes é um fator limitante, quando estamos visando um determinado tipo de material para uma aplicação técnica muito específica (ex: revestimentos especiais para papel, têxtil, tintas e adesivos, etc...).

3.4. Silicatos lamelares ou argilas

Quando comparados com outros elementos de carga inorgânicos, as argilas minerais possuem várias características atrativas como os sítios ativos tais como grupos hidroxilas, locais com características de ácido de Lewis e Brønsted (HERRERA, 2005). Além disso, possuem uma propriedade única que é a presença de cátions metálicos tais como Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} , etc. que são encontrados entre as lamelas carregadas negativamente de silicato, funcionando como espaçadores. Como resultado, cátions orgânicos carregados positivamente podem ser acoplados às superfícies das argilas através de um processo de troca

iônica (AKELAH; MOET, 1996; ALEXANDRE; DUBOIS, 2000; LEE; KIM, 2002; SALAHUDDIN; AKELAH, 2002; SANTOS, 1992; VALENZUELA-DÍAZ, 2001; ZHANG; WILKIE, 2004). Além disso, são silicatos hidratados constituídos dos elementos mais abundantes na crosta terrestre (O – 46,6%; Si – 25,7% e Al – 8,1%), e por isso são um dos materiais mais comuns e antigos conhecidos pelo homem. Estes materiais quando devidamente preparados podem apresentar uma das dimensões em escala nanométrica, já que normalmente se apresentam na forma de placas muito finas. MMT, hectorita e saponita são os silicatos mais comumente usados na obtenção de PLSNs (SINHA RAY; OKAMOTO, 2003). O Brasil é um grande produtor de materiais argilosos, sendo este grupo de minerais de grande caráter estratégico para a economia nacional (SANTOS, 1992).

3.4.1 – Argila montmorilonita

A argila montmorilonita é um silicato do grupo das esmectitas que pertence à subclasse dos 2:1 Filossilicatos, os quais possuem uma estrutura cristalina na forma de camadas. Cada camada consiste de dois tipos de folhas juntas na forma de sanduíche, unidas entre si por oxigênios comuns, o que é chamado de lamela, como é representado na Figura 3.5 (GIANNELIS; KRISHNAMOORTI; MANIAS, 1999; SANTOS, 1992; SINHA RAY, OKAMOTO, 2003). Uma é chamada de folha tetraédrica e é composta de dióxido de silício, conforme é mostrado na Figura 3.6 (THENG, 1974). A outra é chamada de folha octaédrica, um poliedro com oito faces triangulares equilátera, composta de hidróxido de alumínio ou magnésio, conforme é mostrado na Figura 3.7 (THENG, 1974).

A espessura de uma lamela é de aproximadamente 1nm, e as dimensões laterais das mesmas podem variar de 30nm até alguns micra, dependendo do silicato lamelar particular. Essas lamelas são empilhadas juntas devido a fracas forças iônicas e forças de *van der Waals*, e possuem um espaçamento uniforme entre as camadas chamado de espaçamento basal, interlamelar ou galeria. A espessura entre camadas ou interlamelar varia com a natureza do cátion interlamelar, da quantidade de água disponível ou de outras moléculas polares sem alterar os valores das reflexões cristalinas (SANTOS, 1992). Camadas de

água ou de moléculas polares, de espessuras variáveis, podem entrar entre as lamelas de silicato chegando a separá-las totalmente (KE; STROEVE, 2005; PINNAVAIA, 1983; SANTOS, 1992). A pressão de expansão na MMT quando os cátions de adsorção são constituídos na sua maioria por íons sódio (chamada Na-MMT) é muito grande, levando a uma esfoliação e dispersão dos cristais em partículas finamente divididas ou até mesmo em camadas unitárias. Quando Ca^{2+} ou Mg^{2+} são os cátions trocáveis dominantes, o grau de dispersão é relativamente baixo e o tamanho das partículas é relativamente alto (KE; STROEVE, 2005).

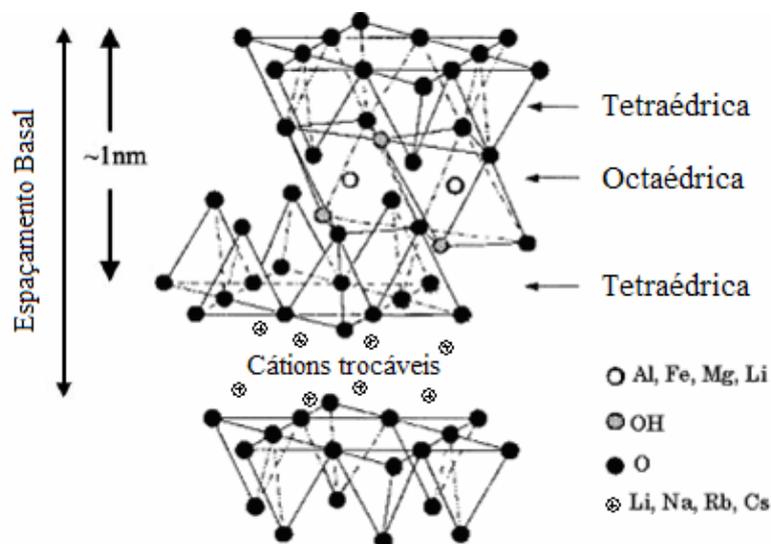


Figura 3.5. Estrutura dos 2:1 Filossilicatos (adaptado de GIANNELIS; KRISHNAMOORTI; MANIAS, 1999)

Substituições isomórficas dentro das camadas (por exemplo, Al^{3+} substituído por Mg^{2+} ou Fe^{2+} , ou Mg^{2+} substituído por Li^{1+}), ocorrem, no caso da MMT, nas unidades das camadas octaédricas gerando cargas negativas que são contrabalançadas por cátions hidratados entre as camadas estruturais, tais como os de Cálcio e Sódio (HERRERA, 2005; SINHA RAY; OKAMOTO, 2003).

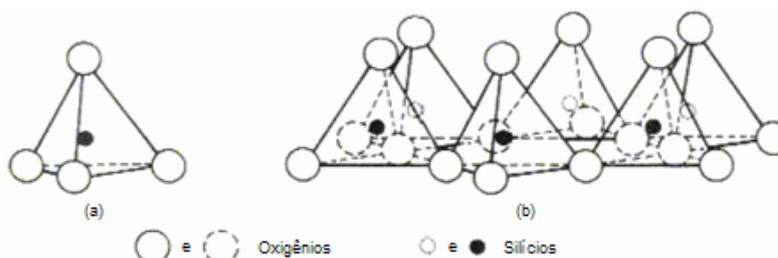


Figura 3.6 – Esquema representativo de um tetraedro de silício (a) e a estrutura planar resultante (b) (adaptado de THENG, 1974)

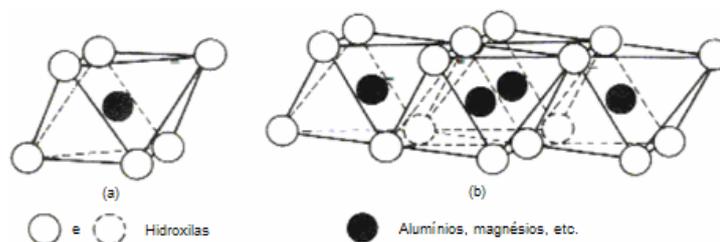


Figura 3.7. Esquema representativo de uma unidade octaédrica (a) e a estrutura planar resultante (b) (adaptado de THENG, 1974)

Os cátions neutralizantes não estão fixados irreversivelmente e podem ser trocados por outros cátions. Quando esse tipo de argilomineral anidro é colocado em água ou em ambientes úmidos, os cátions trocáveis se hidratam. Com a entrada de água o espaçamento basal aumenta e nessas condições, os cátions interlamelares são suscetíveis de serem trocados por outros cátions por uma reação química estequiométrica. Os íons trocáveis podem ser orgânicos ou inorgânicos. A espessura entre camadas ou interlamelar varia com a natureza do cátion interlamelar, da quantidade de água disponível ou de outras moléculas polares sem alterar os valores das reflexões cristalinas (SANTOS, 1992).

A MMT possui área superficial específica muito grande, podendo variar de 200 a 800 m²/g. Essa grande área específica facilita a troca entre íons e o argilomineral e o meio líquido em que está disperso, em adição à expansão das camadas basais quando colocadas em água (KE; STROEVE, 2005; SANTOS, 1992).

Este tipo de silicato lamelar é caracterizado por uma carga superficial moderada conhecida como capacidade de troca catiônica (CTC), e é geralmente expressa em miliequivalentes por 100 gramas (mequiv/100g) (HERRERA, 2005; SINHA RAY; OKAMOTO, 2003). Dados referentes à argila MMT e de outros silicatos comumente usados na obtenção de PLSNs são fornecidos na Tabela 3.2 (SINHA RAY; OKAMOTO, 2003).

É fato que nem todos os cátions são trocados com a mesma energia e que íons podem estar ligados à estrutura cristalina com forças diferentes. Não é possível existir argila esmectítica em que o cátion trocado seja 100% o cátion hidroxônio (H₃O⁺), pois principalmente na secagem ou no aquecimento há ataque da camada octaédrica, com liberação dos cátions Mg²⁺ ou Al³⁺, que

substituem o hidroxônio como cátion trocável (NORRISH, 1954 apud SANTOS, 1992, p. 68). Naturalmente, os cátions trivalentes são mais dificilmente trocáveis do que os divalentes e estes mais do que os monovalentes.

Os cátions podem ser classificados segundo uma série de “facilidade de substituição ou troca”, podendo variar ligeiramente para cada argilomineral. Em seqüência decrescente temos, de um modo geral: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , H_3O^+ . A facilidade de troca varia ainda com a concentração dos íons trocáveis, com a concentração dos íons adsorvidos pelo argilomineral, com as dimensões dos íons e suas hidratações, com a natureza do ânion entre outros fatores (SANTOS, 1992).

Tabela 3.2 – Fórmula química e capacidades de troca iônica características de 2:1 Filossilicatos comumente usados na obtenção de PLSNs: M, cátion monovalente; x, grau de substituição isomórfica (entre 0,5 e 1,3)

2:1 Filossilicatos	Fórmula Química	CTC (mequiv/100g)
Montmorilonita	$\text{M}_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	110
Hectorita	$\text{M}_x(\text{Mg}_{6-x}\text{Li}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	120
Saponita	$\text{M}_x\text{Mg}_6(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	86,6

Dentre as principais propriedades da MMT, bem como das argilas do grupo das esmectitas, podem ser citadas (HERRERA, 2005):

- Uma CTC de moderada a alta;
- Bordas reativas nas lamelas individuais;
- Habilidade de interagir com uma alta gama de compostos orgânicos naturais e sintéticos;
- Uma grande área superficial efetiva para adsorção de compostos orgânicos e fortes campos elétricos locais na região interlamelar. Esses campos elétricos possuem um efeito significativo nas propriedades eletroquímicas dos íons metálicos interlamelares e realiza um papel importante na química desses materiais.

NORRISH, K. The swelling of montmorillonite. *Disc. Faraday Soc.*, v. 18, p. 120, 1954.

3.5. Modificação química da argila

A mistura física de um polímero com silicatos lamelares pode não formar nanocompósitos. Em sistemas imiscíveis, os quais tipicamente correspondem aos polímeros mais convencionalmente reforçados com cargas inorgânicas, a má interação física entre os componentes orgânicos e inorgânicos leva a propriedades térmicas e mecânicas pobres. Em contrapartida, interações fortes entre o polímero e o silicato lamelar nos PLSNs, levam a fases orgânicas e inorgânicas dispersas em escalas nanométricas. Como resultado, nanocompósitos exibem propriedades únicas, não atingidas por polímeros carregados convencionalmente ou ainda com microcargas (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000; JORDAN et al., 2005; LEBARON; WANG; PINNAVAIA, 1999; LUO; DANIEL, 2003).

Polímeros hidrofílicos tendem a intercalarem-se com MMT sódica (SHEN; SIMON; CHENG, 2003) que é naturalmente hidrofílica devido à hidratação dos cátions inorgânicos nas regiões de troca iônica (XI et al., 2004). Polímeros hidrofóbicos podem levar a estruturas intercaladas (VAIA et al., 1995, 1996) ou esfoliadas (USUKI et al., 1993) somente com argilas modificadas organicamente (CHRISPOPOULOU et al., 2005). Normalmente, os cátions hidratados da região interlamelar podem ser trocados por surfatantes catiônicos como os sais de alquilamônio ou alquilfosfônicos (CHAIKO, 2002; DIAZ, 2001; HENDRIK; VAIA, FARMER; 2005; LE PLUART; DUCHET; SAUTEREAU, 2005; LI et al., 2006; REDDING et al., 2002; VOORN; MING; VAN HERK, 2006a; XI et al., 2005; YEH et al., 2006). Mas outros sais orgânicos também já foram estudados como o trifluor metil sulfonato de trifenil hexadecil antimônio (WANG; WILKIE, 2003) e surfatantes baseados em quinolina (CHIGWADA; WANG; WILKIE, 2006) e piridina (CHIGWADA; WANG; WILKIE, 2006; YEI et al., 2005). Quando moléculas de cadeias longas são usadas, uma região hidrofóbica pode ser formada dentro das galerias de silicato criando uma grande afinidade com a fase orgânica. Mas também foi verificado que muitas cadeias alquílicas podem ocupar todo o espaço das galerias, o que pode resultar em um sistema imiscível (CHIGWADA; WANG; WILKIE, 2006).

O espaçamento basal (d001) entre os planos da argila antes da modificação é relativamente pequeno e a região interlamelar é hidrofílica. A intercalação do surfatante orgânico na argila não somente muda a superfície das lamelas de hidrofílica para hidrofóbica, mas também aumenta o espaçamento basal substancialmente (SALAHUDDIN; AKELAH, 2002; SHEN; SIMON; CHENG, 2003) e a compatibilidade com líquidos orgânicos e polímeros (LEE; KIM, 2002).

As argilas modificadas com surfatantes orgânicos possuem a capacidade de incharem e adsorverem líquidos orgânicos entre os planos de silicatos. Com isso, diversas aplicações passaram a serem exploradas para esses materiais, como por exemplo, a utilização como agentes adsorventes na prevenção de poluições e em ações que visam remediar problemas relacionados ao meio ambiente, tais como tratamento de derramamentos, tratamento de esgotos e de aterros sanitários perigosos (BRIXIE; BOYD, 1994; LEE et al., 1990; NZENGUNG; EVANGELOS; WAMPLER, 1994).

Outras vias químicas para a obtenção de PLSNs têm sido apresentadas, com a matriz polimérica sendo formada na presença de partículas de argila previamente modificadas com estruturas químicas orgânicas que possuem sítios reativos, tais como sais quaternários de amônio com sítios reativos na cadeia alquílica (PATTANAYAK; JANA, 2005), derivados monoméricos acrílicos de silanos monofuncional e trifuncional (HERRERA et al., 2004, 2005; VOORN; MING; VAN HERK, 2006b), monômeros catiônicos (ALEKAH; MOET, 1996; BOURGEAT-LAMI et al., 2005; HERRERA et al., 2006; ZHANG; WILKIE, 2004), iniciadores catiônicos (BOURGEAT-LAMI et al., 2005; HERRERA et al., 2006; SHAH et al., 2005; UTHIRAKUMAR et al., 2004; WEIMER et al., 1999; ZHAO; FARRELL; SHIPP, 2004), ou ainda um macroazoiniciador (JEONG; AHN, 2005).

Tratamentos químicos de argilas com monômeros catiônicos, iniciadores catiônicos, derivados de silanos e macro-azo-iniciadores disponibilizam grupos funcionais reativos que, estando ligados quimicamente à matriz polimérica, proporcionam características interessantes. Inicialmente, é favorecida a reação de polimerização a ocorrer dentro das galerias (polimerização *in situ*), aumentando dessa forma a possibilidade de intercalação ou esfoliação das lamelas de silicato. Além disso, aumenta-se a força de interface entre a fase inorgânica e a matriz polimérica (BLUMSTEIN, 1965; KRISHNAMOORTI; VAIA; GIANNELIS, 1996).

3.6. Polimerização *in situ* intercalativa

A polimerização *in situ* intercalativa tem sido realizada por diversas técnicas. Sínteses em solução (SHAH et al., 2005; WANG, D. et al., 2002), suspensão (AGUILAR-SOLIS; XU; BRITAIN, 2002; WANG, D. et al., 2002; YEH et al., 2006), massa (CHIGWADA; WANG; WILKIE, 2006; JEONG; AHN, 2005; MENEGHETTI; QUTUBUDDIN, 2006; PATTANAYAK; JANA, 2005), emulsão (BOURGEAT-LAMI et al., 2005; DING et al., 2005; HERRERA et al., 2004, 2006; KIM et al., 2002; VOORN; MING; VAN HERK, 2006a, 2006b) e miniemulsão (CAUVIN; COLVER; BON, 2005; SUN; DENG; WANG, 2004; TONG; DENG, 2006) já foram apresentadas.

As sínteses e as aplicações de nanopartículas dispersas em um meio contínuo, também chamadas de dispersões poliméricas ou látices, têm atraído a atenção de muitos pesquisadores tanto da área acadêmica como industrial. Estas dispersões permitem aplicações específicas como nas áreas de tintas e de revestimentos. O uso de um solvente não poluente como a água é muito vantajoso devido a impactos muito positivos tratando-se de questões como segurança, saúde e meio-ambiente.

3.6.1 – Látex ou Dispersão Polimérica

O látex é uma dispersão coloidal estável de uma substância polimérica em um meio aquoso. O nome látex é originário da seiva da seringueira ou *Hevea brasiliensis* que contém o poli-cis-isopreno, também conhecido como látex de borracha natural (NRL). Nos sistemas de emulsão e miniemulsão, a polimerização pode ocorrer em meio aquoso ou em meio orgânico (conhecido como emulsão inversa) (SA'ENZ DE BUTUAGA; DE LA CAL; ASUA, 2000; VOORN; MING; VAN HERK, 2006a) formando, ao final da reação, partículas de polímero na forma de dispersão coloidal. Mais precisamente, um produto de reação de polimerização é conhecido como látex sintético para diferenciar do látex de origem natural (GILBERT, 1995).

Uma das grandes vantagens dessas duas técnicas de polimerização, e isto inclui a copolimerização, é a possibilidade de sintetizar tanto látices com diferentes propriedades coloidais (morfologia, tamanho de partículas e distribuição de tamanhos de partículas, concentração de partículas, propriedade de formação de filmes etc...) como polímeros com diferentes propriedades estruturais (composição, microestrutura, distribuição de massa molar, grau de cristalinidade, entre outras). Além disso, sob o ponto de vista industrial, são técnicas extremamente importantes para a obtenção de polímeros via radicais livres e quando comparadas com os outros métodos de polimerização apresentam ainda as seguintes vantagens (ANTONIETTI; LANDFESTER, 2002; LANDFESTER, 2003; SANTOS, 1996):

- ✓ O produto final da reação é um líquido;
- ✓ O problema de transferência de calor durante a reação é mínimo devido à utilização de água como meio contínuo;
- ✓ Na sua grande maioria ocorrem em meio aquoso, portanto, são ecologicamente corretas por não ser o meio contínuo um VOC – composto orgânico volátil;
- ✓ Diferentemente de outras técnicas de polimerização, permitem a obtenção de polímeros de massa molecular elevada a uma velocidade relativamente considerável.

Estes látices são utilizados por muitas indústrias, para uma crescente variedade de produtos usuais e especializados, dos quais podemos citar: adesivos, tintas, cosméticos, revestimentos texturizados, acabamentos industriais, aditivos de construção civil e cimentos, compostos para forros de carpetes, revestimento de papel e papelão e acabamentos para tecidos (OLIVEIRA, 2004). Eles também são usados em aplicações farmacêuticas e biomédicas tais como em diagnósticos clínicos e sistemas de liberação de ativos (BABU, 2006; BASINSKA, 2005; KEDZIEREWICZ et al., 1998; ELAISSARI, 2005; PARK; KIM, 2005).

3.7. Polimerização em emulsão

Geralmente, os látices são produzidos por meio de polimerização em Emulsão convencional (BLACKLEY, 1997). Neste processo o monômero encontra-se disperso em uma fase contínua pela adição de um surfatante, com concentração muito acima da concentração micelar crítica (cmc), e a polimerização é iniciada por radicais livres provenientes da decomposição de um iniciador, freqüentemente solúvel em água.

Nos sistemas em emulsão, a polimerização ocorre nas partículas de polímero inchadas com monômero. Essas partículas podem ser formadas por nucleação heterogênea ou micelar, ou seja, pela entrada dos radicais nas micelas, que são agregados de surfatante inchados com monômeros, por nucleação homogênea, que consiste na precipitação de oligômeros na fase aquosa, e pela entrada de radicais nas gotas de monômeros, chamado de mecanismo de nucleação de gotas (ASUA, 2002; BECHETHOLD; LANDFESTER, 2000; GILBERT, 1995; OLIVEIRA, 2004; SANTOS, 1996). O esquema desses três mecanismos de nucleação de partículas está apresentado na Figura 3.8.

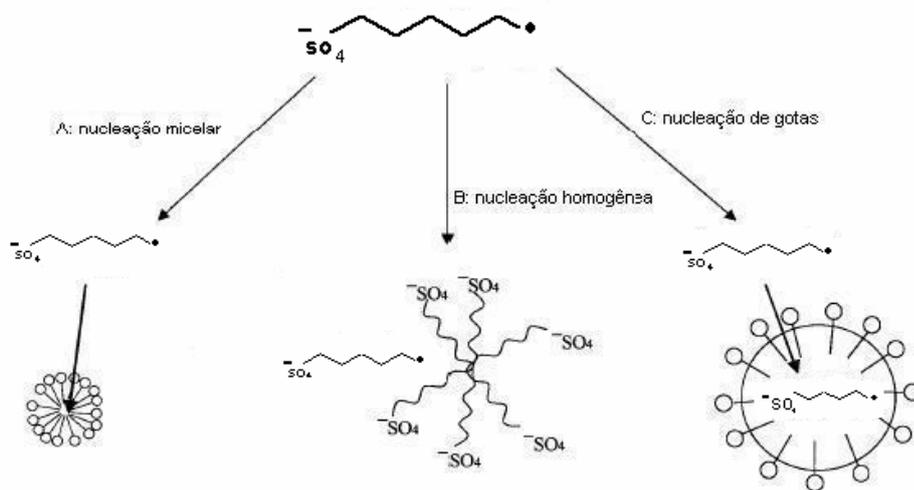


Figura 3.8. Diagrama esquemático dos mecanismos de nucleação de partículas (adaptado de BECHETHOLD; LANDFESTER, 2000)

Entretanto, as gotas de monômero são relativamente grandes (1–10 μ m) comparadas ao tamanho das micelas (10–20nm). Portanto a área de superfície das micelas é maior do que as das gotas. Conseqüentemente, a probabilidade

para que um radical entre nas gotas de monômero é muito baixa, e a maioria das partículas é formada pela nucleação micelar ou homogênea (ASUA, 2002; GILBERT, 1995).

Uma vez nucleadas, as partículas de polímero entram em um processo de crescimento significativo pela polimerização. O monômero utilizado na polimerização deve ser transportado das gotas para o interior das partículas em crescimento, via difusão pela fase aquosa. Em alguns casos, isto representa uma desvantagem da polimerização em emulsão. Nas reações em que se deseja incorporar monômeros extremamente hidrofóbicos à cadeia polimérica para que se obtenha alguma propriedade específica no produto final como, por exemplo, o aumento da resistência de tintas base água pela incorporação de monômeros acrílicos de cadeia longa, não se dispõe de transporte imediato das gotas de monômeros até as partículas em crescimento desses monômeros devido a sua baixa capacidade de difusão pelo meio aquoso. Dessa forma não é possível a sua incorporação na cadeia polimérica via polimerização em emulsão (ANTONIETTI; LANDFESTER, 2002; ASUA, 2002; LANDFESTER, 2003). A solução para este problema, além de outros benefícios como, por exemplo, uma estratégia alternativa para controle de distribuição de tamanhos de partículas, pode ser encontrada em uma nova técnica de polimerização, chamada polimerização em miniemulsão.

3.8. Polimerização em miniemulsão

A necessidade do transporte do monômero pela fase aquosa, no caso da polimerização em emulsão, seria minimizada se todas as gotas de monômero, ou a sua maioria, fossem nucleadas. Para que as gotas de monômeros possam tornar-se os locais predominantes para nucleação de partícula, o tamanho da gota deve ser suficientemente pequeno. Isto é devido ao fato de que a área de superfície das gotas submicrômicas de monômero deve ser grande quando comparada com as das micelas (CHERN; CHEN, 1998). Os primeiros a demonstrarem que nas condições em que o tamanho de gotas é suficientemente pequeno, a nucleação das gotas de monômero poderia ser responsável por uma

parte importante das partículas formadas foram Ugelstad, El-Aasser e Vandeerhoff (1973). Tal processo, que envolve a conversão de gotas de monômeros em partículas de látices, é chamado de polimerização em miniemulsão (CHAMBERLAIN; NAPPER; GILBERT, 1982; UGELSTAD; EL-AASSER; VANDEERHOFF, 1973). O princípio da polimerização em miniemulsão é representado na Figura 3.9.

Assim como na emulsão, nesta técnica a fase monomérica é dispersa em um meio contínuo, usualmente água, e a estabilidade contra a coagulação é obtida através do uso de surfatantes. Na miniemulsão, o tamanho das gotas de monômeros é reduzido, processo chamado de miniemulsificação ou homogeneização, submetendo-se o sistema uma força cisalhante de alta eficiência. A degradação difusional, ou seja, o crescimento das gotas devido à alta energia de superfície é evitado pela presença de um componente de baixo peso molecular e altamente insolúvel em água, chamado agente hidrofóbico.

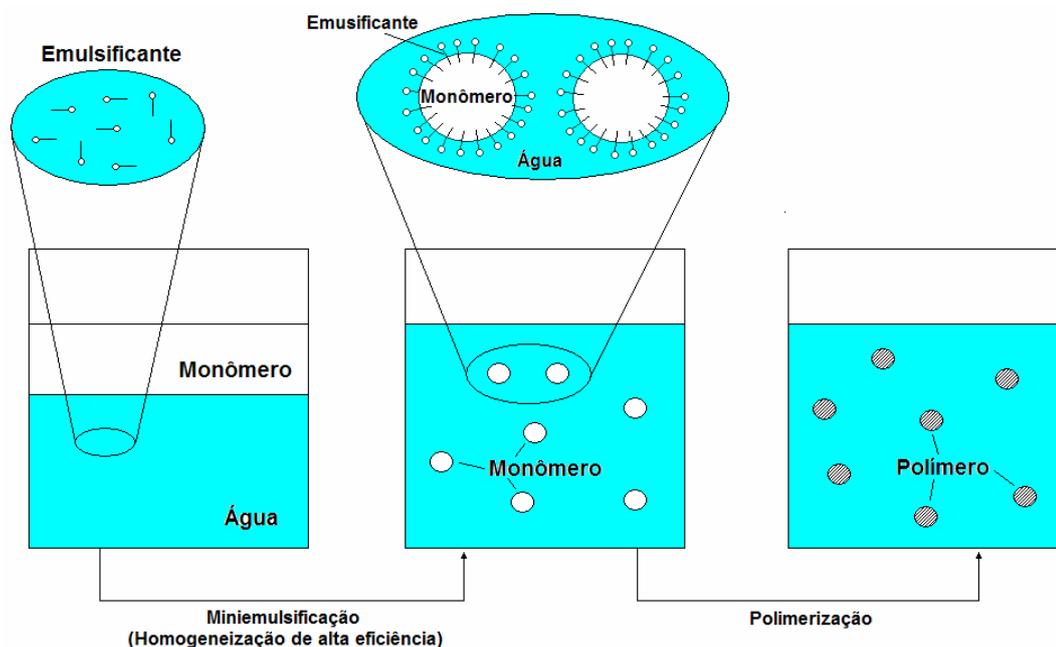


Figura 3.9. O princípio da polimerização em miniemulsão (adaptado de LANDFESTER, 2003)

Dessa maneira a técnica de polimerização em miniemulsão permite a síntese de uma grande variedade de polímeros em meio disperso devido ao seu conceito de nanoreatores. Tal conceito baseia-se na proposta de que dentro de cada gota de miniemulsão, com diâmetro geralmente na ordem de 30-500nm, ocorreria hipoteticamente uma polimerização em massa, sendo o meio contínuo

(fase aquosa) utilizado para transporte de iniciadores, sub-produtos e calor (LANDFESTER, 2003).

Portanto, na preparação da miniemulsão, para que se obtenha tamanho reduzido de gotas de monômeros devem ser empregados sistemas homogeneizadores com alto poder de cisalhamento. Porém, para que esta emulsão de gotas muito pequenas seja um sistema estável, as gotas devem ser estabilizadas contra degradação por difusão molecular (processo unimolecular ou "Ostwald ripening") e contra processos de coalescência devido às colisões (processo bimolecular). Para tal utiliza-se uma pequena porção de um composto insolúvel em água, chamado de co-estabilizador ou agente hidrofóbico, e um surfatante eficiente (ANTONIETTI; LANDFESTER, 2002; ASUA, 2002; LANDFESTER, 2003).

3.8.1 – Equipamentos utilizados na etapa de miniemulsificação

Uma eficiente homogeneização mecânica, processo chamado de emulsificação, é uma etapa fundamental para que se obtenham tamanhos de gota pequenos, geralmente da ordem de 30-500nm (LANDFESTER, 2003). Uma grande variedade de equipamentos está disponível comercialmente para emulsificação. Os mais importantes são sistemas dispersores de alta velocidade, ultra-som e homogeneizadores de alta pressão (ASUA, 2002; OUZINEB et al., 2006). Atualmente, o ultra-som é usado especialmente para a homogeneização de quantidades pequenas, ao passo que um sistema dispersor de alta velocidade e um homogeneizador de alta pressão, são mais utilizados para a emulsificação de quantidades maiores (ANTONIETTI; LANDFESTER, 2002).

Na preparação da miniemulsão o surfatante é dissolvido em água e o agente hidrofóbico é dissolvido no monômero e misturado sob agitação (ASUA, 2002). A emulsificação inclui dois passos mecânicos: o primeiro consiste na deformação e rompimento das gotas, que aumenta a área de superfície específica da emulsão, e o segundo, na estabilização, pelo surfatante, destas interfaces recentemente formadas (ANTONIETTI; LANDFESTER, 2002).

De uma forma geral, quanto maior o tempo de homogeneização, menor é o tamanho das gotas e menor é a polidispersidade. O tamanho das gotas cai mais pronunciadamente no início do processo e tende a uma estabilidade limite,

chamado *estado estacionário*, definido pela formulação utilizada e da quantidade de energia desprendida na homogeneização (ASUA, 2002; OUZINEB et al., 2006).

3.8.2 – Agente hidrofóbico, hidrófobo ou co-estabilizador

Quando uma emulsão aquosa de gotas de monômero é criada por agitação mecânica de um fluido heterogêneo contendo surfatante, uma distribuição de tamanhos de gotas é obtida. De acordo com Ostwald (1901 apud LANDFESTER, 2003, p.79), mesmo quando o surfatante proporciona suficiente estabilidade coloidal às gotas, diferentes tamanhos de gota geram conseqüentes diferenças de pressão nas mesmas (pressão de Laplace), a qual é maior nas gotas menores. Essa diferença de pressão resulta em um fluxo de massa por difusão de moléculas de monômero das gotas menores para as gotas maiores, fenômeno chamado de degradação difusional (“Ostwald ripening”, processo unimolecular). Se as gotas não forem estabilizadas contra a degradação difusional, as maiores tenderão a crescer em função do desaparecimento das gotas menores, aumentando o tamanho médio das gotas.

Higushi e Misra (1962 apud LANDFESTER, 2003) examinaram quantitativamente os aspectos de crescimento das gotas maiores bem como o desaparecimento das gotas menores em emulsão para casos em que o processo de difusão é controlado na fase contínua. Foi proposto que emulsões instáveis podem ser estabilizadas contra o processo de difusão de “Ostwald ripening” pela adição de pequenas quantidades de um terceiro componente, o qual deve distribuir-se preferencialmente na fase dispersa, chamado de co-estabilizador, agente hidrofóbico ou hidrófobo, devido a sua baixa solubilidade em água. Esse componente tem o papel de gerar uma pressão osmótica adicional e contrabalancear a pressão da gota ou pressão de Laplace.

Webster e Cates (1998) descreveram teoricamente o efeito de estabilização pela adição do agente hidrofóbico. A taxa de degradação difusional depende do tamanho, da polidispersidade e da solubilidade da fase dispersa no

OSTWALD, W. Z. **Phys. Chem.**, v. 37, p. 385, 1901.

HIGUCHI, W. I.; MISRA, J. Physical degradation of emulsions via molecular diffusion route and possible prevention thereof. **J. Pharm. Sci.**, v. 51, p. 459-466, 1962.

meio contínuo, ou seja, um líquido hidrofóbico disperso em água na forma de pequenas gotas e com uma baixa polidispersidade pode apresentar um baixo fluxo de massa por difusão. No entanto a estabilidade destas gotas pode ser ainda aumentada pela adição de uma molécula mais hidrofóbica. Contudo, através de cálculos, verifica-se que a pressão de Laplace nestas gotas geradas após a miniemulsificação e a pressão osmótica gerada pelo agente hidrofóbico ainda não são totalmente contrabalanceadas, de modo que a pressão de Laplace ainda é maior (LANDFESTER, 2000). Por isso a estabilidade da miniemulsão é dita na literatura como sendo *metaestável* ou como um *pseudo-equilíbrio*, devido ao fato de se tratar de um sistema de estabilidade crítica, ou seja, um estado que não apresenta equilíbrio termodinâmico devido à pressão de gota ser diferente de zero, mas que é caracterizado por apresentar um estado de igual pressão em todas as gotas (LANDFESTER, 2003).

As pressões de Laplace (Π_L) e osmótica ($\Pi_{Osm.}$) podem ser adaptadas com um ajuste no tamanho de gota. De acordo com as equações 3.1 e 3.2 (WEBSTER; CATES, 1998), onde σ é a tensão superficial; R é o raio das gotas da fase dispersa; η é o número de moléculas de agente hidrofóbico; $K_B T$ é uma constante relacionada ao potencial químico das espécies na fase dispersa, a pressão de Laplace é função de R^{-1} enquanto a pressão osmótica é função de R^{-3} , uma pequena variação em tamanho altera o balanço de pressão significativamente. Observações experimentais foram realizadas (LANDFESTER, 1999) e foi verificado que miniemulsões homogeneizadas até o seu estado estacionário sofrem um crescimento de gota na escala de tempo de centenas de horas, presumidamente devido a colisões ou por fluxo difusional de hidrófobos. As gotas tendem a crescer até que seja atingida uma pressão zero efetiva. De acordo com Webster e Cates (1998), nesse estágio, as miniemulsões atingem então um estado totalmente estabilizado.

$$\Pi_L = \frac{2\sigma}{R} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

$$\Pi_{Osm.} = \frac{\eta K_B T}{(4\pi/3)R^3} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Segundo Landfester (2003), é possível entretanto, se obter miniemulsões com estabilidade coloidal por longo tempo e de forma imediata pela adição de uma dose apropriada de surfatante após a etapa de redução do tamanho de gotas. Esta segunda dose não é usada para aumentar o número de partículas, mas sim para preencher as superfícies descobertas das gotas de miniemulsão pré-formada de modo a reduzir a tensão interfacial entre a fase óleo e a água e reduzir a pressão de Laplace correspondente. Dessa forma, uma estabilidade da ordem de dias até meses pode ser obtida.

Assim pode-se concluir que muitas das miniemulsões descritas na literatura são de fato somente metaestáveis em termos termodinâmicos, porém esta estabilidade é suficiente para permitir que as reações químicas, iniciadas prontamente após a homogeneização, se processem sem mudanças significativas de tamanho de partículas.

Os tamanhos de partículas de miniemulsões polimerizadas rapidamente não dependem ou dependem muito pouco da quantidade de hidrófobo (DELGADO, EL-AASSER, VANDERHOFF, 1986 apud LANDFESTER, 2003, p.85; DELGADO et al., 1990 apud LANDFESTER, 2003, p. 85). Foi descoberto que se dobrando a quantidade de hidrófobo não se obtém um tamanho de gota dividido pela metade (como esperado para uma pressão efetiva igual a zero), simplesmente porque a pressão efetiva (diferença de pressão) deve ser igual em cada gota, um mecanismo que a princípio não depende da quantidade de hidrófobo (LANDFESTER et al., 1999b). Contudo, uma razão molar mínima do hidrófobo em relação ao monômero de cerca de 1:250 é necessária para que se tenha nas gotas uma pressão osmótica que seja superior à influência das primeiras cadeias poliméricas formadas. Isso explica o fato de que uma pequena quantidade de polímero de alto peso molecular, por exemplo, poliestireno, pode atuar como um agente estabilizador osmótico, porém restritamente para o tempo de reação (REIMERS; SCHORK, 1996a,b).

Diversos agentes hidrofóbicos podem ser utilizados para a formulação de miniemulsões, como exemplos podem ser citados alcanos de cadeias longas

DELGADO, J.; EL-AASSER, M. S.; VANDERHOFF, J. W., **J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.**, v. 24, p. 861-874, 1986.

DELGADO, J.; EL-AASSER, M. S.; SILIBI, C. A.; VANDERHOFF, J. W., **J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.**, v. 28, p. 777-794, 1990.

como o hexadecano (JENG et al., 2006; TONG; DENG, 2006) e álcoois graxos como o álcool cetílico (CA) (JEONG et al., 2003). Também são usados polímeros pré-formados (AIZPURUA; AMALVY; BARANDIARAN, 2000; KIM et al., 2003, 2004a), compostos reativos de alta massa molar (KIM et al., 2004b; SAJJADI; JAHANZAD, 2003), pigmentos hidrofóbicos (TAKASU et al., 2003), comonômeros hidrofóbicos (ALTINBAS et al., 2006; CHERN; CHEN, 1997; SCHORK et al., 1999), agentes de transferência de cadeia (WANG; POEHLEIN; SCHORK, 1997), iniciadores hidrofóbicos (REIMERS; SCHORK, 1997) ou outros aditivos para a prevenção da degradação difusional.

É entendido que a eficiência de um agente hidrofóbico está relacionada com a sua solubilidade em água e seu peso molecular. Reimers e Schork (1996a) e Chern e Chen (1997) estudaram diferentes moléculas hidrofóbicas e verificaram que a estabilidade de uma miniemulsão aumenta com a redução da solubilidade dessas moléculas em água com a redução do peso molecular.

3.8.3 – *Surfatantes*

Além da difusão molecular da fase dispersa, a desestabilização das emulsões pode também ocorrer por processos de coalescência devido à colisão. Este problema é geralmente resolvido pela adição de surfatantes apropriados na formulação da miniemulsão, que forneçam a estabilização eletrostática ou estérica às gotas (ANTONIETTI; LANDFESTER, 2002; GILBERT, 1995; LANDFESTER, 2003; VAN ZYL et al., 2004).

A estabilidade coloidal normalmente é controlada pelo tipo e quantidade do surfatante empregado. Em miniemulsão, o tamanho das gotas após o processo de homogeneização, depende diretamente da quantidade de surfatante, sendo quanto maior a quantidade de surfatante, maior é a área referente à interface das gotas de monômeros com o meio disperso que pode ser estabilizada por estas moléculas e com isso menor pode ser o tamanho das gotas.

Uma parte da área superficial da gota de emulsão deve ser recoberta por moléculas de surfatante para que se tenha uma eficiente estabilização contra processos de coalescência, chamada cobertura superficial crítica (CSC). O valor de CSC depende fortemente do tamanho de partícula, sendo quanto menor o

tamanho de partícula, maior a CSC requerida (LANDFESTER et al., 1999b). A área por molécula de surfatante na superfície da partícula, A_{surf} , também depende fortemente do tamanho de partícula, podendo ser obtida uma grande faixa de valores, desde uma densa camada de surfatante com A_{surf} de aproximadamente $0,4\text{nm}^2$ para partículas pequenas (diâmetro $< 50\text{nm}$ de diâmetro) a até partículas de látex com cobertura bem incompleta com A_{surf} de aproximadamente 7nm^2 para partículas maiores (aproximadamente 200nm de diâmetro). Isto reflete o fato de que, para mesmos valores de frações volumétricas, partículas menores têm densidade de número de partícula maior, menor distância média entre superfícies de partículas, maior mobilidade relativa e portanto precisam de uma camada mais densa de surfatante para se tornar coloidalmente estáveis (LANDFESTER, 2003).

A variação da cobertura de surfatante também interfere na tensão superficial dos látexes. Um aumento na tensão superficial é observado com o aumento do diâmetro de partícula. Miniemulsões baseadas em partículas de poliestireno com tamanhos maiores que 100nm possuem uma tensão superficial próxima a da água pura (72mN m^{-1}). Isto se dá por razão de que a superfície descoberta é tão grande que o equilíbrio de adsorção garante uma concentração muito baixa de surfatante livre em solução. Partículas menores, com maiores valores de coberturas superficiais, possuem também maior concentração de equilíbrio de surfatante livre, todavia a concentração usualmente encontra-se muito abaixo da cmc. Isso significa que em miniemulsões não existem micelas livres presentes no meio reacional o que reduz a probabilidade de nucleação (micelar) secundária (LANDFESTER et al., 1999b). Somente em casos em que maiores concentrações de surfatantes são utilizadas (por volta de 50% em relação a massa de monômeros) são observados valores de tensão superficial típicos de soluções com fase micelar (LANDFESTER et al., 1999b). Portanto cuidados devem ser tomados para evitar a nucleação micelar ao se reduzir o diâmetro de partícula utilizando-se altos níveis de surfatante.

Diversos tipos de surfatantes podem ser utilizados: aniônicos (ANDERSON; SUDOL; EL-AASSER, 2002; LANDFESTER et al., 1999b), catiônicos (BRADLEY; GRIESER, 2002; LANDFESTER et al., 1999c), não iônicos (BATHFIELD; GRAILLAT; HAMAIDE, 2005), mistura de iônicos com não iônicos (LANDFESTER

et al., 1999c) e surfatantes reativos (CRESPY; MUSYANOVYCH; LANDFESTER, 2006).

3.8.4 – Determinação da distribuição de tamanhos de gota

A distribuição de tamanhos de gotas é sem dúvida o parâmetro mais importante de uma miniemulsão porque afeta diretamente o mecanismo de nucleação e a estabilidade da miniemulsão. Portanto o entendimento dos mecanismos que regem a polimerização em miniemulsão depende fortemente de uma determinação precisa da distribuição de tamanhos de gota. O *tamanho de partículas* de polímeros é facilmente determinado por espalhamento de luz ou métodos microscópicos, podendo-se diluir as dispersões sem alteração na identidade das partículas. O *tamanho de gotas* em emulsão por sua vez se torna uma tarefa mais difícil, pois sua estabilidade encontra-se em um estado crítico sendo extremamente sensível a qualquer alteração do meio em que se encontra. A Tabela 3.3 resume as técnicas utilizadas para a determinação do diâmetro médio de gotas e partículas e a distribuição dos tamanhos dessas gotas e partículas.

Azad et al. (1976 apud ASUA, 2002, p. 1292) tingiram e enrijeceram gotas de miniemulsão de estireno com OsO₄ e visualizaram seus aspectos esféricos por microscopia de transmissão eletrônica (TEM). Este mesmo método foi realizado por Choi et al. (1985, apud ASUA, 2002, p. 1292) porém sem sucesso, sendo apontado que os tamanhos de gota encontrados por Azad et al. estavam na faixa de 0,4-1,5 µm, o que é muito maior do que o esperado em sistemas de miniemulsão.

Choi et al. (1985, apud ASUA, 2002, p. 1292) utilizaram uma técnica de corte a frio para obter informações sobre a distribuição de tamanhos de gota na miniemulsão. Nesta técnica, uma pequena gota de emulsão foi congelada por imersão em nitrogênio líquido, cortada com uma lâmina resfriada, sombreada e

AZAD, A. R. M.; UGELSTAD, J.; FITCH, R. M.; HANSEN, F. K. Emulsification and emulsion polymerization of styrene using mixtures of cationic surfactant and long chain fatty alcohols or alkanes as emulsifiers. **Emulsion polymerization**, Piirma I, Gardon J. L. (Eds), ACS symposium series, Washington D.C., v. 24, p. 1-23, 1976.

CHOI, Y. T.; EL-AASSER, M. S.; SUDOL, E. D.; VANDERHOFF, J. W. Polymerization of styrene miniemulsions. **J. Polym. Sci. Polym. Chem.**, v. 23, p. 2973-2987, 1985.

replicada com platina/carbono. A amostra foi então dissolvida com água para se retirar a emulsão e o filme de carbono restante foi examinado por TEM. Nesse método a miniemulsão não precisa ser diluída, porém o percurso que a lâmina fratura a miniemulsão congelada não necessariamente cruza o centro das gotas e portanto os tamanhos observados nas micrografias são menores ou iguais aos diâmetros reais.

Tabela 3.3 – Métodos utilizados para medir o tamanho médio de gotas e a distribuição de tamanhos de gota

Autores	Método	Estado da amostra
Azad et al. (1976 apud LANFESTER, 2003, p.85)	Contraste de OsO ₄ em gotas de estireno/TEM	Diluído
Ugelstad et al. (1980, apud LANDFESTER, 2003, p. 85); Chang et al. (1998)	Surfatante livre na fase aquosa (CMC) de miniemulsões	Concentrado
Choi et al. (1985, apud ASUA, 2002, p. 1292)	Corte a frio seguido de replicação/TEM	Concentrado
Miller et al. (1994)	CHDF	Diluído
Van Hasmerfeld, Van Es e Cuperus (1999)	<i>Cryo</i> -TEM	Diluído
Erdem et al. (2000)	Titulação de surfatante	Concentrado
Alduncin, Forcada e Asua (1994); Chern e Chen (1997); Fontenot e Schork (1993)	Espalhamento de luz	Diluído
Landfester et al. (1999a)	SANS	Concentrado
Bogner et al. (2005)	<i>wet</i> STEM	Diluído

A área interfacial das gotas de monômero, que está relacionada com o tamanho das gotas, em miniemulsões foi determinada por Ugelstad et al. através da medida da tensão superficial, que por sua vez está relacionada com a quantidade de surfatante livre (1980, apud LANDFESTER, 2003, p. 86) e por

Chang et al. (1998), medindo-se a quantidade de surfatante adsorvido na superfície das gotas. Erdem et al. (2000) estendeu o método de Maron, Elder e Ulevich (1954, apud ASUA, 2002, p. 1293) de titulação de surfatante para a medida de tamanho médio de gotas de miniemulsão. Neste método, a miniemulsão é titulada com surfatante para se detectar a que concentração a CMC é atingida. O balanço de massa mostra a quantidade de surfatante adsorvido. Com essa informação e mais a área de saturação de adsorção do surfatante, a área total da superfície das partículas pode ser estimada e assim o diâmetro médio de partículas. Os resultados obtidos por este método foram consistentes com aqueles obtidos via fracionamento hidrodinâmico capilar (CHDF).

Miller et al. (1994) utilizaram CHDF para um estudo do efeito do tipo e da concentração de agente hidrofóbico na estabilidade do tamanho das gotas de miniemulsão com o efeito do tempo. Nesta técnica a miniemulsão diluída é carregada por um capilar aberto por um fluido de arraste. Um perfil de velocidade parabólica é desenvolvido dentro do capilar, estando as partículas menores mais próximas à parede e são carregadas com mais lentidão. A interpretação dos resultados é baseada em calibrações obtidas medindo-se o tempo de eluição de partículas de látex de poliestireno padrão.

Van Hamersveld, Van Es e Caperus (1999) utilizaram *cryo*-TEM para estudar a morfologia de miniemulsões óleo-acrilato. A imagem de um filme aquoso fino foi gerada em etano líquido a -170°C (Figura 3.10). Esta técnica permitiu uma visualização bem clara das gotas de miniemulsão, porém um estudo quantitativo não foi realizado por conta de uma possível separação de tamanhos de gota na amostra.

Espalhamento de luz tem sido usado com frequência para se determinar o tamanho de gotas de monômeros (ALDUNCIN; FORCADA; ASUA, 1994; CHERN; CHEN, 1997; FONTENOT; SCHORK, 1993; OUZINEB et al., 2006). Esta técnica é rápida e fácil de ser implementada, mas apresenta problemas devido à vasta

UGELSTAD J.; MORK, P. C.; KAGGERUD, K. H.; ELLINGSEN, T.; BERGE, A. Swelling of oligomer-polymer particles. New methods of emulsions and polymer dispersions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 13, p. 101-140, 1980.

MARON, S. H.; ELDER, M. E.; ULEVICH, I. N. Determination of surface area and particle size of synthetic latex by adsorption. I. Latexes containing fat-acid soaps. **Journal of Colloid Science**, v. 9, p. 89-103, 1954.

diluição necessária para se evitar erros por conta de uma possível sobreposição de espalhamentos caso as amostras encontrem-se muito concentradas. A diluição pode afetar a distribuição de tamanhos de gota, por exemplo, por desorção de surfatante e por dissolução de monômero na fase aquosa. Para que este efeito seja minimizado, a diluição deve ser realizada utilizando-se fase aquosa de mesma concentração da miniemulsão, obtida por ultracentrifugação (ASUA, 2002). Mesmo se as emulsões forem diluídas em água saturada de monômero (WANG, S. T. et al., 1996), os tamanhos das gotas irão sofrer leves mudanças devido a diferentes efeitos de solubilidade.

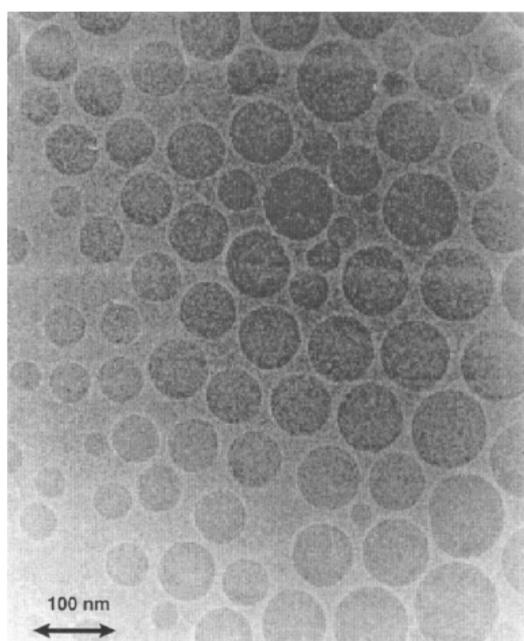


Figura 3.10. Imagem de *cryo*-TEM de gotas de monômeros em miniemulsão (adaptado de VAN HAMERSVELD; VAN ES; CAPERUS, 1999)

Landfester et al. (1999c) utilizaram medidas de Espalhamento de Nêutrons a Baixo Ângulo (SANS) para se determinar os tamanhos de gota de uma miniemulsão de estireno foram estimados sem diluição do sistema. Bogner et al. (2005) utilizaram uma nova técnica desenvolvida para se realizar observações de microscopia de varredura em transmissão e via úmida (*wet* STEM) diluída. Estas técnicas levam a resultados mais precisos, porém ainda não se encontram amplamente disponíveis por motivos diferentes. A técnica de *wet* STEM foi desenvolvida INSA-Lyon na França e ainda não está disponível comercialmente,

já a técnica de espalhamento de nêutrons a baixo ângulo encontra-se disponível comercialmente, porém envolve altos investimentos.

3.8.5 – Preservação da identidade da partícula durante o processo de polimerização

A idéia da polimerização em miniemulsão é a de iniciar a polimerização dentro de cada uma das pequenas gotas estabilizadas, sem nenhuma nucleação secundária ou transporte de massa relevante. A preservação do número de partículas e a identidade das partículas são, portanto um ponto chave. Dessa forma, o crescimento das gotas de miniemulsão deve ser idealmente mais lento que o tempo de polimerização, e assim uma situação muito perto de uma cópia 1:1 das gotas de monômeros para partículas de polímero é obtida.

Como foi visto acima, é possível se polimerizar uma miniemulsão recém preparada (logo após o processo de homogeneização), com o tamanho de gota no seu mínimo ou no seu estado estacionário, “congelando-se” este estado de estabilização crítica, através de uma polimerização efetuada rapidamente ou pela adição de uma segunda dose de surfatante controlada por tensão superficial para saturar a superfície das partículas evitando-se a presença de micelas livres. Dessa maneira, elimina-se o crescimento de partículas.

A preservação do caráter das partículas bem como os seus tamanhos durante toda a polimerização é considerada difícil de determinar. O tamanho final das partículas poliméricas é facilmente determinado por espalhamento de luz ou métodos microscópicos, uma vez que as dispersões podem ser diluídas sem alteração do diâmetro de partícula. Medidas das gotas de emulsão em meio concentrado por outro lado são tarefas muito difíceis ou ainda pouco acessíveis conforme já foi discutido anteriormente. Por outro lado, as medidas de tamanhos de gotas de uma miniemulsão em meios diluídos estão ligadas a condições de estabilidade muito sensíveis com relação à forma de preparação da solução diluente.

3.8.6 – Aplicações

Durante muito tempo, a polimerização em miniemulsão permaneceu apenas como uma curiosidade científica, mas nos últimos anos muitas novas

aplicações têm sido descobertas para essa nova metodologia de polimerização. Dentre as diversas aplicações desenvolvidas até a atualidade destacam-se: a produção de látices com alto teor de sólidos e baixa viscosidade (OUZINEB; GRAILLAT; MCKENNA, 2005), a polimerização em reatores contínuos (OUZINEB; GRAILLAT; MCKENNA, 2004; SAMER; SCHORK, 1999), a polimerização radicalar controlada (CRP) em meio disperso (OH; PERINEAU; MATYJASZEWSKI, 2006; KEOSHKERIAN; MACLEOD; GEORGES, 2001; YU; JI; NI, 2006), a polimerização catalítica (CHEMTOB; GILBERT, 2005), a incorporação de monômeros hidrofóbicos (SAMER; SCHORK, 1999), a polimerização aniônica em meio disperso (CRESPY; LANDFESTER, 2005), a polimerização em etapas em meio disperso aquoso (KAGAWA et al., 2005), a produção de polímeros de baixo peso molecular em meio disperso (TILLIER; MEULDIJK; KONING, 2003), látices com morfologia de partícula especial (LANDFESTER; ANTONIETTI, 2000) entre outros. Destaca-se também que esta técnica tem se mostrado uma poderosa ferramenta para a preparação de nanopartículas poliméricas híbridas. Produtos híbridos orgânicos, isto é, polímero-polímero (GOOCH; DONG; SCHORK, 2000; WANG et al., 2005), híbridos de polímero-partículas de sílica (TIARKS; LANDFESTER; ANTONIETTI, 2001a; ZHANG et al., 2005), encapsulação de um líquido (TIARKS; LANDFESTER; ANTONIETTI, 2001b), encapsulação de pigmentos em miniemulsão (BECHTHOLD et al., 2000; ERDEM; SUDOL; EL-AASSER, 2000) e híbridos polímero-silicatos lamelares (TONG; DENG, 2006) já foram obtidos via miniemulsão.

3.9. Obtenção de látices híbridos Polímero/Silicatos Lamelares via emulsão e miniemulsão

O emprego das técnicas de polimerização em emulsão e miniemulsão na síntese de látices híbridos polímero/silicatos lamelares é muito recente. As preparações desses materiais incluem heterocoagulação do silicato mineral sobre as partículas de polímeros (CHERN et al., 2006; HUANG; BRITAIN, 2001; KHVAN; KIM; LEE, 2007; KO; JHO, 2001; MAKSIMOV et al., 2006; NOH; LEE,

1999; XU; BRITAIN, 2006; XU et al., 2006; ZU PUTLITZ et al., 2001), utilização do silicato como estabilizante (*Pickering*) (ABEND et al., 1998; CAUVIN; COLVER; BON, 2005; CHOI et al., 2001; CHOI; XU; CHUNG, 2005) e modificação da superfície do silicato através de trocas iônicas (DING et al., 2005; TONG; DENG, 2006; WANG, T. et al. 2006) ou de ligações covalentes nas arestas do silicato (HERRERA et al., 2004; VOORN; MING; VAN HERK, 2006b) para facilitar a dispersão do silicato na matriz polimérica.

A heterocoagulação e a utilização do silicato como estabilizante das partículas coloidais poliméricas, processo denominado *Pickering*, apesar de apresentarem algumas vezes o produto final de maneira muito semelhante, como no caso de látices “com armaduras” (Figuras 3.11 e 3.12), apresentam abordagens significativamente diferentes.

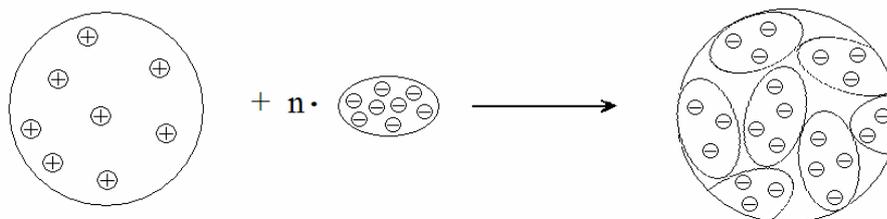


Figura 3.11. Representação esquemática da heterocoagulação do látex com folhas de argila sintética Optigel SH (adaptado de ZU PUTLITZ et al., 2001).

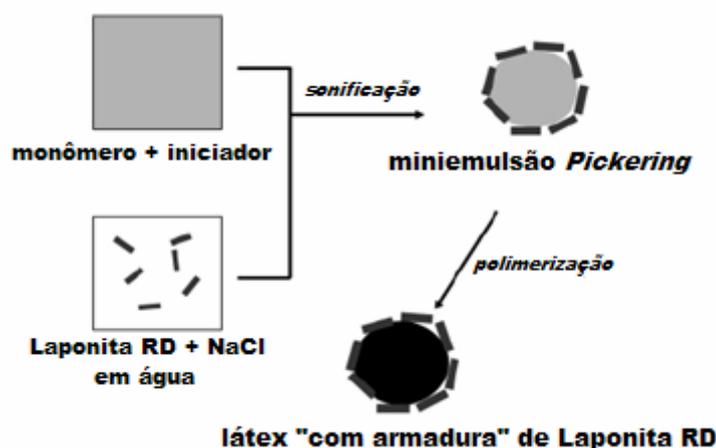


Figura 3.12. Representação esquemática da síntese de látex de poliestireno “com armadura” de partículas de argila sintética Laponita RD via polimerização em miniemulsão *Pickering* (adaptado de CAUVIN; COLVER; BON, 2005).

A Heterocoagulação pode ser considerada uma extensão da rota de obtenção de PLSN por esfoliação-adsorção (item 3.3.2), onde ao invés de polímeros hidrofílicos solúveis em um solvente comum, temos partículas de

polímeros pré-formadas perfeitamente estabilizadas em um solvente comum, usualmente água. A formação do látex híbrido pode ocorrer (I) a partir de interações eletrostáticas entre as partículas de polímeros (estabilizadas com surfatantes catiônicos) e as placas hidrofílicas de silicato carregadas (negativamente) quando misturados pela adição geralmente do látex em uma dispersão do silicato esfoliado em água, ocorrendo o enclausuramento da partícula de polímero (HUANG; BRITAIN, 2001; KHVAN; KIM; LEE, 2007; XU; BRITAIN, 2006; ZU PUTLITZ et al., 2001) ou (II) pela dispersão dos silicatos hidrofílicos esfoliados em água juntamente com as partículas de látex iônico (XU et al., 2006) ou não iônico (CHERN et al., 2006; KO; JHO, 2001; MAKSIMOV et al., 2006; NOH; LEE, 1999), com ou sem a adição de um agente coagulante, e posterior evaporação do solvente.

O processo *Pickering* se trata de uma esfoliação-adsorção antes ou durante o processo de polimerização, com a existência de um silicato lamelar hidrofílico delaminado no meio contínuo. Nesse processo são criadas condições para que a carga mineral posicione-se na interface entre a partícula polimérica e o meio contínuo. Choi e colaboradores (2001) e Choi, Xu e Chung (2005) utilizaram uma molécula com características de um surfatante, porém a parte hidrofílica dessa molécula possui fortes interações com o silicato, sendo ainda uma molécula reativa. Dessa forma, uma micela ou uma partícula polimérica seria formada de forma a posicionar essa molécula de característica anfifílica em sua superfície, especialmente com a parte hidrofílica em contato com o meio contínuo afim de promover sua estabilização. Com a presença de silicatos lamelares hidrofílicos na fase aquosa, e considerando-se a forte interação entre o silicato lamelar e a parte hidrofílica da molécula anfifílica, ocorre uma atração das lamelas individuais do silicato delaminado pela superfície das partículas em crescimento, de forma a contribuir para a estabilização da mesma. Assim, uma micela ou partícula em crescimento é recoberta por placas singulares de MMT e com o decorrer da polimerização em emulsão pode-se obter látices híbridos estabilizados pelos silicatos lamelares. Cauvin e colaboradores (CAUVIN; COLVER; BON, 2005) adicionaram cloreto de sódio à mistura heterogênea óleo, Laponita (hectorita sintética) e água, na ausência de surfatante e verificaram que com o ajuste da concentração de NaCl foi possível controlar a floculação das partículas de Laponita, e, o que é mais importante, aumentar a capacidade do

argilomineral esfoliado em estabilizar óleos em água via *Pickering*. Assim, prepararam látices de poliestireno “com armaduras” por polimerização em miniemulsão estabilizados com Laponita RD na ausência de surfatantes, de forma similar ao trabalho de Abend e seus colaboradores (1998) quando estabilizaram emulsões de óleo em água com hidróxidos duplos lamelares e montmorilonita.

É possível também obter-se látices híbridos estabilizados pelo processo *Pickering* através de emulsão inversa como foi reportado por van Herk e colaboradores (VOORN; MING; VAN HERK, 2006a).

A modificação orgânica de silicatos lamelares é o meio de obtenção de látices híbridos de polímero/argila com maior número de contribuições na literatura. Especialmente para a polimerização em miniemulsão, com exceção do processo *Pickering*, a argila deve ser modificada organicamente para aumentar a interação com monômeros hidrofóbicos.

Uma abordagem interessante que está relacionada com o tratamento orgânico de argilas e com a formação de sistemas emulsificáveis, porém que ainda não envolveu a síntese de polímeros após a emulsificação num primeiro momento, foi a intercalação direta em MMT de copolímeros compostos de uma cadeia hidrofóbica de poliestireno-*b*-poli(etileno/butileno)-*b*-poliestireno (SEBS) com enxertos hidrofílicos tipo “pente” (*comb-like*) de diaminas de poli(oxipropileno)-*b*-(oxietileno)-*b*-(oxipropileno) (POA) (CHANG; CHOU; LIN, 2005). Esses grupos aminas presentes nos polímeros enxertados podem, por sua vez, serem convertidos em sais quaternários de amônio por tratamento ácido, possibilitando a troca iônica com a montmorilonita sódica. Dessa maneira o copolímero tem caráter catiônico além de formar micelas em tolueno/água, conforme pode ser visualizado na Figura 3.13, podendo ser intercalado através de troca de cátions com silicatos lamelares. De forma semelhante, em outro trabalho, Chou e Lin (2005) utilizaram um copolímero de polipropileno enxertado com anidrido maleico (MPP) como cadeia principal hidrofóbica que foi, por sua vez, enxertada com moléculas hidrofílicas de POA. Estes autores mostraram que foi possível esfoliar a MMT pela inversão de fase das micelas, conforme é esquematizado na Figura 3.14. No entanto, ainda não foi reportada nenhuma subsequente polimerização em meio disperso a partir dessas micelas híbridas.

Na Tabela 3.4 encontram-se trabalhos reportados com referência às sínteses de látices híbridos polímero/silicatos lamelares, via polimerização em

emulsão e miniemulsão produzidos utilizando-se silicatos lamelares modificados organicamente.

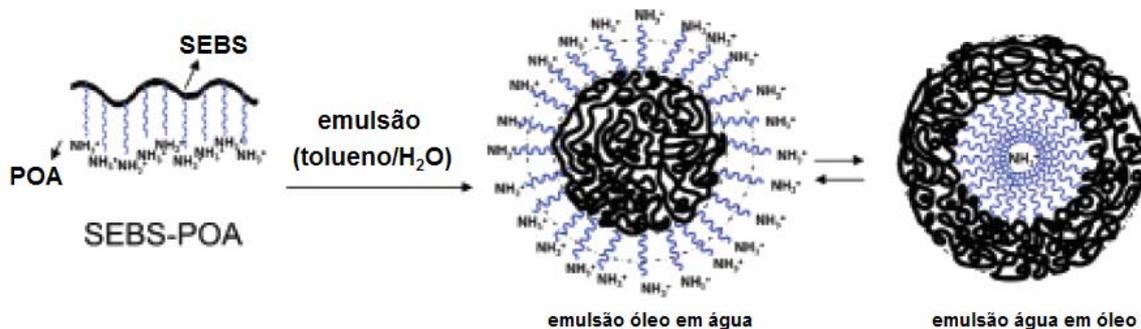


Figura 3.13. Esquema conceitual da micelização de copolímeros anfílicos SEBS-POA em tolueno/água (adaptado de CHANG; CHOU; LIN, 2005)

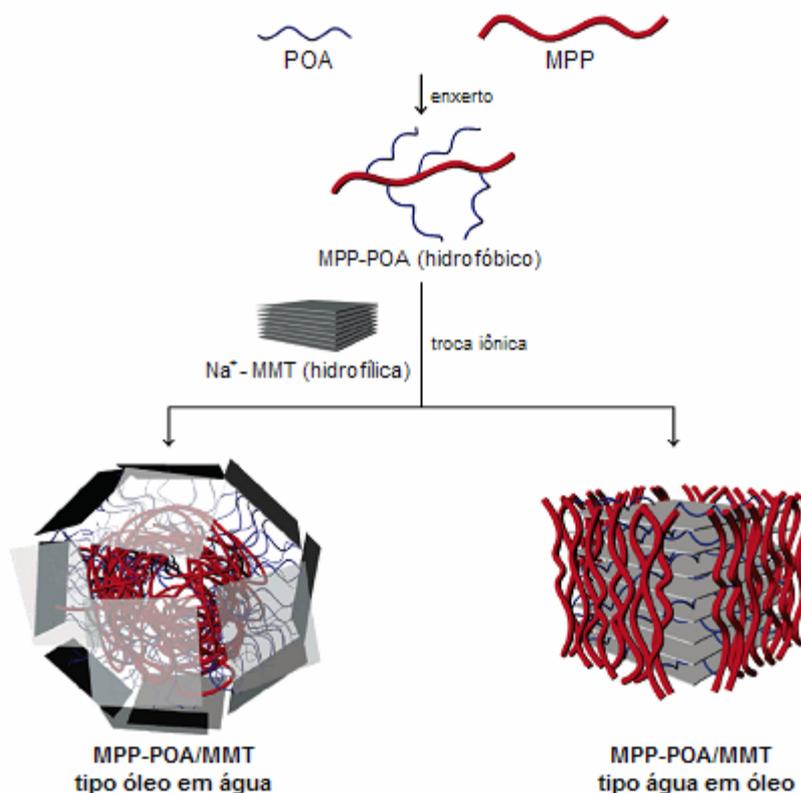


Figura 3.14. Esquema da intercalação e da esfoliação da Na-MMT com copolímeros anfílicos (adaptado de CHOU; LIN, 2005)

Os resultados reportados até o momento mostram que estas duas técnicas são muito promissoras para a obtenção de nanocompósitos. A diferença fundamental entre estas duas técnicas está no mecanismo de nucleação de partículas.

Tabela 3.4 – Trabalhos reportados com referência às sínteses de látices híbridos Polímero/Silicatos Lamelares obtidos por emulsão e miniemulsão a partir de silicatos lamelares modificados organicamente.

Técnica	Matriz	Silicato	Tratamento orgânico	Estrutura obtida	Referência
Emulsão	PAN e PS	MMT	AMPS ^{a,*}	Esfoliado	CHOI et al., 2002; KIM et al., 2002
Emulsão	PS e PMMA	MMT	SHAC ^{b,*}	Esfoliado	WANG, D. et al., 2002
Emulsão	P(S-co-MMA)	MMT	AMPS ^{a,*}	Esfoliado	XU et al., 2003
Emulsão	P(S-co-BA)	Hecto-rita	SCA ^{c,*}	Intercalado	HERRERA et al., 2004
Miniemulsão	PS	Hecto-rita	CTAB ^d	Esfoliado	SUN; DENG; WANG, 2004
Emulsão	PS	MMT	Tropílio ^{e,*}	Intercalado /esfoliado	ZHANG; WILKIE, 2004
Emulsão	PS	MMT	CTAB ^d	Intercalado	DING et al., 2005
Emulsão	PS	MMT	CPC ^f	Esfoliado	YEI et al., 2005
Emulsão	PANI	MMT	CTAC ^g	Intercalado /esfoliado	CHANG et al., 2006
Emulsão	P(S-co-BA)	Hecto-rita	AIBA ^{h,*}	Esfoliado	NEGRETE-HERRERA et al., 2006
Emulsão	P(S-co-BA)	Hecto-rita	SCA ^{c,*} ; AIBA ^{h,*} ; MADQUAT ^{i,*}	Esfoliado	NEGRETE-HERRERA; PUTAUX; BOURGEAT-LAMI, 2006
Emulsão	PMMA	MMT	C18DMB ^j	Parcialm. esfoliado	MENEGHETTI; QUTUBUDDIN, 2006
Miniemulsão	P(S-co-BA)	MMT	CTAC ^g	Intercalado /esfoliado	MORAES et al., 2006
Miniemulsão	PS	Sapo-nita	OTAB ^l	Intercalado	TONG; DENG, 2006
Emulsão	PMMA	MMT e Hecto-rita	SCA ^{c,*}	Esfoliado	VOORN; MING; VAN HERK, 2006b
Emulsão	Core (PBA)-shell (PS)	MMT	CTAB ^d	Intercalado /esfoliado	WANG, T. et al. 2006
Emulsão	PANI	MMT	PDPPA ^{m,*}	Intercalado /esfoliado	SUDHA; SASIKALA, 2007

^a2-Ácido acrilamido-2-metil-1-propano sulfônico; ^bCloreto de estiril dimetil hexadecil amônio; ^cDerivados monoméricos acrílicos de silanos monofuncional e trifuncional; ^dBrometo de cetil trimetil amônio; ^ePerclorato de estiril ciclohexaheptatrienil; ^fCloreto de cetil piridina; ^gCloreto de cetil trimetil amônio; ^hCloreto de 2-azobis(2-metilpropanamida); ⁱCloreto de 2-metacriloil oxietil

*trimetilamônio; ^JOctadecil-dimetil betaine; ^IBrometo de octadecil trimetil amônio; ^mÁcido 3-pentadecil fenil fosfórico; *Estruturas reativas.*

Na polimerização em emulsão ocorre preferencialmente nucleação micelar e homogênea. Um fator favorável à formação do nanocompósito através desta técnica seria o de viabilizar a esfoliação da argila no meio aquoso e utilizar moléculas com características surfatantes que possuam interações com as superfícies da argila, quer por interações eletrostáticas quer por interações físico-químicas, e que estejam ligadas ou adsorvidas às partículas de polímero, tal como ocorre na heterocoagulação (ZU PUTLITZ et al., 2001) e em alguns sistemas *Pickering* (CHOI et al., 2001). É possível também utilizar argilas previamente modificadas (organofílicas) e induzir a nucleação das partículas de polímero na região interlamelar da argila ou na superfície e arestas da mesma. Para isso, as argilas precisam ser modificadas com moléculas reativas, tais como monômeros funcionais (BOURGEAT-LAMI et al., 2005), iniciadores (HERRERA et al., 2006), silanos (HERRERA et al., 2004, 2005), surfatantes reativos ou "surfmers" (CHOI et al., 2002; KIM et al., 2002), entre outros. No entanto, existem também relatos de obtenção de estruturas intercaladas e esfoliadas com estruturas não reativas. Yei e colaboradores (2005), por exemplo, obtiveram uma estrutura esfoliada PS/MMT a partir de uma MMT modificada com Cloreto de cetil piridina em emulsão.

Em miniemulsão ocorre preferencialmente nucleação de gota, e no melhor dos casos, obtém-se uma cópia 1:1 das gotas de monômeros em partículas de polímero. Portanto, para que ocorra uma intercalação da matriz polimérica entre as placas de silicato, a carga inorgânica deve estar localizada no interior ou na superfície das gotas, sendo necessário que a argila sofra um tratamento para que suas galerias possuam propriedades ou características hidrofóbicas de forma a permitir o trânsito de monômeros e cadeias em crescimento. Assim como na emulsão, também é possível realizar um tratamento orgânico com espécies reativas para argilas destinadas à síntese de látices híbridos via miniemulsão, porém deve-se atentar para a necessidade de, diferentemente da emulsão, se possuir um caráter fortemente hidrofóbico da carga mineral.

3.9.1 – Látices Híbridos Polímero/Silicatos Lamelares via polimerização em miniemulsão a partir de argilas modificadas organicamente

Conforme mostra a Tabela 3.4, poucos trabalhos foram feitos empregando-se a técnica de polimerização em miniemulsão na síntese de nanocompósitos do tipo Polímero/Silicatos Lamelares a partir de argilas modificadas organicamente.

O processo de polimerização em miniemulsão apresenta características favoráveis para a formação do nanocompósito. A etapa de homogeneização (seja por sistemas do tipo dispersores de alta velocidade, ultra-som ou homogeneizadores de alta pressão) promove uma maior dispersão da nanocarga na fase orgânica devido ao grande fluxo de energia desprendido, podendo promover maior intercalação de monômeros nas regiões interlamelares do silicato e conseqüentemente um maior alargamento dessas regiões antes da polimerização. Uma outra característica é o fato das gotas de monômeros, que posteriormente formarão as partículas de látex, serem produzidas antes do início da reação. Desse modo, a argila organicamente modificada, inchada com monômeros, encontra-se em contato com as gotas de monômeros por afinidade (SUN; DENG; WANG, 2004; TONG; DENG, 2006), não dependendo de difusão de monômeros pelo meio contínuo para gerar partículas híbridas.

Na miniemulsão, radicais podem ser formados na fase aquosa a partir da utilização de iniciadores hidrofílicos. Quando esses radicais atingem um tamanho crítico de cadeia (um tamanho que está relacionado com a solubilidade dos monômeros em água), tornam-se extremamente hidrofóbicos, tendendo a migrar para dentro das gotas de monômeros para dar continuidade à reação de propagação. Considerando-se a possibilidade de um radical entrar em uma galeria inchada com monômeros por difusão e dar continuidade à sua propagação neste local (*in situ*), o crescimento dessa cadeia pode provocar uma intercalação nas lamelas e até mesmo a esfoliação da argila. Em nosso trabalho, recentemente publicado (MORAES et al., 2006), foi utilizada MMT modificada organicamente com cloreto de cetil trimetil amônio (CTAC). O persulfato de amônio (APS) foi utilizado como iniciador, de caráter hidrofílico, e foram obtidas estruturas intercaladas e parcialmente esfoliadas, sendo o objetivo do trabalho o estudo de diferentes metodologias de modificação orgânica da MMT.

Por outro lado, pode-se utilizar em miniemulsões, também iniciadores organofílicos. Nesse caso, o iniciador estaria presente na fase orgânica, ou seja, em solução com monômeros. Assim, o iniciador pode ser adicionado na etapa em que a argila organofílica é submetida ao inchamento pelos monômeros. À medida que ocorre a difusão dos monômeros para o interior das galerias do silicato modificado, moléculas de iniciador seriam também arrastadas para as galerias juntamente com os monômeros. Dessa forma, com a elevação da temperatura para o início da síntese, essas moléculas de iniciador sofreriam decomposição dando início à propagação da cadeia na região interlamelar, podendo levar a intercalação do silicato com a matriz polimérica, ou mesmo a uma esfoliação das lamelas.

Sun, Deng e Wang (2004) reportaram um trabalho em que foi utilizada Laponita, uma Hectorita sintética, modificada organicamente com brometo de cetil trimetil amônio (CTAB), onde foi utilizado o 2,2-azoisobutironitrila (AIBN) como iniciador, de caráter organofílico, trabalho no qual obtiveram uma estrutura esfoliada. Posteriormente, Tong e Deng (2006) utilizaram Saponita modificada com brometo de octadecil trimetil amônio (OTAB), com o mesmo iniciador, e obtiveram uma estrutura intercalada.

No presente trabalho foi realizado um estudo da obtenção e caracterização de PLSNs pelo método de polimerização intercalativa *in situ* via polimerização em miniemulsão. A matriz polimérica estudada é composta de Poli(estireno-co-acrilato de n-butila) e o silicato lamelar modificado é uma montmorilonita nacional originária do Estado da Paraíba. A originalidade deste projeto é a utilização de uma argila natural e de origem nacional, diminuindo dessa forma o custo da tecnologia, permitindo a aplicação direta aqui no Brasil, uma vez que o país possui em abundância esse silicato. As MMTs, em diversas granulometrias e modificadas organicamente foram obtidas através de operações unitárias e reações de troca iônica do silicato lamelar com o sal quaternário de amônio cloreto de cetil trimetil amônio (CTAC), operações e reações essas que foram realizadas no Departamento de Materiais da EPUSP pela jovem pesquisadora Dr^a. Ticiane Sanches Valera, membro do grupo de pesquisa da Prof^a. Dr^a. Nicole Raymonde Demarquette. A variação da granulometria da argila é um dos fatores de estudo proposto e a modificação química visa proporcionar uma melhor afinidade físico-química do silicato lamelar com os monômeros e com a matriz

polimérica, sendo que foram estudadas diferentes metodologias para a modificação química, de acordo com a variação dos parâmetros envolvidos. Os monômeros estireno/Sty e o acrilato de n-butila/BuA foram escolhidos em função da aplicação de seus látices na indústria de tintas. Estes novos látices híbridos podem trazer melhorias significativas nas propriedades de resistência mecânica dos filmes, resistência térmica e principalmente propriedades de barreira a líquidos e a gases.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Introdução

Neste capítulo serão apresentados os reagentes, equipamentos e procedimentos utilizados durante a execução deste trabalho.

A etapa de redução de tamanho, modificação orgânica e caracterização das argilas foram realizadas no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP e encontram-se descritas em detalhes no APÊNDICE A. Portanto, as argilas foram obtidas após o tratamento, sendo este trabalho baseado essencialmente na incorporação dessas argilas na síntese de látices híbridos estireno-acrilato de n-butila/MMT pela técnica de polimerização em miniemulsão. Foi estudada a influência das argilas na cinética de polimerização e o efeito dessa incorporação nas propriedades dos látices e nas propriedades dos filmes obtidos.

Um pré-estudo, envolvendo a aplicação de argilas na síntese de látices híbridos foi realizado para que fosse possível se adquirir maior conhecimento dos materiais e sistemas utilizados nesse trabalho. Esse pré-estudo compreendeu a avaliação de duas argilas distintas, sendo que dentre elas uma foi selecionada para dar prosseguimento ao projeto. Foram avaliados diferentes parâmetros, tais como a granulometria da argila e o tipo de sal de amônio quaternário. Os procedimentos, tais como metodologias de modificação orgânica das argilas e a dispersão da argila na fase orgânica, também foram avaliados. Os materiais e métodos utilizados nesta etapa preliminar, bem como os resultados obtidos, estão apresentados no APÊNDICE B.

A seguir, serão apresentados os dados referentes ao trabalho experimental de sínteses e caracterizações elaboradas para o cumprimento dos estudos referentes ao projeto de mestrado. As metodologias apresentadas são fruto do desenvolvimento realizado no pré-estudo.

4.2. Síntese dos látices híbridos

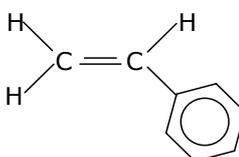
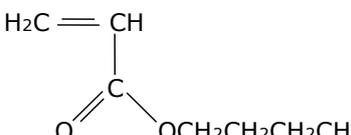
4.2.1 – Materiais

- **Água**
Toda a água utilizada nas sínteses foi deionizada.
- **Argila**
Argila montmorilonita natural de origem nacional, fornecida pela BUN – Bentonit União Nordeste sob nome comercial BRASGEL PBS-50, previamente tratada e modificada organicamente no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, conforme descrito no APÊNDICE A.
- **Agente Hidrofóbico**
n-Hexadecano $\geq 99,0\%$ (Sigma-Aldrich USA).
- **Biocida**
Solução aquosa de Isotiazolonas e Bronopol sob nome comercial de Acticide ST (THOR Brasil)
- **Controlador de temperatura**
Banho termostático HAAKE, modelo ThermoHaake DC10.
- **Dimetil formamida (DMF)**
N,N dimetil formamida P.A. $\geq 99,8\%$ (NUCLEAR QUÍMICA) foi utilizado como padrão interno na etapa de determinação de monômeros residuais por cromatografia gasosa.
- **Estufa com circulação de ar**
Estufa com renovação e circulação de ar MARCONI, modelo MA037.
- **Gases**
Nitrogênio grau analítico (5.0) para as reações de polimerização.
- **Iniciador**
Persulfato de amônio (APS) $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ com grau de pureza 99% gentilmente cedido pela RHODIA-Brasil, de caráter hidrofílico.

- **Monômeros**

Estireno (fabricado pela Dow, fornecido pela IQT) com 99,8% de pureza e acrilato de *n*-butila (fabricado pela BASF, fornecido pela IQT) com 99,7% de pureza, ambos utilizados conforme recebidos. A Tabela 4.1 apresenta algumas propriedades físico-químicas dos monômeros em questão.

Tabela 4.1 – Propriedades físico-químicas dos monômeros estireno (Sty) e acrilato de *n*-butila (BuA) (BRANDRUP; IMMERGUT; GRULKE, 1999)

Propriedades	Monômeros	
	Estireno	Acrilato de butila
Fórmulas		
Massa molar	104,16	128,12
Densidade a 20 °C (g cm ⁻³)	0,903	0,889
Ponto de fusão (°C)	-30,6	-64,6
Ponto de ebulição (°C)	145,2	148,0
Solubilidade em H ₂ O a 25°C (g L ⁻¹)	0,13	0,95
Tg do homopolímero (°C)	100	-54
Densidade do homopolímero a 20 °C (g cm ⁻³)	1,044	1,106

- **Peneira malha 270 mesh**

Peneira metálica de malha 270 mesh de tamanho pequeno para recolhimento de coágulos através de filtragem dos látices finais.

- **pH-metro**

pHmetro digital GEHAKA modelo PG2000, calibrado diariamente com soluções tampão pH 7 e pH 4.

- **Reator e acessórios para a síntese**

Reator de vidro encamisado com capacidade de 250 mL, equipado com um tubo purgador de nitrogênio, condensador e agitador mecânico.

- **Surfatante**
Lauril sulfato de sódio (SLS) ($C_{12}H_{25}OSO_3^-Na^+$) sólido granulado de pureza comercial (98,99%), fornecido pela RHODIA-Brasil.
- **Solvente (THF)**
Tetrahidrofurano P.A. $\geq 99\%$ (VETEC QUÍMICA FINA)
- **Ultra-som**
Processador ultra-sônico Sonics VC com potência máxima de 375W equipado com ponta de prova com $\frac{3}{4}$ ", especificada para volumes de 10 - 250mL.

4.2.2 – Síntese dos látices híbridos Poli(Sty-co-BuA)/MMT em miniemulsão

As reações de síntese foram conduzidas em reatores encamisados de vidro, em processo batelada. Foram estudados os seguintes parâmetros: efeito da modificação orgânica da argila; efeito da metodologia de modificação orgânica da argila e o efeito da granulometria da argila.

Parâmetros como a razão entre os co-monômeros de estireno e acrilato de n-butila (45:55% em massa), teor de sólidos (aproximadamente 18%), teor de argila (3% em relação a massa de monômeros), tempo de sonificação (90% de 375W, 144s), concentração e tipo de surfatante (lauril sulfato de sódio, 2%), concentração e tipo de agente hidrofóbico (hexadecano, 5% em relação a massa de monômeros), concentração e tipo de iniciador (APS, 0,5% da massa de monômeros), temperatura de reação (70°C) e tempo de reação (6h) foram fixados.

A Tabela 4.2 contém dados referente a uma formulação padrão utilizada nas polimerizações. Para a realização das sínteses, a argila modificada orgânicamente foi dispersa em estireno por 20 horas sob agitação magnética, período chamado de tempo de inchamento da argila. Este procedimento foi adotado com o objetivo de expandir a região interlamelar do silicato pela adsorção do monômero, o que deve resultar numa maior possibilidade de difusão de oligo-radicaís ou cadeias em crescimento neste local. A utilização de somente uma espécie de monômero nesta etapa se deu devido ao fato de se poder controlar a perda de massa por evaporação durante o período de inchamento. Após este período a massa de estireno foi corrigida devido a perdas ocorridas por

evaporação. Em seguida foi adicionada a massa de acrilato de butila e a massa de hexadecano, compondo assim a fase orgânica que foi submetida à agitação magnética durante 30 minutos para dispersão da argila junto aos reagentes e homogeneização dos co-monômeros por difusão.

Após o tempo de dispersão, a fase orgânica foi transferida, sob forte agitação, para outro recipiente contendo uma solução de água e SLS. Em seguida a dispersão foi submetida ao processo de homogeneização via sonificação. Nesta etapa o meio é resfriado em um banho de gelo para evitar polimerização por aquecimento devido a grande liberação de calor provocada pelo ultra-som. Imediatamente após a sonificação, a miniemulsão foi transferida para o reator. Para dar início à polimerização, a temperatura foi elevada a 70°C e uma solução de APS em 10g de água foi adicionada. O reator foi mantido em atmosfera inerte de nitrogênio durante a polimerização que foi realizada durante 6 horas. Amostras de 5-6g foram retiradas periodicamente do reator com o auxílio de uma seringa para análises de conversão, diâmetro de partícula e leituras de pH.

Tabela 4.2 - Formulação padrão para síntese látices híbridos

Fase	Componente	g
Orgânica	Estireno	18,0
	Acrilato de butila	22,0
	Argila MMT	1,2
	Hexadecano	2,0
Aquosa	SLS	0,8
	APS	0,2
	Água deionizada	200,0

Foram realizadas também sínteses sem adição de argila, chamados de experimentos "brancos". Da mesma forma, foram realizadas sínteses com adição de argilas sódicas, ou seja, sem tratamento orgânico, para cada uma das granulometrias estudadas para se verificar a influência do tratamento orgânico da argila na síntese dos látices e nas propriedades finais dos materiais. No caso dos experimentos contendo Na-MMT, o procedimento adotado para a dispersão

da argila junto aos reagentes foi, da mesma forma como para as argilas modificadas, de 20 horas em estireno. Apesar da Na-MMT não possuir caráter organofílico essa medida foi adotada para que não fosse variado mais de um parâmetro em relação aos experimentos realizados com argilas orgânicas, permitindo assim uma comparação entre os resultados.

Por questões de preservação da estabilidade durante o armazenamento, todos os látices receberam uma adição de 0,3% de biocida ao final das sínteses.

4.3. Caracterização dos produtos

o Cinética de reação e propriedades dos látices híbridos:

O teor de monômeros residuais foi determinado por cromatografia gasosa utilizando-se um cromatógrafo Perkin Elmer AutoSystem XL. Alíquotas de do látex a cada tempo t foram solubilizadas em THF PA contendo uma massa conhecida de padrão interno (DMF P.A.). Relacionando-se as áreas abaixo do picos com a massa de DMF e uma curva padrão levantada previamente, foi possível se determinar as massas dos monômeros individuais e por conseqüência verificar o consumo destes no meio reacional com a evolução da conversão global da reação.

O teor de sólidos dos látices foi determinado por análises gravimétricas em estufa com circulação de ar, a 100°C por 4 h. A conversão foi calculada pela relação do teor de sólidos no tempo t e o teor de sólidos teórico.

Coágulos foram separados através da filtração dos látices finais em malha 270 mesh. O teor de coágulos foi determinado pela relação da massa de coágulos seca, após 2 horas em estufa com circulação de ar a 70°C, e a massa de sólidos totais da formulação.

Foram realizadas medidas de pH e determinações de diâmetro médio de gotas/partículas. O diâmetro médio de gotas/partículas foi obtido de 20 medidas, pela técnica de espalhamento de luz em um aparelho Malvern Zetasizer 1000. Uma solução de água deionizada saturada com os monômeros, contendo a mesma concentração de surfatante utilizada na formulação das miniemulsões foi utilizada como solução diluente para reduzir o efeito da diluição no tamanho de

gota (ASUA, 2002; DO AMARAL et al. 2005; CHERN; CHEN, 1998; WANG, S. T. et al., 1996).

- **Propriedades dos materiais compósitos: Difração de Raios-X (WAXD)**

Argilas sódicas, argilas organicamente modificadas e os materiais obtidos após a síntese dos látices híbridos foram caracterizados pela técnica de difração de Raios-X (*Wide-angle X-ray diffraction*), utilizando-se um difratômetro Philips X'Pert MPD com radiação $k\alpha$ de Cu e taxa de varredura de $1^\circ(2\theta)/\text{min}$ para verificar as mudanças no espaçamento basal dos silicatos lamelares. As amostras dos materiais híbridos após as sínteses foram obtidas preparando-se filmes a partir da evaporação da água de 6 mL de látex em uma superfície de vidro de 80x35mm, a temperatura ambiente.

- **Microestrutura dos materiais:**

A microestrutura dos materiais foi caracterizada por microscopia de transmissão eletrônica (TEM) utilizando-se um microscópio Jeol JEM-1010. Para a preparação da amostra foi gotejado látex diluído sob uma grade de cobre recoberta com colódio (formvar) sendo em seguida submetido à secagem a temperatura ambiente. Durante o processo de secagem formou-se um filme fino devido à coalescência das partículas poliméricas em função do baixo valor de temperatura de transição vítrea (T_g) do copolímero que compõe a matriz. Após secagem a amostra foi recoberta com uma fina camada de carbono.

- **Propriedades mecânicas dos filmes:**

A preparação de filmes se deu pela secagem dos látices híbridos em moldes de silicone (125x80x5mm) a temperatura ambiente. As propriedades termodinâmico-mecânicas (DTMA) foram analisadas em um equipamento da TA-Instruments modelo DMA-2980 no modo de tensão de -50 a 150°C com taxa de aquecimento de 3°C/min a frequência de 1Hz.

- **Propriedades térmicas:**

As propriedades de resistência térmica foram analisadas pela técnica de análise termogravimétrica (TG) em um analisador termogravimétrico SHIMADZU

TGA-50, sendo as amostras aquecidas desde a temperatura ambiente até 900°C a uma taxa de 20°C/min em atmosfera de nitrogênio.

- **Propriedades de aplicação técnica - propriedades de barreira à líquidos:**

Para avaliar o desempenho dos novos materiais, os mesmos foram caracterizados quanto às suas propriedades de barreira a líquidos em um equipamento TESTE COBB (Regmed – Indústria Técnica de Precisão Ltda.) de acordo com a metodologia padrão ABCP P.14/83. Filmes de 8-9 g/m² foram preparados em uma prancha de papel de 270-280 g/m² em uma mesa de aplicação COATER RK 303 (RK Print-Coat Instruments Ltd.) secando-se os látices em uma estufa com circulação de ar a 120°C por 1 minuto. Os testes foram realizados na IQT.

5. EFEITO DO MÉTODO DE MODIFICAÇÃO ORGÂNICA DA ARGILA

5.1. Introdução

O estudo da influência da metodologia de modificação orgânica da argila tem como objetivo uma melhor compreensão das variáveis que estão relacionadas às trocas iônicas do sal quaternário de amônio pelos íons Na^+ , tais como, tempo em que ocorre a reação de troca iônica, temperatura de reação, tipo de agitação e tempo de inchamento da argila em água antes da reação. Para este estudo foi utilizada a argila na granulometria passável em malha 400 mesh ($<38\mu\text{m}$) e o sal quaternário de amônio CTAC, como agente de modificação. Foram utilizados seis métodos de modificação orgânica (descritos no APÊNDICE A), conforme apresentado no fluxograma da Figura 5.1. Foram avaliados os efeitos provocados na cinética das reações de polimerização e nas propriedades finais dos materiais compósitos. Também foram realizados experimentos com argila sódica (Na-MMT), na mesma granulometria, e na ausência de argila (Branco).

As principais diferenças entre os métodos de modificação, considerando-se o procedimento padrão descrito no APÊNDICE A, podem ser descritas sucintamente como sendo:

- Método 1: dispersão da argila sódica em água com emprego de uma eficiente homogeneização mecânica;
- Método 2: aumento no tempo de inchamento da argila sódica em água;
- Método 3: aumento do tempo de troca do íon sódio pelo sal quaternário de amônio;
- Método 4: utilizada a temperatura de 60°C na troca do cátion metálico pelo cátion orgânico;

Método 5: aumento nos tempos de inchamento da argila sódica em água e de troca catiônica;

Método 6: aumento no tempo de inchamento da argila sódica em água e temperatura de 60°C durante a troca catiônica.

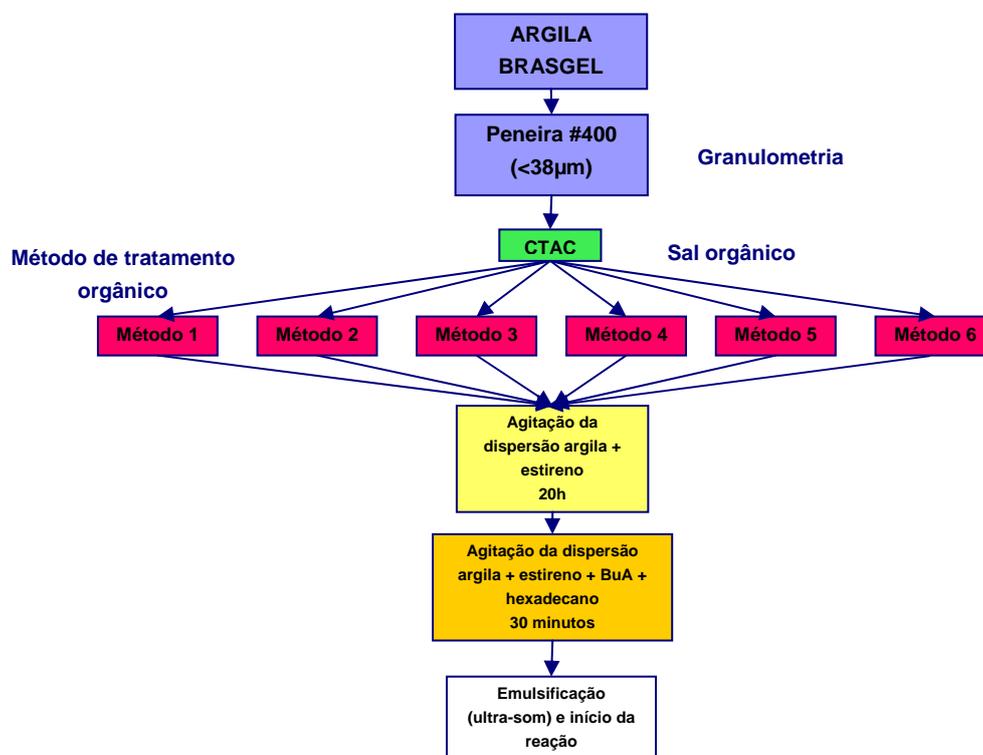


Figura 5.1. Fluxograma dos experimentos realizados para avaliação dos métodos de modificação orgânica da argila BRASGEL PBS-50

5.2. Resultados e discussão

5.2.1 – Cinética das reações

Copolímeros podem apresentar diferenças na composição química e na sua microestrutura devido à diferença que existe entre as taxas de reatividade, ou razões de reatividades dos monômeros utilizados na síntese (LOVELL; EL-AASSER, 1997). Dessa forma, dependendo da proporção de cada comonômero na formulação, cadeias poliméricas podem apresentar composições mais ricas no monômero mais reativo a baixas conversões globais. Esse fenômeno é chamado deriva de composição. Quando a deriva de composição ocorre de forma

acentuada, copolímeros muito heterogêneos, isto é, com estruturas pouco alternadas são obtidos. Nestas condições, as cadeias poliméricas podem até apresentar microestruturas similares à de copolímeros em bloco. Esta deriva de composição pode afetar características do material final, como por exemplo, a transição vítrea (T_g). Para copolímeros perfeitamente alternados verifica-se uma transição vítrea intermediária à dos dois homopolímeros puros, com a transição ocorrendo numa faixa estreita de temperatura. Já nos casos dos copolímeros obtidos em processos batelada, onde são utilizados monômeros com razões de reatividade muito diferentes, a transição vítrea poderá ocorrer numa larga faixa de temperatura, podendo até mesmo, em alguns casos, apresentar dois valores de T_g . A Figura 5.2 apresenta a conversão global e as conversões individuais dos monômeros estireno (Sty) e acrilato de n-butila (BuA) para uma reação de copolimerização, conduzida sem a adição de argila (ensaio em branco). Observe-se que para a formulação utilizada, na qual a porcentagem em massa de estireno é 45 e a de acrilato de n-butila é de 55, a conversão do estireno é mais rápida do que a do acrilato de n-butila em função da sua maior razão de reatividade, $Sty=0,75$ e $BuA=0,20$ (CRUZ et al, 1985 apud SANTOS 1992).

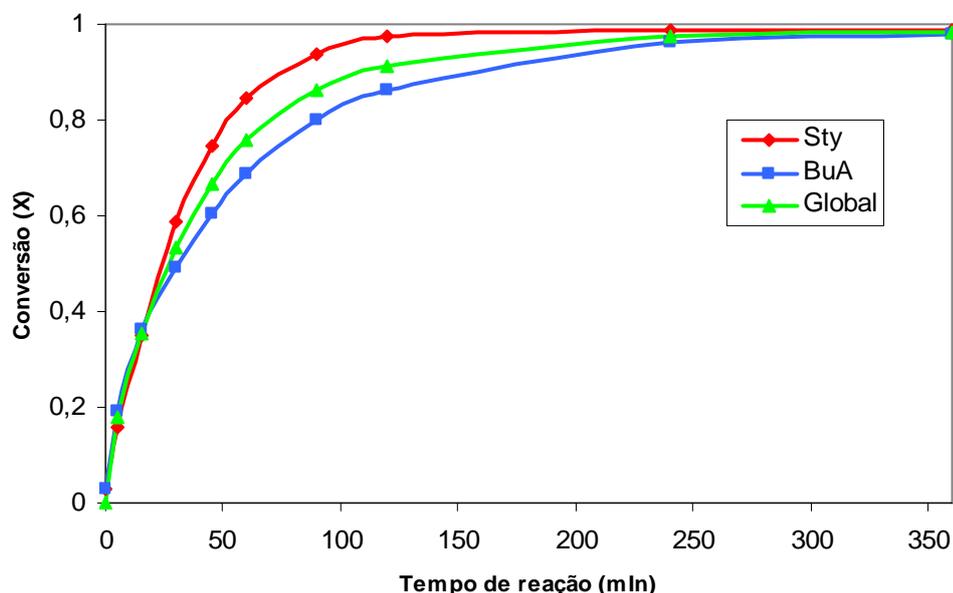


Figura 5.2. Cinética da copolimerização em miniemulsão do estireno com o acrilato de n-butila, em processo batelada (Razão Sty:BuA = 45:55 % em massa)

M. A. Cruz E.; J. Palácios A.; A. Garcia Rejon; L. M. Ruiz F.; L. Rios G., Copolymérisation en émulsion styrene-acrylate de butyle en réacteur fermé. **Makromol. Chem., Suppl.**, v. 10/11, p. 87-103, 1985.

Como era esperado, a deriva de composição também foi observada neste novo processo de polimerização, ou seja, a polimerização em miniemulsão. Contudo, o pequeno desvio na composição química dos polímeros ao longo da reação parece não acarretar problemas quanto à homogeneidade do material no que diz respeito às suas propriedades finais, como será discutido posteriormente. Como a deriva de composição, nestas condições experimentais, é pouco significativa, optou-se pelo processo de batelada para a síntese dos látices híbridos. Portanto, para a avaliação dos parâmetros cinéticos envolvendo a síntese dos látices híbridos será considerado durante a discussão de resultados simplesmente a conversão global do sistema como resultado da cinética de polimerização, de maneira a simplificar a aquisição de dados e discussão dos mesmos, uma vez que a composição monomérica é um parâmetro invariável no o presente trabalho.

As Figuras 5.3 e 5.4 apresentam, respectivamente, o gráfico da evolução da conversão em função do tempo de reação e o da evolução do diâmetro médio de partículas em função da conversão para os experimentos realizados neste estudo.

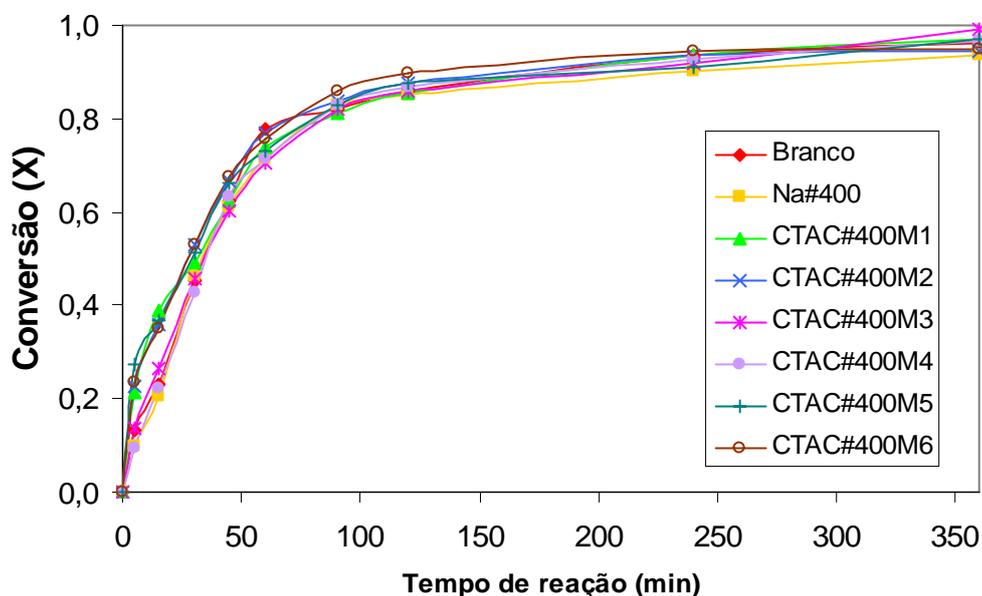


Figura 5.3. Evolução da conversão em função do tempo de reação para látices híbridos – efeito do método de modificação orgânica da argila

Observando-se o perfil das curvas de conversão versus tempo na Figura 5.3, verifica-se que não existe nenhuma influência significativa do método de tratamento orgânico na cinética das reações de polimerização. É verificado, no

entanto, que para os experimentos realizados com as argilas modificadas pelos métodos 1, 5 e 6, as velocidades de polimerização são maiores no início da reação. Entretanto, no caso das reações referentes aos métodos 1 e 5, as curvas encontram-se com as outras logo em seguida e seguem o perfil padrão de conversão versus tempo de reação apresentado pelo experimento realizado na ausência de argila (branco). Este aumento de velocidade no início da reação para estes experimentos pode ter sido fruto de erros experimentais, uma vez que não foi utilizado nenhum inibidor dentro dos frascos de amostragens, utilizando-se apenas gelo para que a reação fosse completamente impedida de prosseguir. Dessa forma, um pequeno atraso no percurso do frasco de amostragem até o recipiente com gelo pode ter gerado pequenos desvios. Além disso, apesar de os intervalos pré-fixados para a retirada de amostras serem os mesmos para todos os experimentos, pode ter havido atrasos ou adiantamentos pequenos em função de falhas humanas.

Embora nesta etapa do trabalho as análises não tenham sido feitas em duplicatas, o que poderia nos levar a uma conclusão mais consistente a respeito do pré-suposto acima, ficamos satisfeitos com os resultados, uma vez que já foram observados resultados semelhantes no pré-estudo (APÊNDICE B) e que levaram a confirmação de que não existe nenhuma influência significativa da adição de argilas modificadas no meio reacional durante a polimerização.

Ao final das polimerizações, a maior conversão observada foi de 99%, referente ao experimento utilizando argila modificada pelo método 3. A maior parte dos experimentos apresentou resultados em torno de 95-97%. O menor valor de conversão observado foi referente ao experimento com argila sódica, apresentando conversão final de 93,4%. O fato deste experimento ter apresentado menor valor de conversão está relacionado a um maior teor de coágulos, como pode ser observado na Tabela 5.1. Ao apresentar coágulos, um látex não necessariamente atinge uma conversão menor, porém o resultado pode ser mascarado devido ao fato do coágulo precipitar. Não compondo mais fase sólida dispersa, o teor de sólidos do látex é reduzido, fazendo com que o resultado de conversão calculado por gravimetria seja menor.

Observando os perfis das curvas de evolução do diâmetro de partícula em função da conversão na Figura 5.4, verifica-se que algumas curvas (Branco, Na#400, CTAC#400M1, M2, M4 e M6) tendem a mostrar um DP constante após

uma conversão de aproximadamente 20%, enquanto para outras reações (M3 e M5) o DP tende a estabilizar somente após uma conversão de aproximadamente 50%.

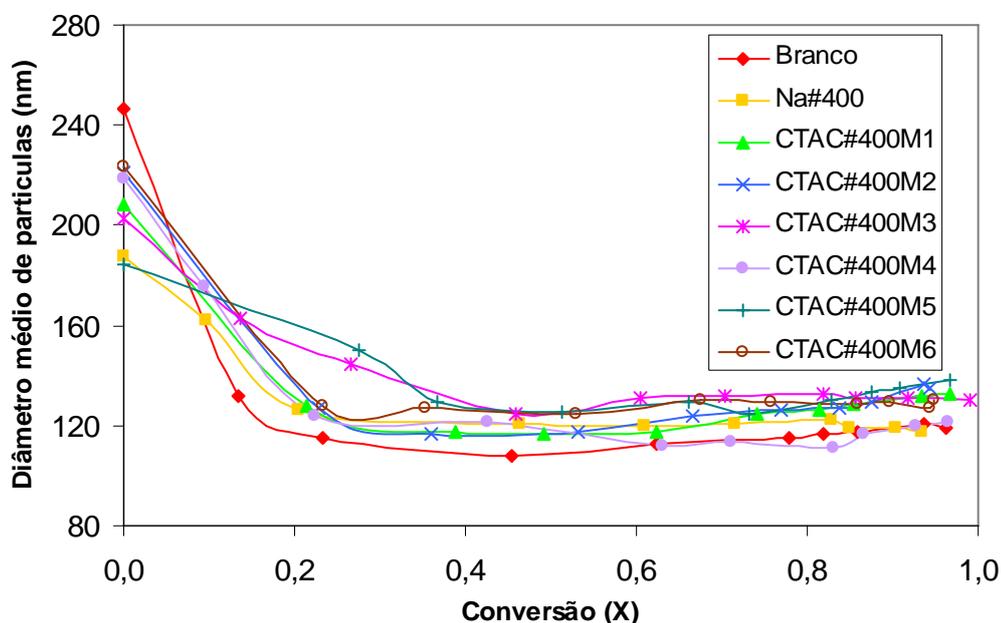


Figura 5.4. Evolução do diâmetro médio de partículas em função da conversão para látices híbridos – efeito do método de modificação orgânica da argila

A queda significativa do diâmetro médio de gotas/partículas visualizado para todos os experimentos a baixas conversões no gráfico da Figura 5.4 pode estar relacionada com o fator diluição na preparação das amostras para a realização das análises. Nesta etapa do trabalho, a diluição foi feita utilizando-se somente água deionizada, o que pode ter gerado a desestabilização das gotas de emulsão e conseqüente coalescência formando gotas maiores. Outra possibilidade que pode ter gerado esse provável erro, pode ter sido a maneira com que foi realizada a diluição. Ao se inserir, com o auxílio de uma espátula, uma pequena quantidade de miniemulsão na “cubeta” contendo água deionizada, a miniemulsão se desintegrava completamente, desde a primeira até a terceira repetição desse procedimento. Após a terceira repetição, a água presente na “cubeta” parecia estar saturada com monômeros e surfatante. A partir desse momento, ao se adicionar uma pequena quantidade de miniemulsão, a amostra começava a apresentar uma característica translúcida, sendo necessário se adicionar mais algumas quantidades de alíquotas de miniemulsão para que fosse atingida a concentração ideal para a análise. Desconfia-se de que ao se realizar o

procedimento descrito acima, tenha-se gerado um gradiente de tamanhos de gotas de miniemulsão no interior da cubeta, pois as primeiras gotas “cederiam” moléculas de monômeros e surfatante para o meio, devido a solubilidade, apesar de pequena no caso dos monômeros, desses componentes em água. Esse gradiente de tamanhos de gotas acelera a decomposição da estabilidade das gotas de miniemulsão, pois favorece a degradação difusional de Ostwald Rippening, fazendo com que as gotas maiores cresçam em função do desaparecimento das gotas menores.

Com o aumento da conversão, cadeias poliméricas são formadas no interior das gotas, aumentando a hidrofobicidade (ou a pressão osmótica) e dessa forma aumentando a estabilidade da dispersão, reduzindo a difusão de monômeros para o meio contínuo ou para gotas maiores. Consequentemente minimiza-se o efeito da degradação difusional causado pela desestabilização gerada pela diluição.

Isso explica porque a partir de aproximadamente 20% de conversão, ocorre a estabilização dos diâmetros de partículas. Por esse motivo, acredita-se que os diâmetros de gotas apresentados com conversão zero sejam valores não significativos, não por falha do equipamento em si, mas pelo procedimento não adequado na preparação da amostra. No caso dos experimentos CTAC#400M3 e M5 esta estabilização parece ter sido um pouco mais tardia e foi verificada somente após os 50% de conversão. Este desvio pode ser também um erro experimental, uma vez que os experimentos não foram repetidos nesta etapa do trabalho e não se atentava para a sensibilidade dos resultados de diâmetro médio de gotas/partículas em função da preparação das amostras.

Do conceito de polimerização em meio disperso, temos que a velocidade de propagação está diretamente relacionada ao tamanho das partículas, sendo quanto menor o diâmetro médio de partículas maior a velocidade de propagação (ODIAN, 2004). Dessa forma, a pequena diferença apresentada nos perfis de conversão versus tempo para os diferentes experimentos pode provir de variações de diâmetro de gota/partícula verificada nos látices. Por outro lado, esse fenômeno não foi observado para o conjunto de experimentos realizados nesse estudo. Os experimentos Branco e CTAC#400M4 apresentaram baixos valores de diâmetro de gota/partícula ao longo da reação. No entanto os perfis de conversão versus tempo nessas reações encontram-se abaixo dos perfis de

outros experimentos com valores de diâmetro de gota/partícula mais elevados. Da mesma forma o experimento CTAC#400M6 apresenta um alto valor de diâmetro de gota/partícula e apresenta um perfil de conversão superior a outros experimentos cujos diâmetros são menores. O fato dos resultados não apresentarem coerência com a literatura pode estar relacionado a possíveis erros na determinação de diâmetro de gotas/partículas.

Entretanto, essa deficiência no procedimento de análise do tamanho das gotas de miniemulsão parece ter sido corrigida para etapas posteriores. A metodologia de preparação das amostras de miniemulsão para a determinação dos diâmetros das gotas (tempo zero) e das partículas de látex foi modificada com base nos testes realizados durante as caracterizações dos látices e também com base na literatura (ASUA, 2002; DO AMARAL et al. 2005; CHERN; CHEN, 1998; WANG, S. T. et al., 1996). Nesta nova metodologia, as amostras são diluídas com água saturada com monômeros e surfatante. Além disso, a quantidade de amostra de miniemulsão é adicionada primeiramente à cubeta e com uma massa maior, sendo diluída de forma igual para todas as gotas, a partir do acréscimo de solução saturada. Esse novo procedimento levou a resultados mais satisfatórios conforme é discutido nos capítulos seguintes.

É importante citar que nenhum dos perfis apresentados na Figura 5.3 caracteriza uma polimerização em miniemulsão da forma como estão apresentados, porém as explicações tentam mostrar razões pela qual se deve acreditar que o sistema esteja se comportando como uma polimerização em miniemulsão. Os experimentos que apresentam um perfil mais próximo e característico de uma miniemulsão são o Na#400 e o CTAC#400M6. Ambos os experimentos, após cerca de 20% de conversão, não apresentaram variações significativas em relação ao tamanho de partícula.

Poderia ser levantada a hipótese de que pode estar ocorrendo diferentes mecanismos de nucleação de partículas no sistema, o que descaracterizaria a polimerização em miniemulsão. Por exemplo, poderíamos supor que esteja havendo nucleação micelar juntamente com a nucleação de gota, e por isso o diâmetro da partícula diminuiu no início da polimerização. Contudo, verifica-se na literatura que para diâmetros de partículas maiores que 50nm, não é observada a formação de micelas para miniemulsões que atingem o seu estado estacionário na a etapa de homogeneização (ANTONIETTI; LANDFESTER, 2002; LANDFESTER et

al., 1999b). Outro fato que pode dar suporte a essa teoria é que, o experimento sem argila (Branco) apresenta um baixo valor de polidispersidade ao final da reação ($Poli.=0,017$). Isso nos leva a crer que somente um mecanismo de nucleação estaria ocorrendo para este sistema, e que de acordo com a teoria da miniemulsão, seria a nucleação de gota. Caso o sistema estivesse sofrendo mais de um tipo de nucleação a polidispersidade deveria apresentar valores maiores, pois estariam sendo formadas, no mínimo, duas famílias de tamanhos de partículas (ANDERSON; SUDOL; EL-AASSER, 2002).

Verifica-se uma tendência de crescimento de tamanho de partícula apresentado para algumas das sínteses após 50% de conversão. Isso pode ser devido ao fato de não ter ocorrido nucleação em 100% das gotas de miniemulsão, por conta eventualmente, de um baixo fluxo de radicais, gerando uma desestabilização das gotas não nucleadas. Essa desestabilização implica na tendência dessas gotas não nucleadas a desaparecerem por difusão para as gotas nucleadas devido à diferença de pressão osmótica, fazendo com que as gotas nucleadas cresçam. Pode também estar ocorrendo uma coalescência de partículas, devido a alguma instabilidade gerada no sistema, em função, por exemplo, do pH.

O pH do meio reacional é reduzido devido à decomposição do iniciador, gerando íons H^+ (SANTOS et al., 1996). Portanto, com o avanço da reação observa-se uma redução do pH, conforme pode ser observado no gráfico da Figura 5.5 acompanhando-se o perfil da curva referente ao experimento sem argila. Nesta etapa do estudo não houve controle do pH o que pode ter gerado uma perda na eficiência do surfatante (ISHIKAWA; KATOH; OHSHIMA, 2005). Outro fator que pode ter contribuído para a elevação do diâmetro de partículas é o fato de que em pH ácido as arestas dos silicatos lamelares se ionizam passando a apresentar cargas positivas. Dessa forma, podem ocorrer interações do tipo borda-face entre as placas de argila, devido a atração entre as cargas positivas das bordas e as faces carregadas negativamente dos silicatos (PINNAVAIA; BEALL, 2000; SANTOS, 1992). Isso poderia ser verificado com a utilização do aparelho COULTER, que tem como princípio o espalhamento dinâmico de luz, de forma a identificar diferentes famílias de tamanhos de partículas. Outra técnica que poderia ser utilizada é a microscopia eletrônica de transmissão (TEM), porém o copolímero em questão possui uma T_g muito baixa, não sendo possível analisar

as partículas sem que elas coalesçam à temperatura ambiente. Dessa maneira, durante a preparação da amostra, com a secagem do solvente, um filme é formado sobre a grade, perdendo-se as características morfológicas das partículas. Para que fosse possível a análise a morfologia das partículas, seria necessário utilizar a técnica de microscopia eletrônica de transmissão a frio, técnica denominada de *cryo*-TEM. Porém, trata-se de uma técnica de análise muito sofisticada, onerosa, e que ainda não se encontra disponível no Brasil.

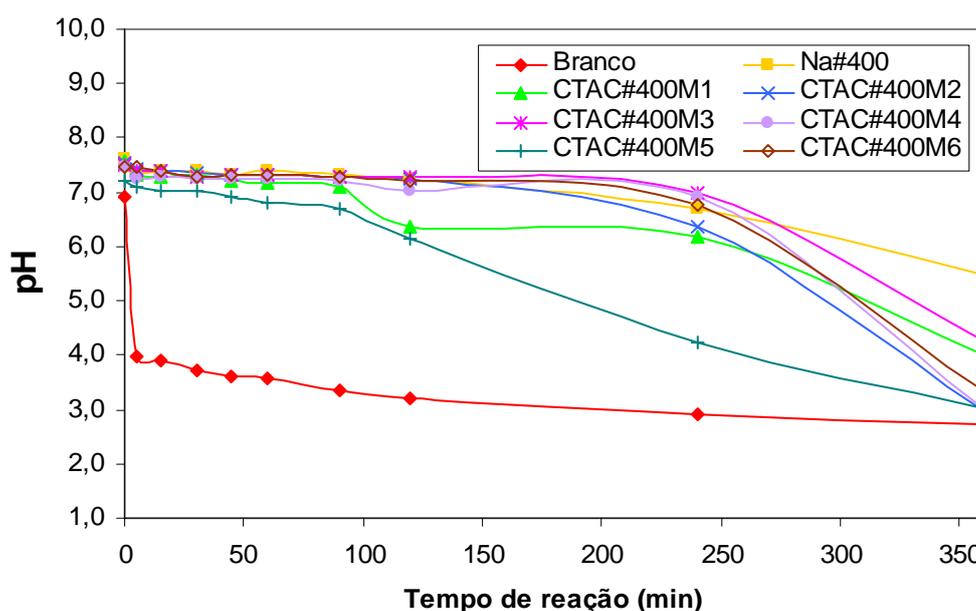


Figura 5.5. Evolução do pH do meio reacional em função do tempo de reação – efeito do método de modificação orgânica da argila

A Figura 5.5 apresenta a evolução do pH do meio reacional *versus* o tempo de reação para os experimentos realizados nesta etapa do projeto. Pode-se observar que os valores de pH dos látices obtidos foram maiores quando em presença de silicatos lamelares. Observa-se ainda que, para os sistemas com argila, o pH permanece praticamente constante ao longo da reação. Esta é uma indicação de que estes materiais exercem uma influência de forma similar a um agente tampão. Essa influência pode ser exercida pela camada octaédrica dos silicatos lamelares, local onde se localizam hidroxilas estruturais ligados aos metais Al ou Mg. Estas hidroxilas possuem caráter anfótero, pois elas podem se comportar tanto como base de Lewis tanto como ácido de Bronsted, de acordo com o pH do meio em que se encontra (TOMBÁ CZ; SZEKERES, 2004).

A Figura 5.6 ilustra esta variação de comportamento através das reações químicas que ocorrem nas arestas das camadas de silicato.

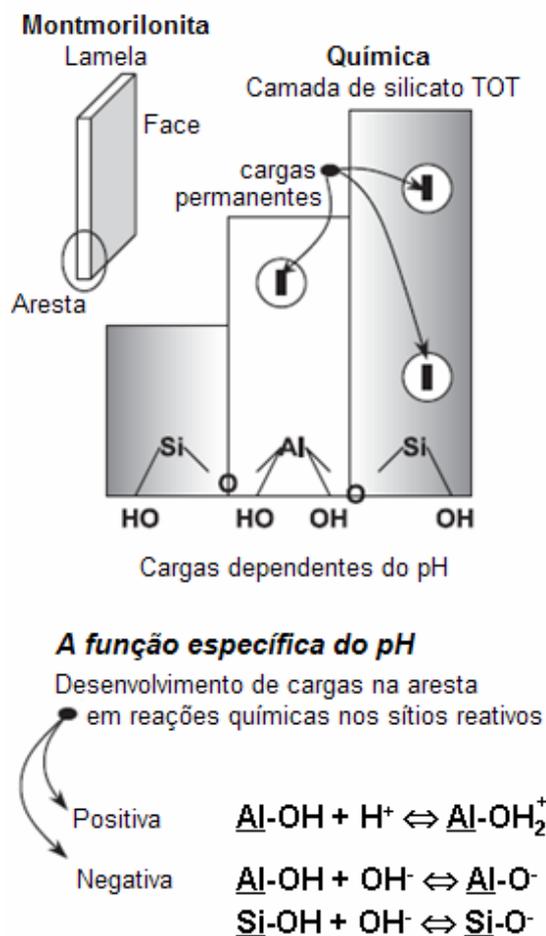


Figura 5.6. O papel específico do pH no desenvolvimento de cargas nas arestas da MMT (adaptado de TOMBÁ CZ; SZEKERES, 2004)

Portanto, quando este argilomineral encontra-se presente, pode-se observar um efeito tampão, porém de certa forma limitado à capacidade de todos os sítios disponíveis nas bordas (THOMPSON; BUTTERWORTH, 1992).

O experimento em que foi utilizada argila sódica também reforçou a idéia de que a argila realmente possui maior capacidade em manter o pH do meio, apresentando um valor de pH de 5,5 ao final da síntese, como pode ser visualizado na Tabela 5.1. Este valor é maior não apenas em relação ao látex sintetizado sem argila, mas também em relação aos látices em que foram empregadas as argilas modificadas organicamente pelos seis diferentes métodos. O fato do experimento realizado com a argila sódica ter apresentado menor variação de pH, ou maior efeito tampão, pode estar relacionado com o

tratamento prévio dessa argila para torná-la sódica (ou monocatiônica). Conforme pode ser visualizado na metodologia detalhada apresentada no APÊNDICE A, durante o tratamento para transformar a argila policatiônica em sódica, é utilizado carbonato de sódio, que possui característica alcalina (ALKALIS, 2007). É possível que a argila sódica leve algum resíduo dessa substância de forma aderida na sua superfície, o que pode durante a polimerização estar contribuindo para com o efeito tampão da argila.

Observa-se, no entanto que em todas as reações conduzidas em presença de argila, o pH diminui rapidamente na etapa final da reação, o que pode ter ocorrido por uma eventual degradação da argila. Com a redução do pH, a argila MMT passa a sofrer degradação da sua camada octaédrica, liberando íons Al^{3+} e/ou Mg^{2+} , e a concentração desses íons em solução aumenta de forma exponencial com a redução do pH (SANTOS, 1992; THOMPSON; BUTTERWORTH, 1992). Tanto o Al^{3+} quanto o Mg^{2+} são cátions de caráter ácido (MIESSLER; TARR, 2004; SHRIVER; ATKINS; LANGFORD, 1994), portanto, uma vez em solução irão se combinar com hidroxilas presentes, tornando o meio com maior concentração de H^+ (mais ácido).

5.2.2 – Propriedades dos látices híbridos

A Tabela 5.1 apresenta as propriedades finais dos látices híbridos obtidos neste estudo. Os resultados estão apresentados em termos de diâmetro médio de partícula (DP), polidispersidade (Poli), pH, teor de coágulos e conversão. Observa-se que os diâmetros de partícula e a polidispersidade não sofreram alterações para o látex com argila sódica (Na#400) em relação ao látex sem argila (Branco). Os resultados indicam que o experimento realizado em presença de argila sódica apresentou uma geração de coágulos, em pequena escala, e um menor valor de conversão em relação ao látex sem argila. Apesar da diferença não ser significativa, este menor valor de conversão poderia ser atribuído à formação de coágulos nesse experimento.

Os látices com argila modificada apresentaram maiores valores de diâmetro de partícula, exceto o látex CTAC#400M4, que apresentou valor muito semelhante ao do látex sem argila. Este aumento no valor de DP para os látices híbridos sintetizados em presença de argilas orgânicas pode estar relacionado

com a encapsulação dos silicatos lamelares, ou ao menos uma fração de material de tamanho bem reduzido. Outra possibilidade que deve ser mencionada é a de que as lamelas de argila podem estar atuando na superfície das partículas, na interface entre a fase orgânica (partícula) e a fase aquosa. Para que essas hipóteses possam ser confirmadas, técnicas mais sofisticadas de microscopia eletrônica, tais como *cryo*-TEM e *wet*STEM deveriam ser utilizadas na caracterização dos látices.

Tabela 5.1 – Propriedades dos látices híbridos – efeito do método de modificação orgânica da argila

	Caracterização do látex*				
	DP (nm)	Poli	pH	Coág. (%)	Conv. (%)
Branco	119	0,017	2,7	0,00	96,3
Na#400	117	0,028	5,5	0,29	93,4
CTAC#400M1	132	0,181	4,0	0,07	96,8
CTAC#400M2	135	0,085	3,0	0,02	94,3
CTAC#400M3	130	0,046	4,3	0,05	99,0
CTAC#400M4	121	0,063	3,0	0,14	96,5
CTAC#400M5	138	0,163	3,0	0,00	96,8
CTAC#400M6	130	0,052	3,4	0,05	94,9

*Dados obtidos após 6 horas de reação

A hipótese de encapsulação de uma pequena fração de argila de menor tamanho é reforçada quando analisamos o resultado de DP para o experimento em que foi empregada argila sem tratamento orgânico (Na-MMT). Neste experimento é esperado se encontrar a argila hidrofílica na fase aquosa, não contribuindo assim para o aumento no valor do diâmetro médio das partículas, resultando em um valor mais aproximado do látex sem adição de argila.

Assim como o diâmetro de partículas, é possível observar na Tabela 5.1, que a polidispersidade também aumenta quando o látex é sintetizado em presença de argilas modificadas. Os maiores valores de polidispersidade foram obtidos para os látices CTAC#400M1 e CTAC#400M5. Isso talvez possa estar relacionado a problemas de formação de gotas na presença de argilas organofílicas, com a estabilidade das partículas de polímero inchadas com

monômero durante a síntese ou até mesmo ao fator forma, ou seja, placas de argila que podem estar aderidas na superfície das partículas. Assim, pode-se ter um sistema muito mais heterogêneo em relação ao látex puro, daí a importância do estudo da morfologia das partículas. Todavia estes valores de polidispersidade ainda podem ser considerados baixos, com exceção dos experimentos CTAC#400M1 e CTAC#400M5. Esses valores baixos podem ser uma indicação de que a nucleação ocorreu preferencialmente por um único mecanismo de nucleação, ou seja, preferencialmente nucleação das gotas de miniemulsão.

Apesar de observar-se grande diferença na evolução do pH das reações realizadas em presença de argilas em relação ao látex puro (Figura 5.5), os valores de pH verificados ao final das reações apresentam grandes diferenças. Os látices que apresentaram maior variação de pH final foram os látices provenientes dos experimentos Na#400 (5,5), CTAC#400M1 (4,0) e CTAC#400M3 (4,3), sendo que o restante apresentou valores próximos ao látex puro (2,7), exibindo pequenas variações dentro da faixa de erro apresentada por este tipo de análise.

Observam-se formações de coágulos nos látices quando sintetizados em presença de argilas, com exceção da argila referente ao método 5. O maior valor de coágulo observado foi de 0,29% para o látex com argila sódica, seguido pelo látex com argila modificada pelo método 4 (0,14%). O único látex que não apresentou formação de coágulos, da mesma forma como o látex sem argila, foi o látex com argila modificada pelo método 5. O látex com argila modificada pelo método 2, apresentou baixa formação de coágulos.

Os resultados de conversão para os látices com argilas modificadas não apresentam variações significativas em relação ao látex sem argila, mais uma vez demonstrando que a adição de argila não exerce influência no rendimento da reação de polimerização. No entanto, o maior valor de conversão (99,0%) foi observado para o experimento CTAC#400M3.

5.2.3 – Propriedades dos materiais compósitos

A Figura 5.7 apresenta os difratogramas de raios-X das argilas sódica e modificadas organicamente pelos diferentes métodos e a Figura 5.8 apresenta os difratogramas dos materiais híbridos obtidos após a polimerização.

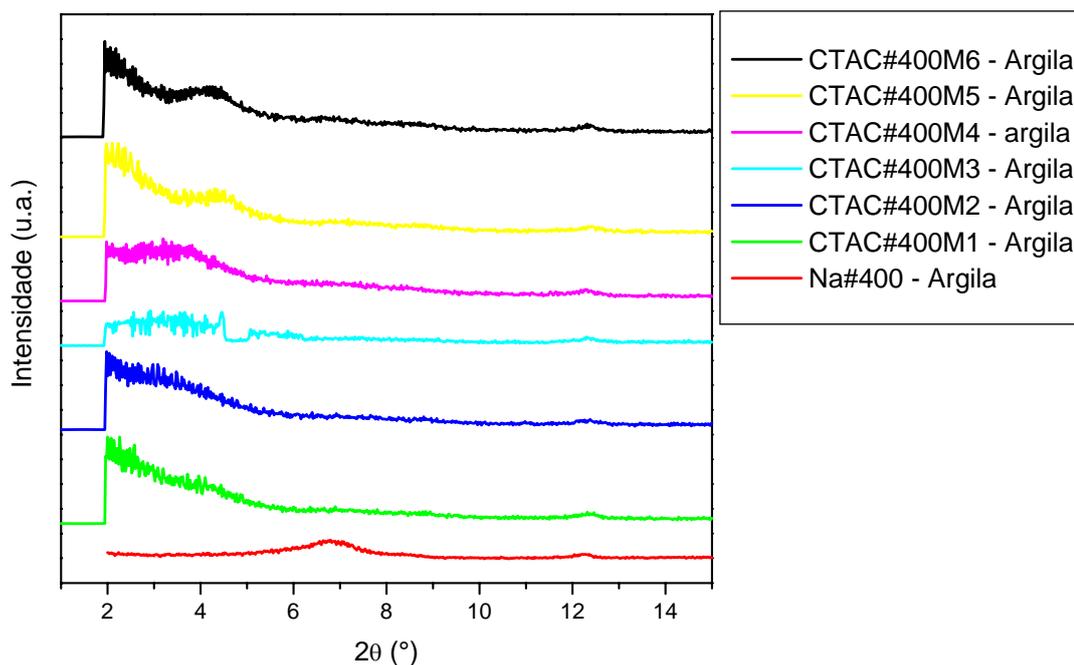


Figura 5.7. Curvas de difração de raios-X das argilas sódica e modificadas organicamente – efeito do método de modificação orgânica da argila

A difração de raios-X é utilizada para se medir o espaçamento basal, ou seja, a distância que se repete entre as lamelas. Essa medida pode ser determinada através da observação do pico correspondente ao plano (100) da argila, denominado espaçamento basal (d_{001}), e aplicando-se a Lei de Bragg conforme a equação 5.1, onde n é a ordem de difração, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de difração (BECKER; SIMON, 2005).

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (\text{Eq. 5.1})$$

O pico correspondente ao plano (100) da argila montmorilonita encontra-se a aproximadamente 3° ($2\theta = 6^\circ$). A presença de picos com menor intensidade e com a base alargada pode indicar defeitos na estrutura do argilomineral decorrentes de uma má cristalização (SANTOS, 1975). Sabendo-se que o comprimento de onda para a radiação utilizada é $1,54056\text{\AA}$ e a ordem de difração é igual a 1, é possível calcular os espaçamentos basais correspondentes às argilas e aos materiais finais.

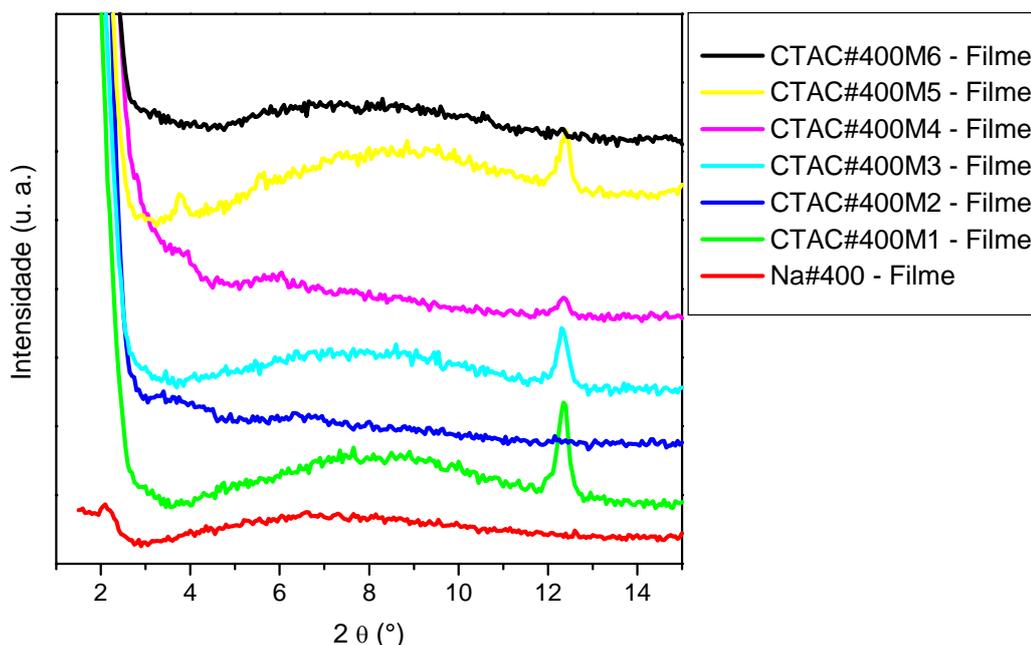


Figura 5.8. Curvas de difração de raios-X dos materiais híbridos obtidos após a polimerização – efeito do método de modificação orgânica da argila

Conforme foi descrito no capítulo de Materiais e Métodos, a técnica de difração de raios-X empregada foi a *Wide-angle X-ray diffraction* (WAXD) ou difração de raios-X a amplos ângulos. Sabe-se que esta técnica possui certas limitações. Ela é frequentemente limitada a um ângulo de difração mínimo em torno de $2\theta = 1^\circ$ que, de acordo com a Lei de Bragg, corresponderia a um espaçamento basal máximo de 88 \AA (BECKER; SIMON, 2005). Porém, no equipamento utilizado, essa limitação foi maior em alguns casos, conforme pode ser visualizado nas Figuras 5.7 e 5.8, chegando a ângulos mínimos de $2\theta = 5,4^\circ$ devido a interferências observadas na região de baixo ângulo.

Curvas individuais e ampliadas de difração de raios-X estão disponíveis para apreciação no ANEXO 1. As curvas ampliadas permitem uma melhor visualização da região onde o pico correspondente ao espaçamento basal é localizado. Especialmente para as análises realizadas para as argilas, muitas interferências atrapalham a visualização exata do pico característico fazendo com que a técnica perca precisão. Para algumas argilas, pode-se verificar com clareza somente que as curvas não apresentam picos até um ângulo mínimo de $2\theta = 5,42^\circ$, como é o caso da argila CTAC#400M4, o que corresponderia a um valor de espaçamento basal $> 16,3 \text{ \AA}$.

Para se obter maior precisão nessas medidas, é indicado o uso de equipamentos de difração de raios-X que permitam o emprego da técnica de *Small angle X-ray diffraction* (SAXD) ou difração de raios-X a baixos ângulos. Esta técnica, assim como a WAXD, também possui limitações, contudo ela é capaz de determinar espaçamentos basais de até 200Å (BECKER; SIMON, 2005). Neste caso, pode-se afirmar que a não determinação do pico característico da MMT (d001) implicaria em afirmar o indício de esfoliação da argila pela matriz polimérica, ou seja, pelo aumento do espaçamento basal até o ponto em que o material inorgânico perde totalmente a sua característica cristalina, de forma que o empilhamento de planos de silicato deixa de existir. Com isso, o material perde o pico característico do espaçamento basal da MMT, indicando dessa maneira a formação de uma estrutura totalmente esfoliada.

Os valores de espaçamento basal das argilas utilizadas nas sínteses dos látices híbridos e também do material compósito obtido ao final de cada síntese são apresentados na Tabela 5.2 em termos de espaçamento basal das argilas tal qual (d-Na/argila sódica), das argilas modificadas (d-Orgn.) e das argilas após a polimerização (d-Final).

Tabela 5.2 – Espaçamento basal das argilas – efeito do método de modificação orgânica da argila

	Espaçamento basal (Å)		
	d - Na	d – Orgn.	d - Final
Branco	-	-	-
Na#400	13,0	-	42,0
CTAC#400M1	13,0	≥21,5	≥29,7
CTAC#400M2	13,0	≥17,9	26,0
CTAC#400M3	13,0	≥20,0	≥28,9
CTAC#400M4	13,0	≥16,3	25,0
CTAC#400M5	13,0	20,5	23,5
CTAC#400M6	13,0	21,3	≥30,0

Observa-se que os resultados de espaçamento basal das argilas orgânicas (d-Orgn) apresentam uma significativa diferença de valores em função do método de modificação. O maior valor potencial de espaçamento basal

identificado foi o da argila CTAC#400M1 que foi calculado como sendo igual ou superior a 21,5 Å. As argilas CTAC#400M5 e CTAC#400M6 possuem curvas de difração de raios-X com menos ruídos na região de baixo ângulo o que permitiu com que pudessem ser calculados os valores de espaçamento basal mais definidos e iguais, respectivamente a 20,5 e 21,3 Å. As demais argilas não puderam ter seu valor de espaçamento basal definido devido a excesso de ruídos durante a análise de difração de raios-X. Pode-se afirmar somente que as argilas CTAC#400M2, CTAC#400M3 e CTAC#400M4 apresentam $d_{001} \geq 17,9$; 20,0 e 16,3 Å.

Após a polimerização, o resultado de espaçamento basal (d-Final) verificado para a argila sódica foi de 42,0 Å, sugerindo que este material apresenta uma estrutura intercalada. Dentre os materiais sintetizados em presença de argilas orgânicas os materiais provenientes dos experimentos CTAC#400M1, CTAC#400M3 e CTAC#400M6 foram os que apresentaram maiores valores de espaçamento basal. O pico característico do plano d001 da MMT não foi identificado até o ângulo limite apresentado pelo difratômetro de raios-X, indicando que estes materiais apresentam valores de espaçamento basal acima de 30 Å aproximadamente. Este resultado indica que no mínimo estes materiais apresentam estruturas intercaladas, podendo ou não apresentar estruturas esfoliadas. Os materiais provenientes das sínteses CTAC#400M2, CTAC#400M4 e CTAC#400M5 tiveram seu espaçamento basal calculado e aproximadamente igual 25 Å, o que significa que estes materiais apresentam estruturas intercaladas.

5.2.4 – Propriedades mecânicas dos filmes

As Figuras 5.9 e 5.11 apresentam resultados de análises dinâmico mecânicas (DMA) em termos de Módulo de Armazenamento (E') e Tangente delta ($\tan \delta$), respectivamente, em função da temperatura para o filme de copolímero puro, para o filme contendo Na-MMT e para os filmes contendo argilas modificadas pelos métodos de 1 a 6. A Tabela 5.3 apresenta os valores de E' nas temperaturas de -40 e 80°C, assim como os valores de temperatura de Transição vítrea (T_g) para todos os materiais,. Esses valores foram obtidos através das determinações dos pontos máximos nas curvas de $\tan \delta$.

Conforme foi apresentado e discutido no item 5.2.1, apesar da diferença entre as razões de reatividade dos comonômeros, a deriva de composição durante a copolimerização, não é percebida nas análises de DMA, indicando que a opção pelo processo batelada não compromete a homogeneidade da matriz. Conforme pode ser visualizado nas Figuras 5.9 e 5.11, somente uma transição principal é observada para um mesmo material, mostrando que de fato a aleatoriedade na composição da cadeia polimérica foi satisfatória e o material apresenta características de um material intermediário aos dois homopolímeros e não uma mistura entre eles. O fato de esses materiais apresentarem somente uma transição α já foi verificado para composições muito semelhantes (SANTOS, 1996; SANTOS, MCKENNA; GUILLOT, 1997) o que vem a confirmar que a pequena deriva de composição, pouco significativa, não chega a comprometer a homogeneidade das cadeias de copolímero.

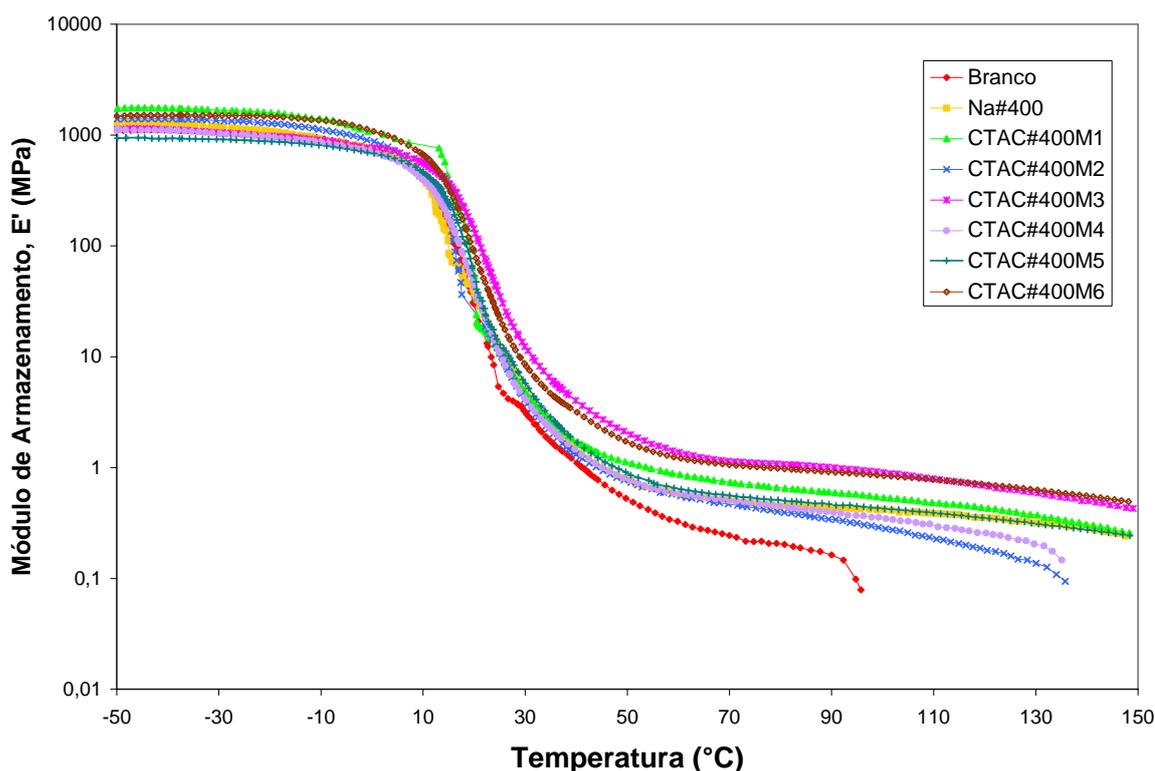


Figura 5.9. Módulo de Armazenamento dos materiais obtidos a partir de látices híbridos – efeito do método de modificação orgânica da argila

Como pode ser observado na Figura 5.9 e na Tabela 5.3, a adição de material inorgânico resultou em um valor de E' superior ao do copolímero puro para todos os materiais, com exceção apenas da argila modificada pelo método 5

na região de baixa temperatura. Conforme será discutido mais adiante, esta diminuição do módulo é pequena e pode estar relacionada a um efeito plastificante dessa argila devido provavelmente a um baixo grau de intercalação. Por sua vez, as argilas organicamente modificadas pelos métodos 1 e 6, aumentaram o módulo de armazenamento em 58% e 37% respectivamente na mesma temperatura. Tais diferenças também podem ser observadas após a transição α . De acordo com os dados da Tabela 5.3, um incremento de 128% pode ser observado, a 80°C, para o copolímero reforçado com Na-MMT em relação ao copolímero puro. Quando foram utilizadas as argilas modificadas pelos métodos 1, 3 e 6 foi observado um incremento de 222, 429 e 380% respectivamente na mesma temperatura. Esse comportamento está de acordo com os dados reportados por outros autores (HASEGAWA et al., 1998; LAN; PINNAVAIA, 1994, SINHA RAY; OKAMOTO, K.; OKAMOTO, M., 2003).

De acordo com Ajayan, Schadler e Braun (2003) existem evidências diretas de que cargas submetidas ao material são transferidas para as nanofolhas de silicato, por exemplo, quanto maior a razão de aspecto da argila, maior é o módulo do material. Outros estudos sugerem, no entanto, que o aumento do módulo não está relacionado somente com a transferência de carga para as placas de silicato, mas é causado pela quantidade de polímero que tem seu grau de liberdade reduzido pelas placas de silicato (MANIAS et al., 2000). Isso sugere que, para se obter um aumento no módulo, o grau de dispersão precisa ser otimizado para que seja maximizado o grau de interação carga/matriz. Para se atingir a dispersão de argilas em polímeros, o primeiro passo deve ser a abertura das galerias e a adequação destas com a polaridade do monômero ou polímero e então este irá intercalar entre as camadas. A abertura das galerias e a adequação da polaridade da superfície do silicato só são atingidas através do tratamento orgânico (AJAYAN; SCHADLER; BRAUN, 2003).

É mostrado na literatura que as variações nos comportamentos dinâmico mecânicos de nanocompósitos polímero/argila tendem a ser mais significativos acima da temperatura de transição vítrea. Segundo Ajayan, Schadler e Braun (2003), este efeito é atribuído às interações polímero/argila que se tornam maiores com o aumento da temperatura, o que possibilita maior oportunidade para imobilização da matriz acima da T_g do que abaixo da desta. Alexandre e Dubois (2000) associaram a ocorrência de módulo de armazenamento elástico

substancialmente mais alto após a T_g , com nanocompósitos de silicatos lamelares de estruturas esfoliadas.

Admite-se ainda que a dispersão dos silicatos lamelares na matriz, dependendo do grau de esfoliação, pode levar a geração de interações entre as placas individuais de forma a impactar nas propriedades físicas e reológicas dos materiais nanocompósitos. Modelos microestruturais são idealizados a partir do princípio de possíveis interações entre as placas de silicato em meio aquoso, promovidas por atrações entre as bordas carregadas eletrostaticamente de forma positiva, a partir da dissociação anfotérica dos grupos funcionais $-\text{SiOH}$, $-\text{LiOH}$, $-\text{MgOH}$ e $-\text{AlOH}$ na terminação das lamelas (Figura 5.6) e as superfícies laterais das lamelas carregadas negativamente, reforçadas por interações de *van der Waals*. Isso levaria a uma estrutura chamada castelo de cartas ou *house-of-cards* (PINNAVAIA; BEALL, 2000), conforme pode ser visualizado na Figura 5.10.

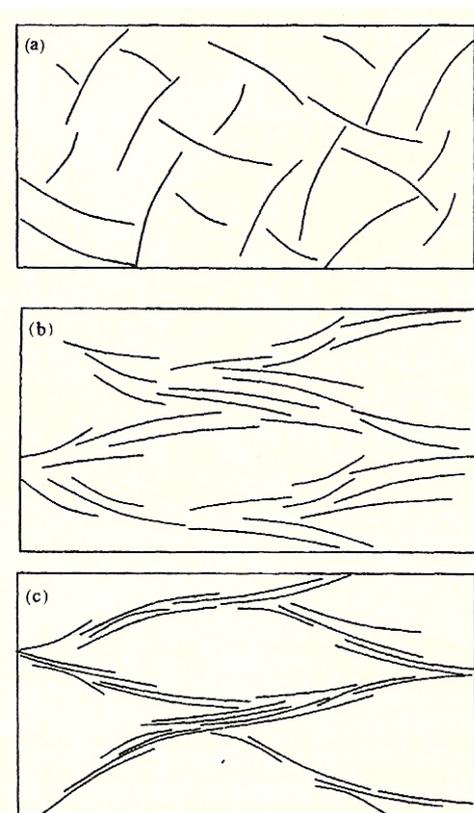


Figura 5.10. Modelos de associações para placas de silicato (linhas escuras, espessura de 1nm): (a) estrutura de castelo de cartas; (b) e (c) estruturas ordenadas do tipo nemática, dispersas ou circundando regiões compostas de solvente praticamente puro, as quais podem estar altamente inchadas [(b) $d_{001} > 40 \text{ \AA}$] ou em colapso [(c) $d_{001} \sim 30\text{-}40 \text{ \AA}$] (adaptado de MORVAN et al., 1994)

Além do estado de dispersão, a cristalinidade da matriz e a orientação dos silicatos têm sido investigadas (LU; MAI, 2005; PINNAVAIA; BEALL, 2000). Modelos baseados nas possíveis orientações ordenadas das placas de silicatos acusam a formação de regiões com maior cristalinidade na fase polimérica, podendo possivelmente ser interpretado como um fenômeno de percolação, ou seja, a formação de uma rede tridimensional de placas de silicato e regiões poliméricas de maior cristalinidade no platô borrachoso. A imobilização das cadeias poliméricas nas interfaces com o silicato promove o aumento da cristalinidade das cadeias poliméricas e as interações entre as placas de silicatos podem gerar uma rede flexível, cujas propriedades são diretamente dependentes do módulo dessas cadeias (MASENELLI-VARLOT et al, 2007).

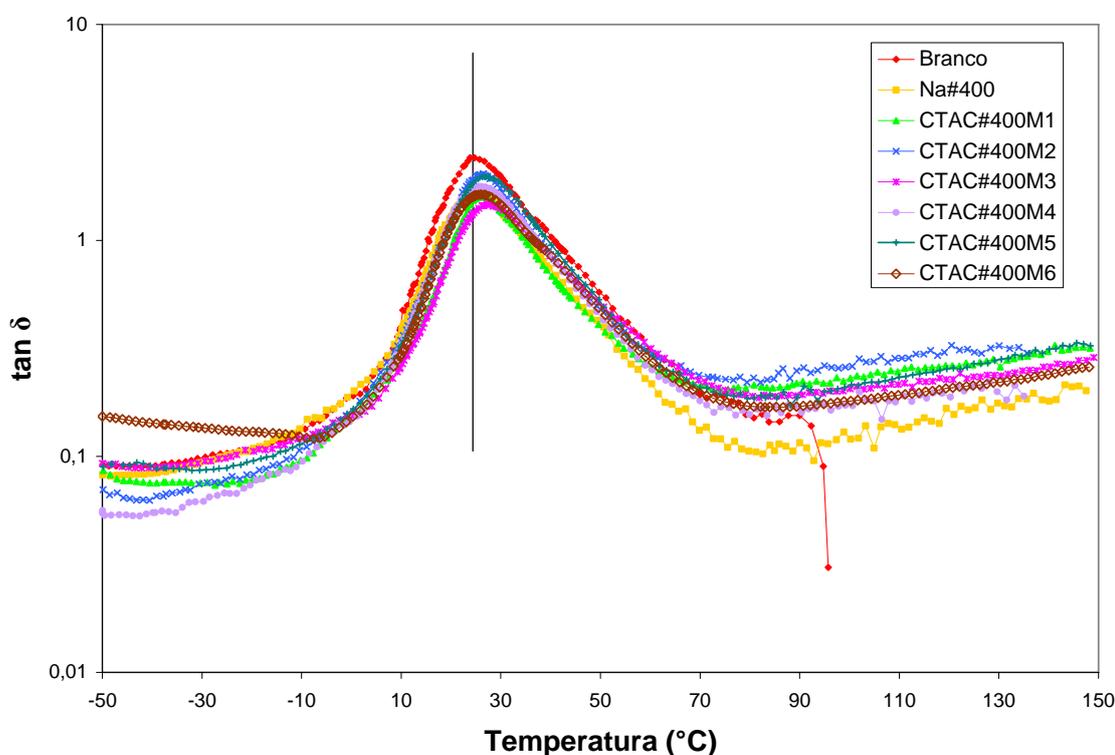


Figura 5.11. Tangente delta dos materiais obtidos a partir de látices híbridos – efeito do método de modificação orgânica da argila

Os materiais contendo argilas modificadas pelos métodos 1, 3 e 6 apresentaram incrementos nos módulos em comparação com o copolímero puro, tanto à temperatura de -40 como em 80°C, o que pode ser uma indicação de que uma estrutura esfoliada pode ter sido obtida. Estes resultados estão de acordo com as imagens de microscopia eletrônica de transmissão desses materiais, apresentadas nas Figuras 5.12, 5.14 e 5.17, onde pode ser verificado,

apesar da baixa ampliação, regiões onde o silicato apresenta boa dispersão na matriz, dando uma impressão de alto nível de intercalação ou até mesmo esfoliação. Além disso, o material sintetizado em presença de argila modificada pelo método 1 apresentou o melhor resultado nos testes de barreira a líquidos conforme será discutido mais adiante no item 5.2.6. O material contendo argila modificada pelo método 3 também apresentou boas propriedades de barreira conforme os resultados apresentados no item 5.2.6, apesar de também ser possível visualizar a presença de tactóides na imagem apresentada na Figura 5.14.

O material obtido com a argila modificada pelo método 2 apresentou características interessantes de reforço tanto na região elastomérica quanto na região borrachosa. Esses resultados levam a crer que o nanocompósito obtido pode apresentar uma estrutura com certo grau de intercalação, o que está de acordo com os valores de espaçamento basal. Se comparado ao material contendo argila sódica, apesar de apresentar um menor valor de espaçamento basal, a argila modificada pelo método 2 ainda apresentou módulos semelhantes ao material contendo argila sódica. Também pode-se verificar uma boa dispersão do material inorgânico na matriz polimérica através da micrografia desse material, conforme é discutido no item 5.2.5.

Tabela 5.3 - Dados de DMA – efeito do método de modificação orgânica da argila

	E' a -40°C (MPa)	E' a 80°C (MPa)	Tg (°C) ^a
Branco	1110	0,204	23,8
Na#400	1290	0,465	25,5
CTAC#400M1	1750	0,656	26,8
CTAC#400M2	1400	0,399	26,5
CTAC#400M3	1130	1,079	27,2
CTAC#400M4	1100	0,443	25,6
CTAC#400M5	930	0,507	26,7
CTAC#400M6	1520	0,979	26,0

^a Determinado através dos picos de $\tan \delta$

Os métodos de modificação 4 e 5 apresentaram menor módulo de armazenamento na região abaixo da Tg, exibindo valores próximos ao do

copolímero puro. Acredita-se que essas argilas podem ter apresentado baixo grau de intercalação com o polímero, o que está de acordo com os valores de espaçamento basal obtidos para estes materiais (25,0 e 24,5 Å respectivamente). De acordo com as microscopias dos materiais provenientes destes experimentos, verifica-se grande concentração de aglomerados de argila. Conforme já foi comentado anteriormente, o baixo grau de intercalação pode ter contribuído para um efeito plastificante da argila em função da sua modificação orgânica. Segundo Xie et al. (2003), a argila modificada organicamente desempenha um papel duplo nos nanocompósitos: por um lado ela atua como uma nano-carga levando a um aumento da Tg e módulo de armazenamento; por outro lado atua como agente plastificante levando a uma diminuição da Tg e do módulo. Em temperaturas superiores à Tg, no entanto, o efeito de reforço das placas de silicato das argilas modificadas pelos métodos 4 e 5 superaram o efeito plastificante, apresentando módulo com valor acima do copolímero puro, mostrando que mesmo com um baixo grau de intercalação, grandes efeitos de reforços podem ser obtidos na região borrachosa para nanocompósitos polímero/silicatos lamelares.

O duplo papel desempenhado pelas argilas organicamente modificadas poderia explicar também o fato de a argila sódica apresentar propriedades mecânicas superiores a algumas argilas orgânicas. Este fenômeno pode ainda estar relacionado ao fato das forças de interação entre o polímero e a superfície do silicato serem mais fortes que as forças de interação entre o polímero e os segmentos de cadeia do sal quaternário de amônio (SHI; LAN; PINNAVAIA, 1996).

Muitos autores indicam que módulos maiores, tanto a altas quanto a baixas temperaturas, são obtidos em função da adição de argilas e que diferentes intensidades de reforço podem ser visualizadas de acordo com o grau de dispersão das folhas de silicato na matriz (CHOI; XU; CHUNG, 2005; SINHA RAY; OKAMOTO, K.; OKAMOYO, M., 2003; SINHA RAY; OKAMOTO, 2003; YEH et al., 2006). No entanto já foi observado que módulos mais baixos podem ocorrer abaixo da Tg (MENEHETTI; QUTUBUDDIN, 2006), ou em todas as faixas de temperatura (NOH; LEE, 1999) em função da presença de surfatante utilizado para produção de compósitos polímero/silicatos lamelares via polimerização em emulsão. Portanto, estes resultados levam a crer que um possível efeito

plastificante de argilas orgânicas pode ser potencializado em sínteses em meio disperso como em emulsão e miniemulsão, especialmente quando estruturas com baixo grau de intercalação são obtidas.

Pode-se observar na Figura 5.11 e na Tabela 5.3 que a adição de argila parece afetar os valores de Tg da matriz polimérica. Um deslocamento da Tg para temperaturas mais altas é observado para todos os materiais híbridos. O material que apresentou o maior deslocamento, exatamente 3,4°C, foi proveniente do experimento realizado em presença da argila modificada pelo método 3. Em seguida temos os experimentos CTAC#400M1, CTAC#400M5 e CTAC#400M2 que apresentaram um deslocamento de aproximadamente 3°C. O experimento empregando argila modificada pelos métodos 5 e 6 apresentaram deslocamento de 2°C e os experimentos empregando a argila modificada pelo método 4 e a argila sódica apresentaram ambos, o menor deslocamento, aproximadamente 1,7°C. A literatura apresenta discussões distintas a respeito da influência da adição de silicatos lamelares na temperatura de transição vítrea de polímeros.

Noh e Lee (1999) sintetizaram nanocompósitos PS-argila via polimerização em emulsão. Yeh e colaboradores (2006) sintetizaram nanocompósitos do tipo resina epóxi-argila por polimerização em solução. Em ambos os trabalhos foram verificados aumentos na temperatura de transição vítrea como consequência da adição de silicatos lamelares na síntese de polímeros. Os autores atribuíram esse fato a restrições na movimentação de segmentos da matriz polimérica na interface entre as fases orgânica-inorgânica e nas regiões próximas aos compósitos intercalados.

Sinha Ray e colaboradores prepararam nanocompósitos por intercalação no estado fundido (SINHA RAY; OKAMOTO, 2003; SINHA RAY; OKAMOTO, K.; OKAMOTO, M., 2003) e Choi, Xu e Chung (2005) sintetizaram nanocompósitos ABS-argila via polimerização em emulsão. Em ambos os casos não foram verificadas alterações na Tg dos materiais poliméricos reforçados com argila.

No entanto, Choi et al. (2002) sintetizaram poliacrilonitrila-MMT, Kim et al. (2002) sintetizaram PS-MMT e Xu et al. (2003) sintetizaram poli(Sty-co-MMA)/MMT, sendo que todos os trabalhos foram realizados via polimerização em emulsão. Estes autores reportaram que ocorreu a queda do valor de transição vítrea dos materiais com teores de argilas modificadas em relação ao material

polimérico puro. Eles justificaram essa queda como um provável efeito decorrente da existência de polímeros de menor peso molecular nas regiões interlamelares onde ocorreu intercalação, porém não apresentaram dados que comprovassem esta afirmação.

Em outro trabalho, Choi e colaboradores (2001) utilizaram um surfatante reativo com fortes interações físico-químicas com a argila como agente de interação entre a argila e o polímero. Eles verificaram que a Tg aumentou em relação ao polímero puro. Estes mesmos autores verificaram também que a Tg diminuiu quando foram utilizados surfatantes comuns, justificando a queda como efeito plastificante ou lubrificante de surfatantes utilizados na emulsão.

Zhao e Samulski (2006) utilizaram MMT modificada com poli(dimetilsiloxano), uma molécula que é presa a aresta da argila por ligações químicas. Neste estudo, a Tg dos materiais foi deslocada por apenas 3°C a uma razão de 6% de argila em relação ao polímero (PMMA). Em outro trabalho (ZHAO; SAMULSKI, 2005) estes autores chegaram a verificar um incremento de 8°C na Tg do PMMA quando foi utilizada uma argila modificada com um surfatante fluorado.

Além do deslocamento dos picos de $\tan \delta$ observado para os materiais híbridos em relação ao copolímero puro, verifica-se também na Figura 5.11 uma diminuição da intensidade dos picos. Esse efeito está associado à grande elevação do módulo na região borrachosa e conseqüentemente com o efeito de percolação discutido anteriormente. Uma discussão semelhante foi apresentada por Ding et al. (2005), quando ao estudar um sistema PS/MMT, atribuiu o abaulamento do pico de $\tan \delta$ a uma indicação da formação de uma estrutura altamente intercalada.

5.2.5 – Microestrutura dos materiais

A caracterização por microscopia eletrônica de transmissão possibilitou a geração de imagens dos materiais produzidos pelos experimentos CTAC#400M1-6, conforme mostram as Figuras 5.12-5.17.

Apesar de este método de análise ser limitado para este material e as imagens não apresentarem uma ampliação maior para uma melhor avaliação, em todas as imagens é possível verificar um bom contraste de cor entre a carga

inorgânica e a matriz. As imagens mostram que a carga foi incorporada ao material.

A Figura 5.12 mostra a microestrutura do material obtido a partir da adição de argila modificada pelo método 1 onde é possível visualizar uma intercalação da matriz polimérica no interior das lamelas de silicato. Não é possível confirmar a ocorrência de esfoliação da argila. Entretanto esta técnica não é a mais indicada para analisar este tipo de material, uma vez que este copolímero apresenta baixa Tg, o que resulta na coalescência das partículas de látex durante a preparação das amostras. As técnicas ideais para a caracterização desse tipo de material seriam a *cryo*-TEM e a *wet*STEM. Na análise por *cryo*-TEM a amostra de látex diluído é congelada em nitrogênio líquido e a imagem é obtida nessa temperatura, sendo possível visualizar a superfície das partículas de látex, e devido a potência deste equipamento, associado ao excelente contraste entre o material inorgânico e orgânico, esta técnica permite ainda visualizar as cargas no interior das partículas. Na análise por *wet*STEM o material encontra-se em dispersão na fase aquosa, portanto o látex encontra-se na fase líquida. Com essa técnica é possível verificar a morfologia das partículas e localizar a argila no meio (na superfície das partículas, na fase aquosa ou até mesmo no interior das partículas, dependendo do contraste entre a matriz e a carga). Com imagens geradas a partir de uma dessas análises poder-se-ia ter mais precisão sobre a microestrutura obtida para cada um desses materiais.

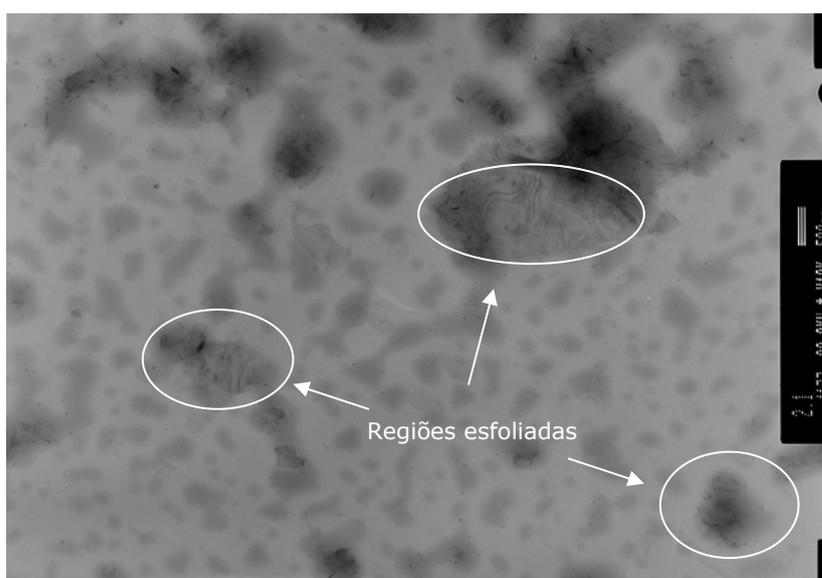


Figura 5.12. Microscopia eletrônica de transmissão – experimento CTAC#400M1, argila modificada pelo método 1

A microestrutura apresentada pelo material produzido em presença da argila modificada pelo método 1 confirmam os indícios de esfoliação que este material apresentou nos resultados de DMA e de espaçamento basal, apresentando melhores resultados em relação a outras argilas modificadas.

A Figura 5.13 apresenta a microestrutura do material obtido em presença de argila modificada pelo método 2. Como se pode observar, o material possui um bom grau de dispersão dos silicatos lamelares, mas também se pode notar a presença de alguns tactóides, ou seja, grupos de silicato que ainda se apresentam na forma "empilhada" ou não intercalada. De acordo com os resultados de DMA, o filme referente a este material apresenta baixo módulo de armazenamento o que pode estar ligado à formação de uma estrutura parcialmente intercalada, mas ainda assim apresentaram um incremento quando comparado ao material sem carga inorgânica.

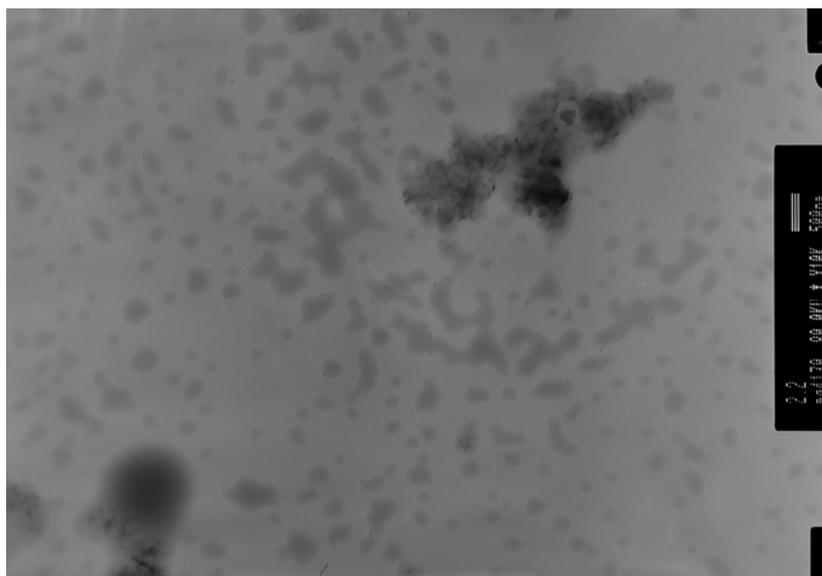


Figura 5.13. Microscopia eletrônica de transmissão- experimento CTAC#400M2, argila modificada pelo método 2

Nas Figuras 5.14 e 5.17, referentes aos métodos 3 e 6 respectivamente, observam-se alguns pontos onde aparecem grandes aglomerados escuros, provavelmente tactóides, ou seja, partículas de silicatos sem qualquer nível de intercalação entre suas lamelas, o que nos leva a sugerir que nem toda carga de argila adicionada sofreu intercalação ou esfoliação pela matriz. Contudo, é possível visualizar regiões onde as lamelas de silicato encontram-se bem

dispersas na matriz permitindo sugerir um considerável nível de intercalação ou até mesmo esfoliação. Dessa forma, para uma melhor análise dos resultados e para a elaboração de hipóteses mais seguras, seria necessária uma análise mais detalhada da morfologia destes materiais e para isso, a utilização de técnicas de caracterização microscópicas mais adequadas, além de difrações de raios-X em baixos ângulos.

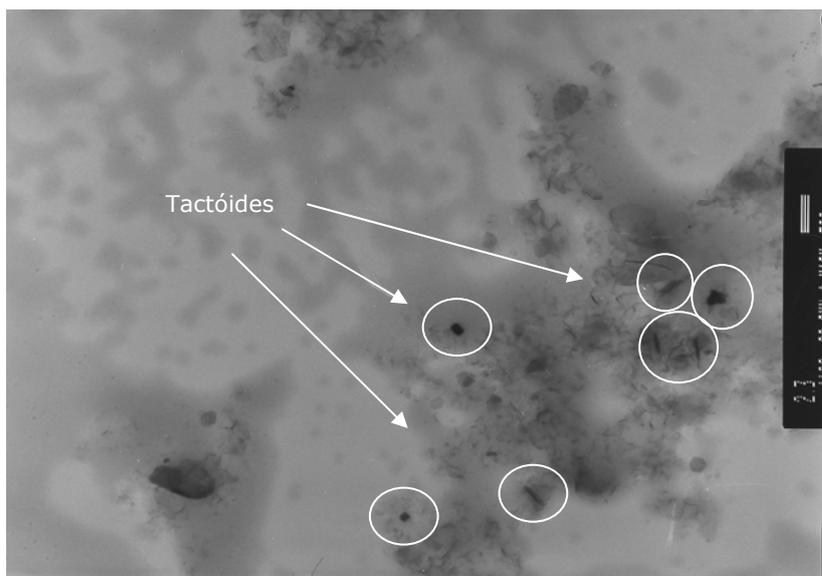


Figura 5.14. Microscopia eletrônica de transmissão- experimento CTAC#400M3, argila modificada pelo método 3

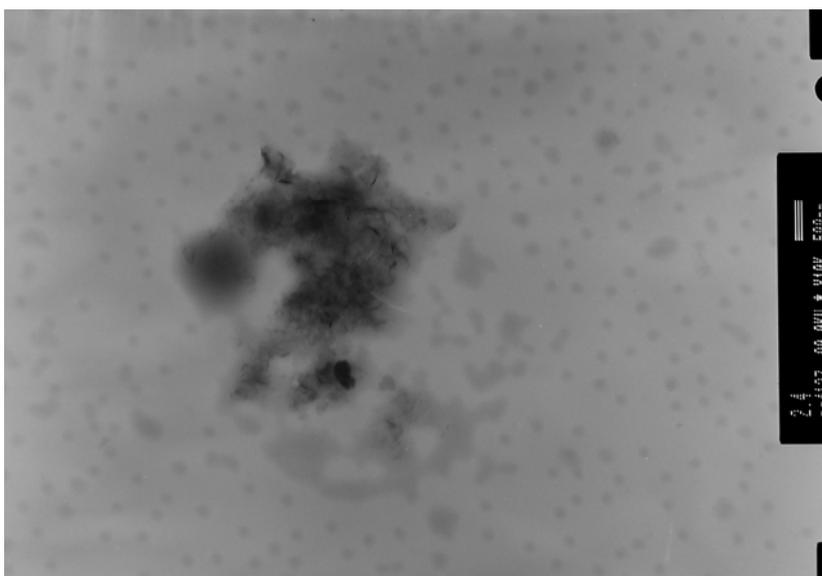


Figura 5.15. Microscopia eletrônica de transmissão- experimento CTAC#400M4, argila modificada pelo método 4

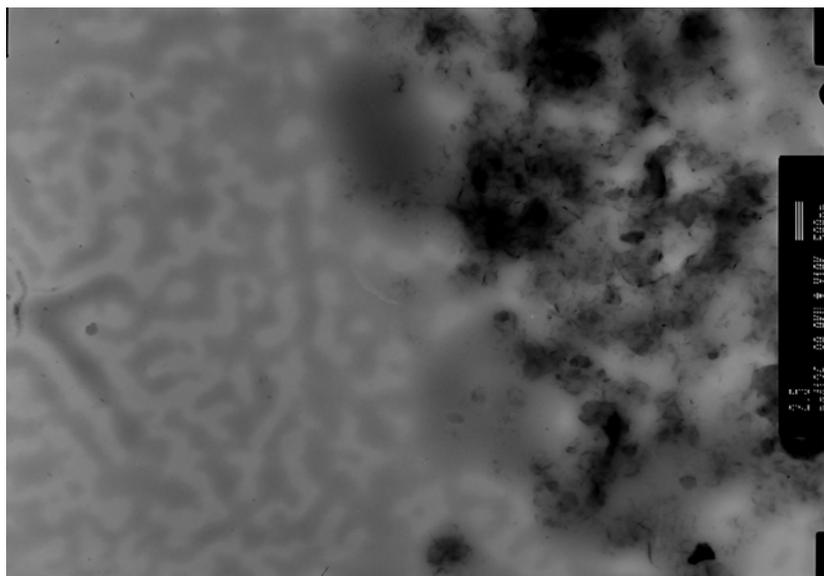


Figura 5.16. Microscopia eletrônica de transmissão– experimento CTAC#400M5, argila modificada pelo método 5

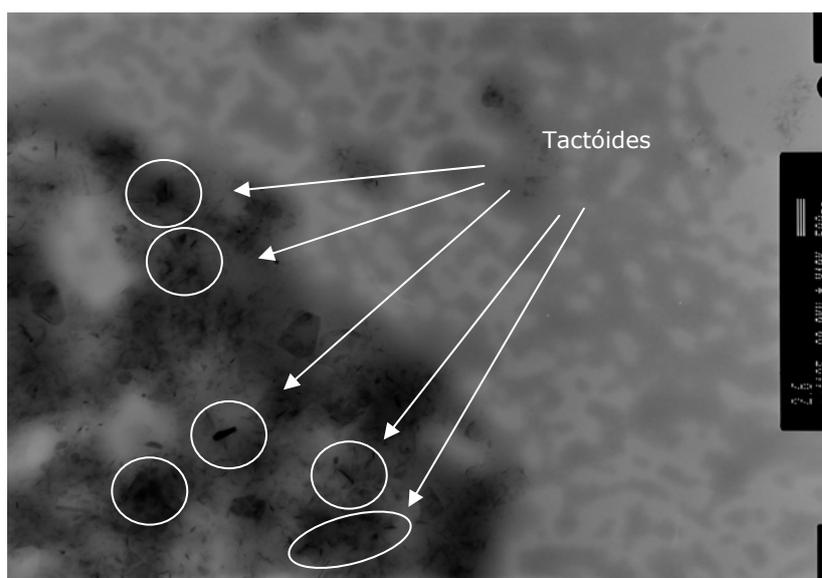


Figura 5.17. Microscopia eletrônica de transmissão– experimento CTAC#400M6, argila modificada pelo método 6

As imagens das estruturas obtidas pelos materiais produzidos em presença das argilas modificadas organicamente pelos métodos 4 e 5 estão apresentadas nas Figuras 5.15 e 5.16. Como se pode observar existem muitas regiões onde verifica-se a presença de tactóides e muito poucas regiões com um aspecto mais homogêneo. Estas estruturas estão de acordo com os resultados de DMA, onde o comportamento desses materiais é muito similar ao material obtido na presença de Na-MMT. De acordo com o resultado de espaçamento basal (item 5.2.3) a

MMT sódica apresentou estrutura intercalada ao final da síntese com espaçamento basal de 42,0 Å. Apesar das argilas modificadas pelos métodos 4 e 5 apresentarem menores valores de espaçamento basal, indicando que o nível de intercalação obtido para esses materiais foi inferior ao material da com argila sódica, eles ainda apresentaram módulos de armazenamento semelhantes o que vem possivelmente indicar que a modificação orgânica da argila pode levar a materiais com propriedades superiores.

5.2.6 – Propriedades de aplicação técnica – Propriedade de barreira a líquidos

Pode-se considerar como uma das propriedades de engenharia mais interessantes dos materiais PLSN as propriedades de barreira a líquidos e gases. Esta característica reflete em vantagens excepcionais de aplicação técnica.

As propriedades de barreira a líquidos foram analisadas para o material polimérico puro (experimento Branco) como uma referência, para o copolímero produzido em presença de Na-MMT (experimento Na#400) e para os materiais produzidos em presença de argilas organicamente modificadas pelos métodos 1 – 6 referentes aos experimentos CTAC#400M1-6.

Os resultados de Teste COBB são apresentados na Tabela 5.4 em termos de absorção de água por uma base de papel revestido com um filme polimérico dos diferentes látices híbridos sintetizados.

Em comparação com o copolímero puro, o compósito formado pela adição de Na-MMT revela uma redução da permeabilidade expressiva para o tempo de exposição de 120 segundos e uma redução mais limitada da permeabilidade para o tempo de exposição de 1 hora. Estes resultados vêm confirmar que de fato pode ter ocorrido uma intercalação polimérica conforme foi apresentado pelo resultado de espaçamento basal. Os materiais sintetizados em presença das argilas modificadas pelos métodos 4, 5 e 6 apresentaram reduções mínimas para 120 segundos, considerando as limitações de precisão da metodologia. Já para 1 hora, não é observado nenhum efeito. Esse resultado não está de acordo com as análises de raios-X que indicaram uma intercalação, pelo menos parcial destes materiais, especialmente para o material proveniente do experimento CTAC#400M6 que apresentou alto módulo de armazenamento nas análises de DMA o que indica que a argila foi esfoliada pelo menos parcialmente.

Tabela 5.4 - Resultados de permeabilidade a líquidos (Teste COBB) – efeito do método de modificação orgânica da argila

	Absorção do papel (g/m ²)	
	120 seg.	60 min.
Branco	23,5	116
Na#400	11,9	107
CTAC#400M1	5,4	62
CTAC#400M2	10,5	111
CTAC#400M3	8,0	97
CTAC#400M4	19,9	116
CTAC#400M5	20,1	116
CTAC#400M6	19,2	120

As argilas modificadas pelos métodos 1 e 3, deram origem a materiais que claramente tiveram a sua permeabilidade reduzida em comparação ao copolímero puro. A argila modificada pelo método 2 apresentou baixa capacidade de bloqueio a líquidos para 120 seg. com um comportamento muito semelhante a argila sódica. Para o tempo de 60 minutos, os resultados confirmam que todos os materiais compósitos, com exceção dos obtidos com argilas dos métodos 1 e 3, atingiram aproximadamente o mesmo resultado de saturação a permeabilidade (110-120 g/m²) obtido pelo copolímero puro. As argilas dos métodos 1 e 3 proporcionaram um menor nível de penetração do líquido no material.

É visível, entretanto, que o material utilizando a argila modificada pelo método 1 apresentou maior propriedade de barreira ao líquido. De acordo com a micrografia eletrônica de transmissão apresentada na Figura 5.12, este material apresenta boa dispersão na matriz e tudo leva a crer que foi formada uma estrutura esfoliada.

5.3. Conclusões

Com base nos resultados apresentados pode-se concluir que látices híbridos de Poli(estireno-co-acrilato de butila)/MMT brasileira com 3% de carga mineral foram obtidos via polimerização em miniemulsão. Os látices apresentaram boa estabilidade coloidal.

Seis metodologias diferentes para a modificação da MMT foram testadas. Análises de XRD mostraram um aumento do espaçamento basal da MMT após as modificações orgânicas para todas as metodologias testadas.

A presença das argilas no meio reacional não influenciou de maneira significativa a cinética das reações de polimerização nem a estabilidade das miniemulsões. Observou-se um valor maior de diâmetro médio de partículas para látices híbridos com argilas organicamente modificadas em relação à látex obtido sem adição de argila ou sintetizados em presença de argila sódica.

O tratamento orgânico da MMT com o sal de amônio quaternário CTAC foi de fundamental importância para que as lamelas de silicato possuíssem uma boa interação com a fase orgânica permitindo que os nanocompósitos fossem formados no decorrer da síntese polimérica. Análises de XRD indicaram o aumento do espaçamento basal da MMT após as polimerizações, indicando que ocorram polimerizações *in situ*.

Caracterizações por DMA, imagens de TEM e ensaios de barreira contra líquidos mostraram que a modificação orgânica da argila exerce grande influência na estrutura final do nanocompósito. Além disso, as variáveis envolvendo o processo de tratamento orgânico também alteram as propriedades do material final, podendo inclusive comprometer a sua obtenção.

A técnica de polimerização em miniemulsão se mostrou uma boa alternativa para síntese de látices híbridos utilizando-se MMT organicamente modificada, sendo o processo de homogeneização e a presença do agente hidrofóbico fatores que ajudaram a dispersar carga e a estabilizar as partículas.

Materiais com propriedades mecânicas superiores e com melhorias no efeito de barreira foram obtidos. Pode-se afirmar que nanocompósitos com estruturas intercaladas ou esfoliadas foram obtidos, não sendo possível identificar a morfologia das partículas. Nanocompósitos sintetizados na presença

de argilas modificadas apresentaram melhores propriedades. O método 1 foi o que produziu a argila orgânica que gerou os melhores resultados, apesar de os métodos 3 e 6 também apresentarem resultados interessantes.

6. INFLUÊNCIA DA GRANULOMETRIA E DA MODIFICAÇÃO ORGÂNICA DA ARGILA

6.1. Introdução

No capítulo anterior foi verificado que a metodologia de modificação orgânica da argila pode exercer significativa influência nas propriedades do material nanocompósito polimérico final. Dentre as argilas modificadas organicamente pelos 6 métodos avaliados no capítulo 5, a argila modificada pelo método 1 deu origem a um material que se destacou em todas as caracterizações realizadas, apresentando melhores propriedades em relação aos outros materiais nanocompósitos. Portanto, para a avaliação do efeito da granulometria e do tratamento orgânico, fixou-se o parâmetro de metodologia de modificação orgânica, sendo escolhido o método 1 para a produção de argilas organofílicas nas diferentes granulometrias.

As sínteses propostas para a avaliação do efeito da granulometria e do tratamento orgânico da argila nas propriedades dos materiais compósitos estão representadas no fluxograma da Figura 6.1. Argilas com cinco diferentes granulometrias foram utilizadas neste estudo: $<75\mu\text{m}$ (passável em malha 200 mesh); $<53\mu\text{m}$ (passável em malha 270 mesh); $<45\mu\text{m}$ (passável em malha 325 mesh); $<38\mu\text{m}$ (passável em malha 400 mesh) e $<0,1\mu\text{m}$ (argila coloidal). Para o estudo da influência da realização do tratamento orgânico, foram utilizadas argilas sódicas referentes a cada uma das cinco granulometrias a fim de comparar as propriedades dos materiais formados em presença de argilas sódicas e organicamente modificadas para cada granulometria.

Estes experimentos permitiram a comparação entre as diferentes granulometrias, tanto para as argilas orgânicas quanto para as sódicas. Além disso, os mesmos experimentos permitiram a comparação, individualmente para

cada granulometria, entre experimentos onde foram utilizadas argilas organicamente modificadas e argilas sódicas.

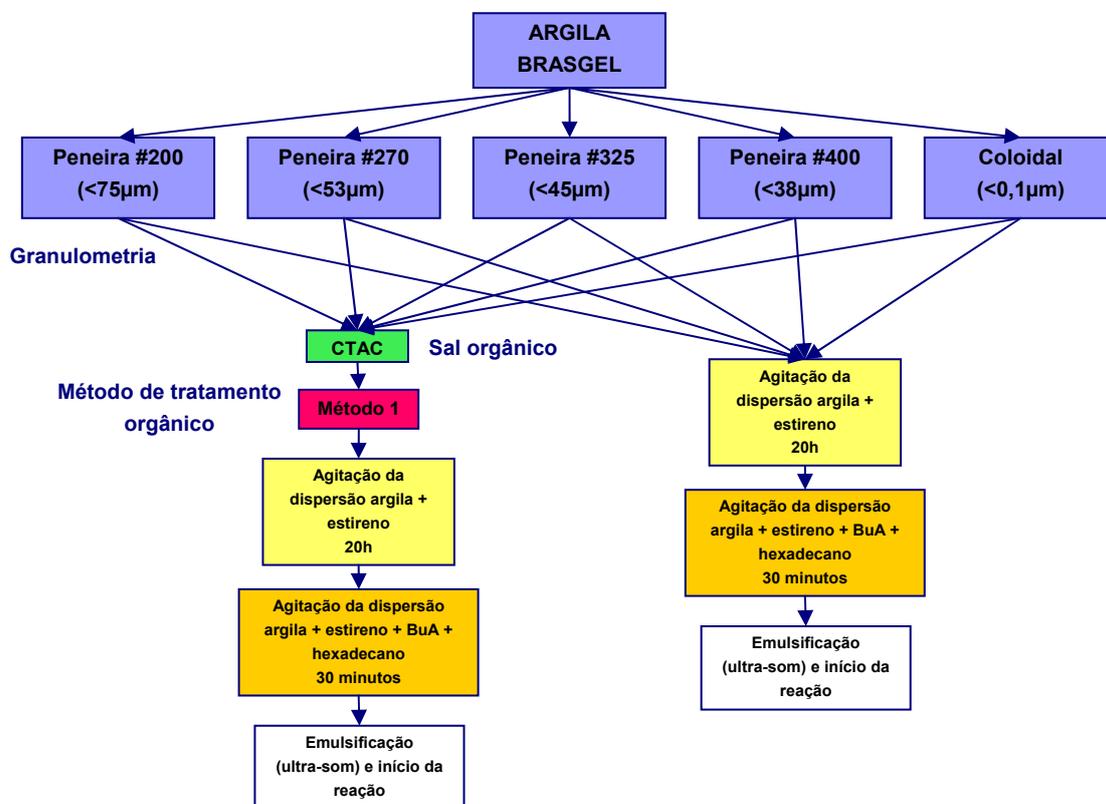


Figura 6.1. Fluxograma dos experimentos realizados para a avaliação do efeito da granulometria e do tratamento orgânico da argila BRASGEL PBS-50

A metodologia de preparação das argilas, incluindo a etapa de redução de tamanho e a sua modificação orgânica estão apresentadas no Apêndice A. Apenas a metodologia de obtenção da argila de tamanho coloidal será descrita neste capítulo pois a mesma não foi reportada no Apêndice A por se tratar de uma metodologia recentemente desenvolvida. A argila de tamanho coloidal foi obtida da seguinte forma: todas as etapas de redução de tamanho em moinhos de bolas foram empregadas desde a argila sódica bruta (conforme recebida da empresa BUN) até que fosse obtida uma argila passável em malha 400mesh. Essa argila foi então dispersa em água deionizada. Essa dispersão foi deixada em repouso até que o sistema pudesse ser decantado. Em seguida a argila que ainda permaneceu em suspensão foi classificada como argila coloidal. A argila seca foi obtida através da evaporação da água em temperatura ambiente.

6.2. Resultados e discussão

6.2.1 – Cinética das reações

As Figuras 6.2 e 6.3 apresentam a evolução da conversão em função do tempo de reação para os experimentos realizados em presença de argilas de diferentes granulometrias, nas formas sódica e orgânica respectivamente. As Figuras 6.4 e 6.5 apresentam a evolução do diâmetro de partícula em função da conversão para os experimentos realizados em presença de argilas de diferentes granulometrias nas formas sódica e orgânica respectivamente.

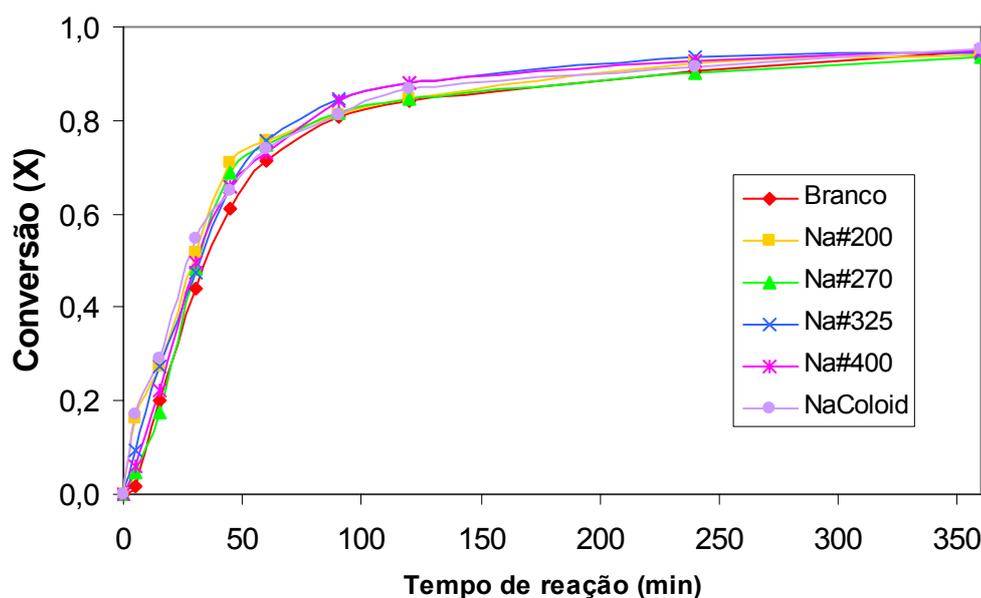


Figura 6.2. Evolução da conversão em função do tempo de reação para látices híbridos – efeito da granulometria da argila (Argilas sódicas)

Observando-se o perfil das curvas de conversão *versus* tempo verifica-se que parece não existir nenhuma influência significativa da granulometria da argila na cinética das reações de polimerização. São verificados pequenos desvios de perfil em relação ao experimento Branco em função das variações pouco significativas nos diâmetros de partículas conforme pode ser visualizado nas Figuras 6.4 e 6.5. É importante lembrar que estes desvios pouco significativos também poderiam ser atribuídos a erros experimentais conforme

foram discutidos no item 5.2.1, tais como a falta de inibidor no frasco de retirada de amostra, com as reações sendo interrompidas apenas após resfriamento em banho de gelo.

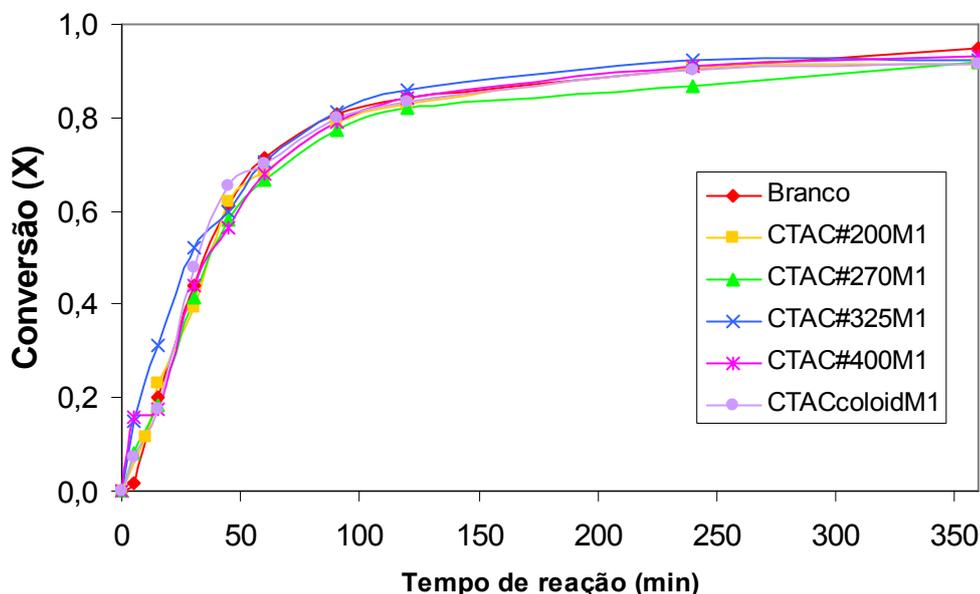


Figura 6.3. Evolução da conversão em função do tempo de reação para látices híbridos – efeito da granulometria da argila (Argilas organofílicas)

Entretanto, alguns experimentos empregando MMT modificada organicamente apresentaram cinéticas de conversão ligeiramente mais lenta quando comparadas com as curvas das argilas não modificadas, conforme pode ser visualizado nas Figuras 6.6-6.10. Este detalhe pode ainda ser confirmado pelos valores de conversão final apresentados nas Tabelas 6.1 e 6.2, onde valores superiores de conversão final são verificados para experimentos realizados em presença de argilas hidrofílicas. Esta pequena redução nas velocidades de reação pode estar associada com a diferença de tamanhos de partículas entre os látices. Para uma mesma granulometria, látices produzidos em presença de CTAC-MMT geraram gotas/partículas de tamanhos maiores como pode ser visualizado nas Figuras 6.11-6.15. De acordo com o princípio de polimerização em meio disperso, maiores tamanhos de partículas, o que implica em menor número de partículas, levam à redução da velocidade de polimerização (ODIAN, 2004). Este mesmo efeito foi observado por Chern e colaboradores (2006) no estudo da polimerização em emulsão do estireno, na presença de MMT. Os autores observaram que a Na-MMT aumentava a velocidade da polimerização. Este fenômeno foi atribuído à formação de um

maior número de micelas, que por sua vez, resultou num maior número de partículas, acelerando a reação de polimerização.

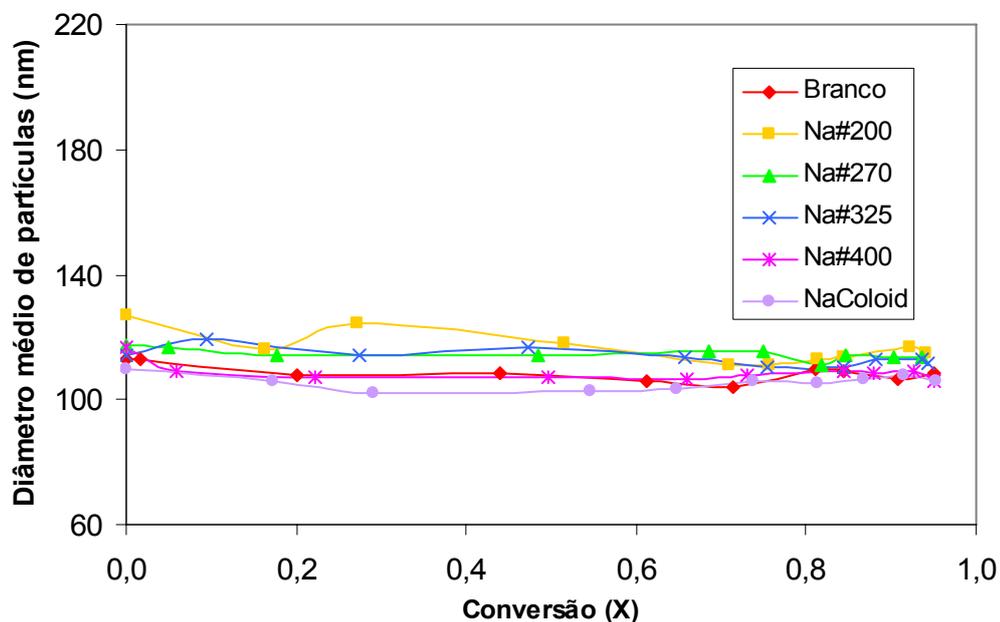


Figura 6.4. Evolução do diâmetro médio de gotas/partículas em função da conversão para latices híbridos – efeito da granulometria da argila (Argilas sódicas)

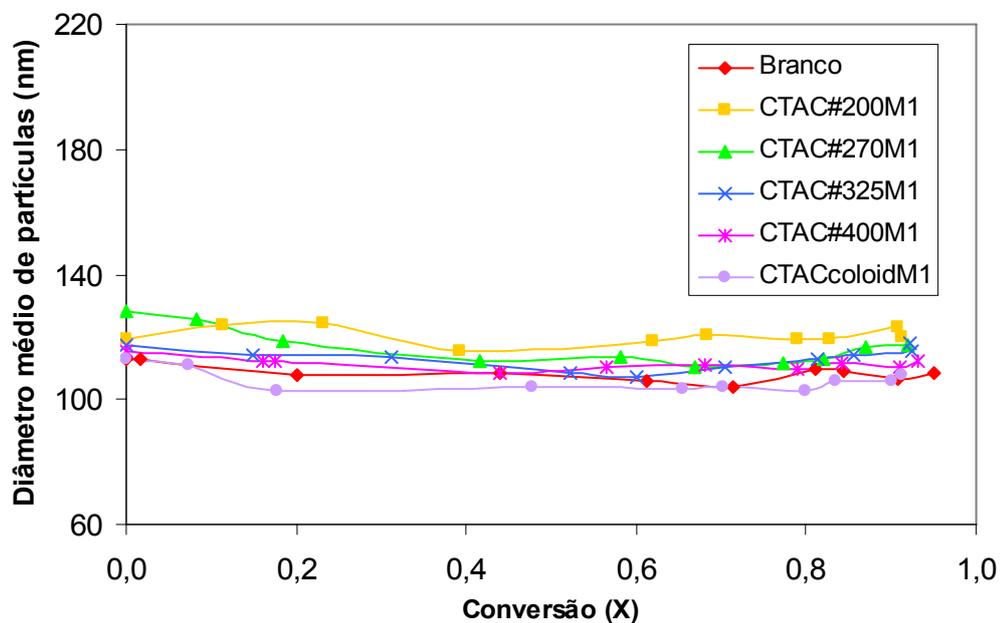


Figura 6.5. Evolução do diâmetro médio de gotas/partículas em função da conversão para latices híbridos – efeito da granulometria da argila (Argilas organofílicas)

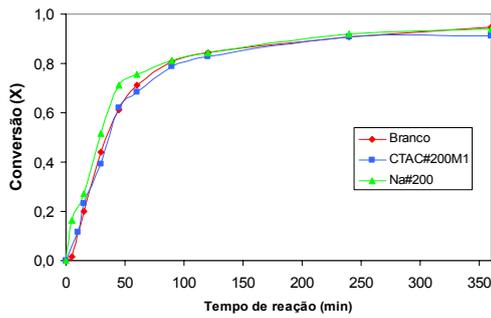


Figura 6.6. Evolução da conversão em função do tempo de reação para latices híbridos – efeito do tratamento orgânico (#200)

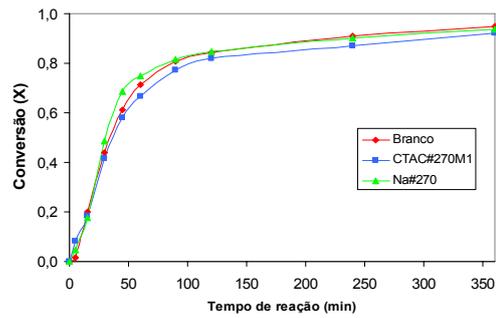


Figura 6.7. Evolução da conversão em função do tempo de reação para latices híbridos – efeito do tratamento orgânico (#270)

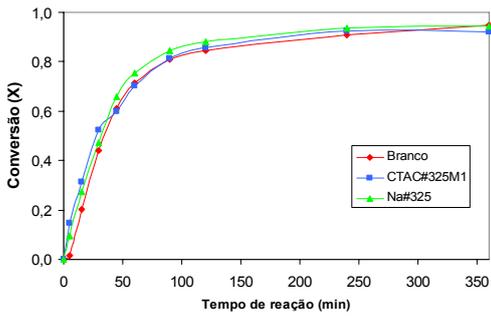


Figura 6.8. Evolução da conversão em função do tempo de reação para latices híbridos – efeito do tratamento orgânico (#325)

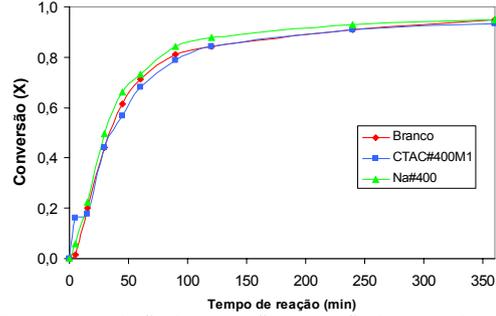


Figura 6.9. Evolução da conversão em função do tempo de reação para latices híbridos – efeito do tratamento orgânico (#400)

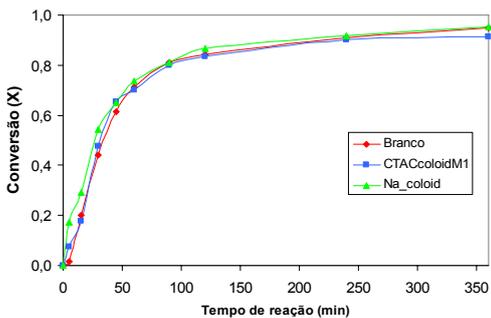


Figura 6.10. Evolução da conversão em função do tempo de reação para latices híbridos – efeito do tratamento orgânico (coloidal)

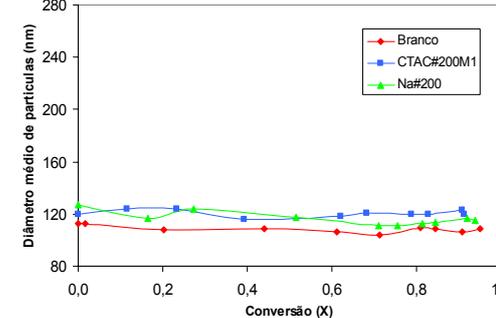


Figura 6.11. Evolução do diâmetro médio de gotas/partículas em função da conversão para latices híbridos – efeito do tratamento orgânico (#200)

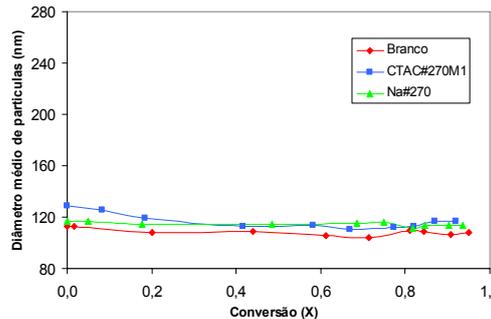


Figura 6.12. Evolução do diâmetro médio de gotas/partículas em função da conversão para latices híbridos – efeito do tratamento orgânico (#270)

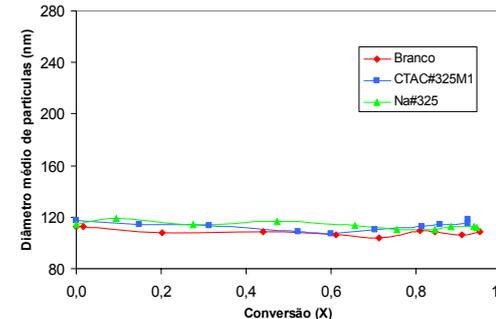


Figura 6.13. Evolução do diâmetro médio de gotas/partículas em função da conversão para latices híbridos – efeito do tratamento orgânico (#325)

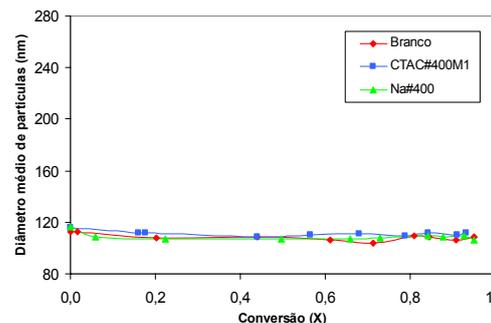


Figura 6.14. Evolução do diâmetro médio de gotas/partículas em função da conversão para latices híbridos – efeito do tratamento orgânico (#400)

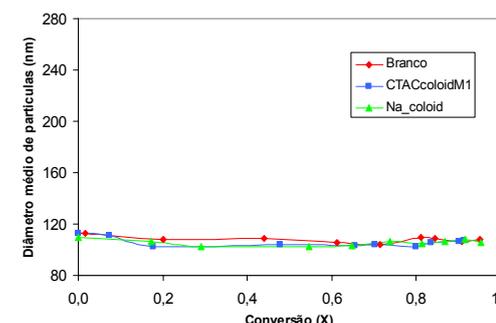


Figura 6.15. Evolução do diâmetro médio de gotas/partículas em função da conversão para latices híbridos – efeito do tratamento orgânico (coloidal)

Verifica-se que com a nova técnica de diluição empregada nas análises de espalhamento de luz, o problema com a determinação dos diâmetros das gotas no início das reações (tempo zero) foi minimizado. Foram obtidos perfis de curvas de diâmetro de gotas/partículas *versus* conversão característicos de polimerizações em miniemulsão.

O fato de se utilizar uma solução de água deionizada saturada com monômeros e surfatante reduz o efeito de diluição das miniemulsões no tempo zero e a baixas conversões, conforme foi discutido no item 5.2.1. Verifica-se, contudo eventuais oscilações de diâmetros de gotas/partículas, em conversões abaixo de 50% para alguns experimentos como é o caso dos experimentos Na#200, CTAC#200M1 e CTAC#270M1. Essas oscilações podem ainda estar relacionadas a algum efeito de diluição, o que demonstra a sensibilidade e o cuidado que deve ser tomado na etapa de diluição para determinação dos diâmetros de gotas/partículas a baixas conversões. Também deve ser enfatizada que a dificuldade na determinação dos diâmetros das gotas em reações de polimerização em miniemulsão é uma experiência dividida por todos que trabalham com esta técnica, conforme foi comentado no item 3.8.4 da revisão bibliográfica e existem diversas limitações quanto ao emprego da técnica de espalhamento de luz para esta finalidade. Porém, por se tratar de uma técnica de polimerização recente, os equipamentos mais adequados para se realizar essas medições ainda não se encontram amplamente disponíveis, tanto por questões econômicas, como é o caso do espalhamento de nêutrons a baixos ângulos (SANS), como por questões relacionadas ao desenvolvimento recente de técnicas e equipamentos que facilitem esta tarefa, como é o caso da técnica de *wet*STEM desenvolvida recentemente no INSA-Lyon na França. Como a miniemulsão vem sendo revelando uma técnica revolucionária de polimerização, com a cada ano, um crescente número de publicações e novas aplicações, acredita-se que as tecnologias associadas a miniemulsão também sejam amplamente desenvolvidas nos próximos anos, entre elas o desenvolvimento de técnicas precisas, práticas e acessíveis para a determinação de diâmetros de gotas.

Além disso, é possível verificar-se nas Figuras 6.4 e 6.5 que existe uma tendência do diâmetro de gota/partícula aumentar com o aumento da granulometria da argila. Esta tendência pode ser considerada como uma consequência da influência do tamanho das partículas de argila nas medidas de

espalhamento de luz. Conforme pode ser observado no Apêndice A, conforme a argila sofre redução de tamanho, o tamanho médio de partículas de argila obtido por espalhamento de luz também sofre um decréscimo, o que comprova que o tamanho da argila pode estar influenciando as medidas de tamanho de gotas/partículas durante a síntese de látices híbridos. Esta hipótese pode ser reforçada se verificarmos que em alguns casos o diâmetro de gotas/partículas determinado para os látices híbridos é maior que o experimento realizado sem a presença de argila, como ocorre nos experimentos realizados empregando-se argilas passáveis em malha 200, 270 e 325 mesh. Porém, em nenhum momento é verificado que a curva de conversão do experimento Branco apresenta maior velocidade de reação. Isso indica que os valores de diâmetro de gotas/partículas dos látices híbridos encontram-se deslocados para valores maiores em função da presença de partículas de argila presentes na miniemulsão, ou possivelmente devido à morfologia das partículas híbridas.

Com relação à influência do tratamento orgânico das argilas no valor de diâmetro de gota/partícula e na evolução do tamanho de gotas/partículas em função da conversão para látices híbridos empregando argilas de mesma granulometria, é verificada uma leve tendência dos látices híbridos sintetizados em presença de argilas orgânicas apresentarem diâmetros de partículas maiores, conforme discutido anteriormente. Essa diferença de tamanhos de gotas/partículas se deve ao fato de que ao se utilizar argila organofílica, o volume de fase orgânica presente na miniemulsão é aumentado. Para uma quantidade fixa de surfatante, um volume maior de fase orgânica acarreta num aumento de diâmetro de gota. Uma vez que o número de moléculas de surfatante é constante, a área interfacial entre a fase orgânica e aquosa susceptível de estabilização não deve variar. Portanto, se aumentarmos o volume de fase orgânica, devemos aumentar o tamanho das gotas para que a área de superfície de contato com a fase aquosa permaneça constante.

Apesar disso, percebe-se que a variação no tamanho de gotas/partículas é pouco significativo em algumas reações, como é o caso das coloidais, onde as curvas de evolução do diâmetro de gotas/partículas encontram-se praticamente sobrepostas, mas ainda assim percebe-se uma pequena variação na velocidade de polimerização entre os experimentos empregando argila sódica e argila organofílica. Outro caso que não está de acordo com o comportamento previsto

na literatura, é o que ocorre com as reações realizadas em presença de argilas passáveis em malha 325 mesh. Para esta granulometria, o experimento realizado em presença de argila sódica apresenta valores de diâmetro de gota/partícula maiores em relação ao experimento realizado em presença de argila organofílica. No entanto, verifica-se que a velocidade de reação do experimento realizado em presença de argila sódica é maior. É pouco provável que erros experimentais relacionados à conversão tenham sido repetidos de forma continuada para todos os experimentos, pois a velocidade de reação é verificada como sendo mais alta em todos os casos para os experimentos empregando argilas sem tratamento orgânico. Portanto, duas possibilidades podem ser discutidas: pode ter ocorrido desvios na medição do diâmetro de gota/partícula, o que parece ser mais provável, ou a argila sódica exerce algum tipo de influência de maneira a acelerar a velocidade de polimerização.

Neste caso, assim como observado por Chern et al. (2006), pode ser admitido que a argila Na-MMT leve a um aumento da velocidade de reação devido a uma contribuição por parte de suas partículas de silicato na estabilização das gotas/partículas de monômeros/polímeros, fazendo que seja elevado o número de partículas e conseqüentemente, que seja aumentada a velocidade de polimerização. Esta hipótese pode ser reforçada se for levado em consideração que as curvas de conversão dos látices híbridos em presença de argila na forma sódica apresentam velocidades superiores, inclusive a do copolímero puro (Figuras 6.6-6.10).

As Figuras 6.16 e 6.17 mostram a evolução do pH do meio reacional em função do tempo de reação para os experimentos realizados em presença de argilas de diferentes granulometrias nas formas sódica e orgânica respectivamente. Pode-se observar que os valores de pH dos látices sintetizados em presença de argilas foram maiores durante o tempo da reação quando comparado com valores de pH do experimento Branco. Conforme foi discutido no item 5.2.1, os silicatos lamelares podem estar atuando como tampões do meio reacional, em função de mudanças no caráter ácido-base dos grupos funcionais presentes nas arestas das placas de argila (THOMPSON, BUTTERWORTH, 1992; TOMBÁ CZ; SZEKERES, 2004).

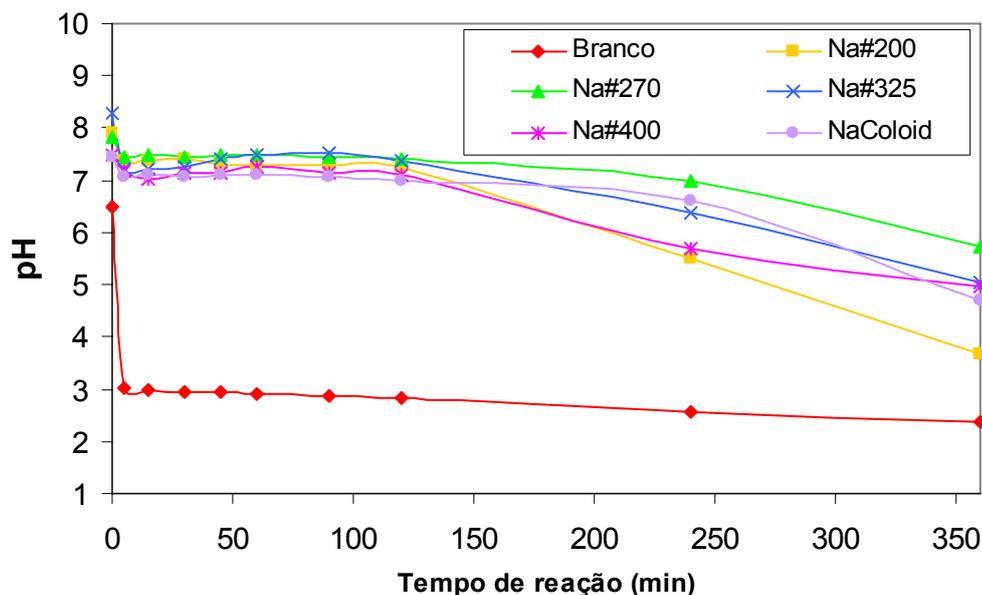


Figura 6.16. Evolução do pH do meio reacional em função do tempo de reação – efeito da granulometria da argila (Argilas sódicas)

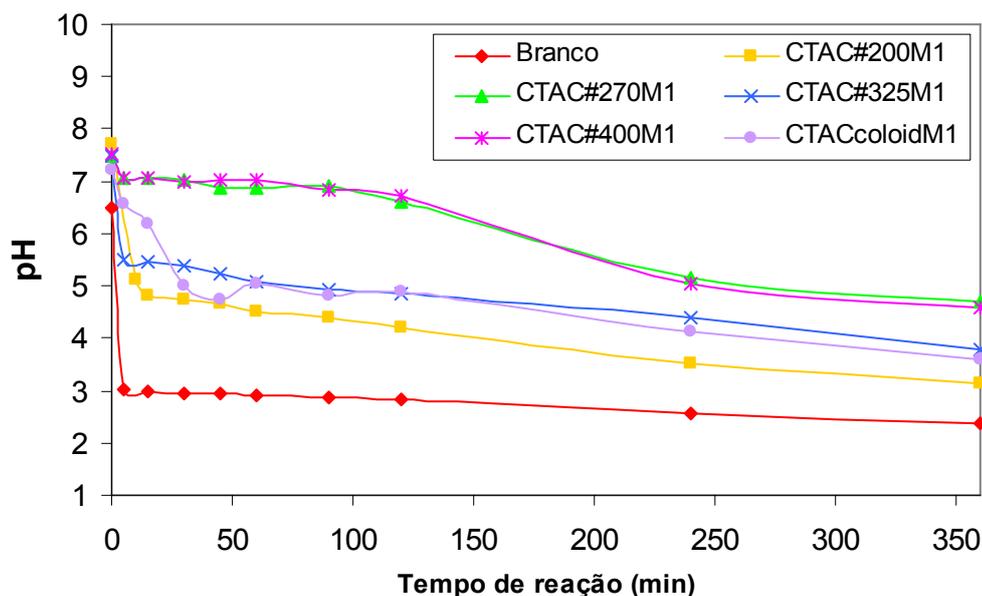


Figura 6.17. Evolução do pH do meio reacional em função do tempo de reação – efeito da granulometria da argila (Argilas organofílicas)

Conforme pode ser observado nas Figuras 6.16 e 6.17, as argilas sódicas demonstraram efeito tampão mais acentuado, quando comparadas com as argilas organicamente modificadas. Este fenômeno fica ainda mais evidenciado nas curvas de evolução do pH do meio reacional em função do tempo de reação

para os látices híbridos empregando argilas de mesma granulometria, nas formas sódica e modificadas, conforme apresentadas nas Figuras 6.18-6.22.

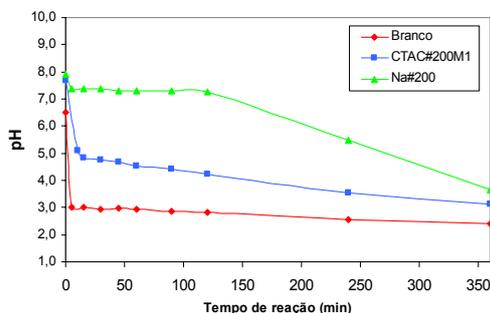


Figura 6.18. Evolução do pH do meio reacional em função do tempo de reação- efeito do tratamento orgânico (#200)

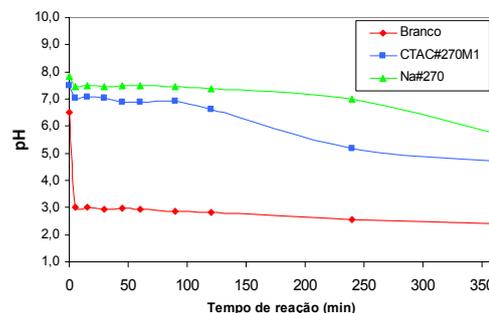


Figura 6.19. Evolução do pH do meio reacional em função do tempo de reação- efeito do tratamento orgânico (#270)

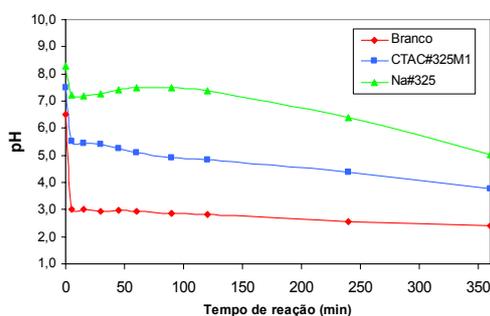


Figura 6.20. Evolução do pH do meio reacional em função do tempo de reação- efeito do tratamento orgânico (#325)

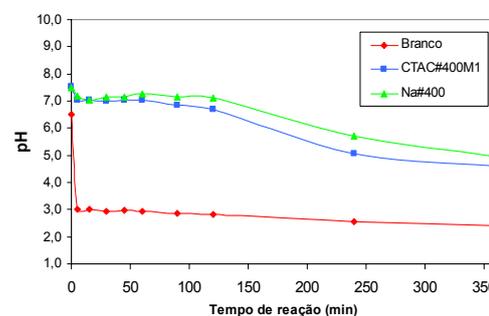


Figura 6.21. Evolução do pH do meio reacional em função do tempo de reação- efeito do tratamento orgânico (#400)

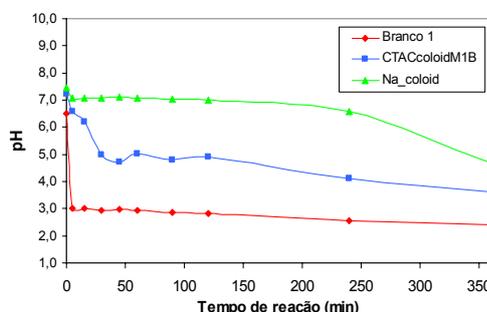


Figura 6.22. Evolução do pH do meio reacional em função do tempo de reação- efeito do tratamento orgânico (coloidal)

De acordo com a discussão apresentada no item 5.2.1, as argilas sódicas são provenientes de um tratamento com carbonato de sódio, etapa em que a argila natural policatiônica é transformada em argila sódica (monocatiônica). É possível que a argila sódica apresente algum resíduo de carbonato de sódio aderido na sua superfície, o que pode estar contribuindo para o efeito tampão da argila, uma vez que essa substância possui característica alcalina (ALKALIS, 2007).

Verifica-se que os látices híbridos sintetizados em presença de argilas orgânicas de diferentes granulometrias, apresentam dois grupos de perfis

distintos. Os experimentos CTAC#270M1 e CTAC#400M1 (Figura 6.17) apresentam um patamar superior nos primeiros 120 minutos de reação em relação a um segundo grupo de experimentos, composto pelos experimentos CTAC#200M1, CTAC#325M1 e CTACcolloidM1. Esta variação nas evoluções do pH observada para os experimentos realizados em presença de argilas organicamente modificadas pode ser fruto de parâmetros relacionados ao tratamento orgânico dessas argilas, como a forma de lavagem dessas argilas e a quantidade de água utilizada nesta etapa, podendo estar influenciando na quantidade de resíduos de carbonato de sódio presente nestas argilas.

Dessa maneira, nenhum efeito claro pôde ser verificado com relação a variação da granulometria da argila na evolução do pH do meio reacional. Apesar de ser esperado que o efeito tampão da argila sob o sistema tivesse sua capacidade aumentada com a redução do tamanho da argila, devido a geração de maior área de arestas de argilas disponíveis, o que estaria disponibilizando maiores superfícies de contato entre as hidroxilas estruturais e o meio aquoso.

6.2.2 – Propriedades dos látices híbridos

As Tabelas 6.1 e 6.2 apresentam as propriedades finais dos látices híbridos em presença de argilas sódicas e orgânicas, respectivamente, obtidos neste estudo. Os resultados estão apresentados em termos de diâmetro médio de partícula (DP), polidispersidade (Poli), pH, teor de coágulos (Coág.) e conversão (Conv.).

Cabe ressaltar que eventuais diferenças podem ser percebidas entre as propriedades dos látices híbridos provenientes dos diferentes estudos. Pode-se verificar que o diâmetro final dos látices híbridos e do látex sem argila (Branco) sofreram consideráveis alterações se forem comparados os resultados provenientes do estudo da influência dos métodos de modificação orgânica (Capítulo 5) com o estudo da influência da granulometria e da modificação orgânica (Capítulo 6). Acredita-se que este fato seja decorrente da troca da sonda de ultra-som, que foi feita devido ao desgaste da sonda que estava sendo utilizada. Apesar do equipamento de sonificação não ter sido alterado, sendo mantida a mesma potência, acredita-se que a troca da sonda possa ter

influenciado no diâmetro de partícula dos látices híbridos, por questões envolvendo a eficiência da homogeneização.

Tabela 6.1 – Propriedades dos látices híbridos – efeito da granulometria da argila (Argilas sódicas)

	Caracterização do látex*				
	DP (nm)	Poli	pH	Coág. (%)	Conv. (%)
Branco	108	0,067	2,4	0,05	94,9
Na#200	115	0,050	3,7	0,14	93,7
Na#270	113	0,103	5,7	0,05	94,0
Na#325	112	0,050	5,0	0,06	94,4
Na#400	106	0,059	5,0	0,07	95,0
NaColoid	106	0,045	4,7	0,07	95,2

*Dados obtidos após 6 horas de reação

Tabela 6.2 – Propriedades dos látices híbridos – efeito da granulometria da argila (Argilas organofílicas)

	Caracterização do látex*				
	DP (nm)	Poli	pH	Coág. (%)	Conv. (%)
Branco	108	0,067	2,4	0,05	94,9
CTAC#200M1	120	0,131	3,1	1,37	91,3
CTAC#270M1	117	0,230	4,7	0,08	92,0
CTAC#325M1	118	0,186	3,8	0,17	92,1
CTAC#400M1	112	0,150	4,6	0,05	93,2
CTACcoloidM1	108	0,256	3,6	0,16	91,3

*Dados obtidos após 6 horas de reação

Conforme foi discutido no item 6.2.1, é possível verificar que o diâmetro final das partículas parece ser dependente da granulometria da argila, sendo que diâmetros maiores são verificados para látices produzidos em presença de argilas de maior granulometria, como por exemplo, os resultados dos experimentos Na#200 e CTAC#200M1 que apresentaram DP final de 115 e 120 nm respectivamente e os resultados dos experimentos NaColoid e CTACcoloidM1 que apresentaram valores de DP finais de 106 e 108 nm respectivamente.

Verifica-se ainda que maiores valores de diâmetro de partículas são obtidos para as sínteses realizadas em presença de argilas orgânicas, exceto para a argila de granulometria coloidal, cujos diâmetros são idênticos. Conforme discutido anteriormente, este fenômeno pode estar relacionado com a incorporação da argila organofílica junto a fase orgânica, aumentando o volume das gotas de miniemulsão. No entanto, incorporação da argila organofílica adicionada ao meio reacional é um ponto interessante de reflexão, sendo possível o levantamento de hipóteses a esse respeito.

A Figura 6.23 apresenta uma ilustração esquemática das diversas possibilidades que podem ser especuladas para a formação de partículas híbridas polímero/MMT orgânicamente modificada. Por se tratar da técnica de polimerização em miniemulsão, é imperativo que imaginemos a formação de uma pré-partícula híbrida durante a etapa de miniemulsificação. Tecnicamente, esta etapa é a mais importante para a definição da morfologia das partículas, pois o sistema é submetido a uma grande fonte de energia de cisalhamento, quando temos a definição do tamanho das gotas e polidispersidade do sistema. Na etapa de homogeneização, a pré-emulsão, que possui enormes gotas de monômeros estabilizadas em água pelo surfatante, contém no seu interior, se não a totalidade, uma grande fração da massa de argila orgânica presente. Essas grandes gotas são submetidas a grande redução de tamanho. Eventualmente, pode ocorrer também uma esfoliação de parte da argila modificada organicamente que se encontra altamente inchada com monômeros, pois devido ao seu espaçamento basal elevado estar expandido, a grande força cisalhante do ultra-som pode separar essas placas de silicato umas das outras, uma vez que elas encontram-se unidas por fracas forças iônicas e interações do tipo *van der Waals* (SANTOS, 1992)

Portanto, ao tratar-se de argilas organofílicas finamente divididas, como é o caso das argilas malha 400 mesh e coloidal modificadas com CTAC, existe a possibilidade de após a etapa de sonificação uma fração de material inorgânico ser encapsulada no interior de gotas de monômeros, conforme pode ser visualizado em (a) na Figura 6.23.

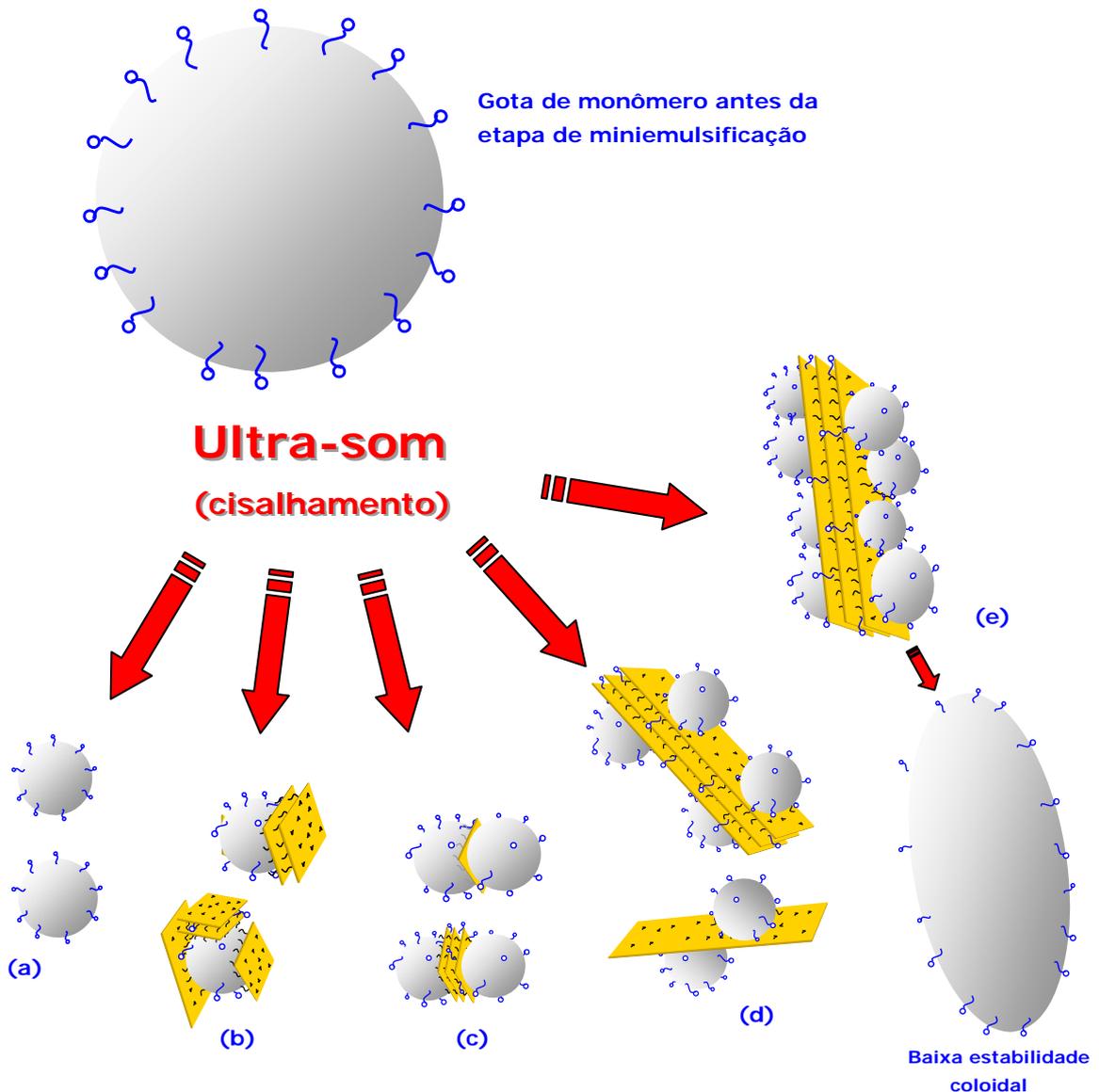


Figura 6.23. Ilustração esquemática das diversas possibilidades que podem ser especuladas para a formação de gotas/partículas híbridas polímero/CTAC-MMT durante a etapa de miniemulsificação e polimerização em miniemulsão: (a) encapsulação de pequenas partículas de argila, (b) atuação de partículas de argila na superfície de gotas/partículas, (c) morfologia *snowman* ou "boneco de neve", (d) placas de silicato dispersas com gotas de miniemulsão ou partículas poliméricas aderidas à sua superfície e (e) encapsulação de uma grande partícula de argila e provável perda da estabilidade coloidal.

Contudo, não são verificadas grandes alterações nos diâmetros de partículas para os experimentos em que essas argilas são empregadas. Isso pode se dar devido a uma possível atuação dessas argilas organofílicas na superfície das partículas, de forma a contribuir para a estabilização, similar a uma estabilização do tipo *Pickering*. Conforme foi sugerido acima, a grande força

de cisalhamento exercida pelo ultra-som que causa a redução do tamanho de gotas através do rompimento das mesmas. Com a redução dos tamanhos de gota, novas superfícies de interação entre a fase monomérica e a fase aquosa são formadas, o que demanda presença de moléculas de surfatante para a estabilização. Entretanto, é possível que durante o altíssimo desprendimento de energia realizado pelo ultra-som, as argilas orgânicas altamente inchadas de monômeros possam sofrer esfoliação antes mesmo da polimerização. Dessa forma, pode-se imaginar que uma placa de silicato lamelar que possui sua superfície modificada organicamente possa apresentar propriedades anfífilas, com a tendência a ficar localizada na interface água/óleo (sendo a fase óleo constituída de monômeros), ou muito próximo a ela dependendo do grau de troca iônica com o sal quaternário de amônio, contribuindo dessa forma com a estabilização daquela área, de acordo com o esquema representado em (b) na Figura 6.23. Uma morfologia semelhante foi verificada por Negrete-Herrera, Puteaux e Bourgeat-Lami (2006) na polimerização em emulsão do estireno com o acrilato de n-butila, na presença de laponita modificada com agentes silanos.

O mesmo fenômeno descrito acima pode levar a uma nova morfologia, conforme pode ser visualizado na Figura 6.23 (c). Com o decorrer da polimerização, pode haver a colisão entre uma partícula que possui uma placa de silicato na sua superfície, ou próximo a ela, com outra partícula que possui certa deficiência de estabilidade, podendo levar a uma coalescência parcial dessas duas partículas, encapsulando a lamela de silicato. Essa morfologia é muito semelhante àquela reportada por Voorn, Ming e van Herk (2006), para o sistema PMMA/laponita modificada com silanos reativos, obtidos via polimerização em emulsão, e denominada pelos autores como morfologia tipo "homem de neve" ou *snowman*.

Um terceiro fenômeno que pode ocorrer com relação à formação de partículas híbridas em presença de argilas modificadas organicamente refere-se a ilustração da Figura 6.23 (d). Neste caso admite-se que uma fração de partículas de argila pode apresentar tamanho mais elevado, como é o caso das argilas passáveis em malha 200, 270 e 325 mesh. Dessa maneira, durante a etapa de homogeneização, uma placa de argila é expulsa do interior de uma grande gota de monômero, devido a redução de tamanho que esta sofre, e encontra-se então dispersa na fase aquosa. Uma vez expulsa, essa placa de

silicato, que apresenta certa afinidade por regiões hidrofóbicas, pode se associar rapidamente com gotas reduzidas formadas devido ao cisalhamento, tornando-se placas dispersas com gotas de miniemulsão aderidas a sua superfície.

Existe ainda a possibilidade de algumas partículas de argilas extremamente grandes formarem grandes aglomerados de partículas aderidas na sua superfície e darem origem a uma grande gota capaz de encapsular essa partícula de argila conforme pode ser visualizado na Figura 6.23 em (e). Devido ao seu grande tamanho e peso, essa gota possuiria uma baixa estabilidade coloidal. Caso essa gota não apresente uma estabilidade mínima, poder-se-ia verificar a coagulação na parede do próprio recipiente onde ocorreu a homogeneização, não seguindo para o interior do reator. Caso apresente uma estabilidade que permita a polimerização, é possível que essa partícula se apresente na forma de coágulos ao final da polimerização ou que ela possa decantar e ficar depositada no fundo do reator, não sendo possível permanecer dispersa como as demais partículas menores.

Apesar de não possuímos imagens que permitam verificar a morfologia das partículas híbridas polímero/CTAC-MMT, imagens estas que poderiam ser realizadas por *cryo*-TEM ou *wet*STEM conforme discutido no item 5.2.2, estas possibilidades de morfologias são reforçadas pelos resultados de polidispersidade apresentados nas Tabelas 6.1 e 6.2. É possível verificar que os látices híbridos produzidos em presença de argilas orgânicas apresentam valores de polidispersidade sensivelmente maiores em relação aos látices produzidos em presença de argilas sódicas, o que significa que diferentes tamanhos são apresentados entre as partículas. Isso pode estar relacionado com a formação de partículas híbridas de morfologias diferentes, sendo possível que as morfologias descritas na figura 6.23 ocorram simultaneamente.

De fato, não era esperado que os látices sintetizados em presença de argilas sódicas demonstrassem tais morfologias por estas argilas serem hidrofílicas, e portanto localizarem-se na fase aquosa. É possível, no entanto que partículas de argila sódica atuem na superfície das partículas de látex e apresentem morfologias tipo *Pickering* [Figura 6.23 (b)] conforme foi reportado por Cauvin, Colver e Bon (2005) e apresentado no item 3.9.

Conforme pode ser observado nas Tabelas 6.1 e 6.2 o pH final dos látices sintetizados para este estudo são maiores em presença de argila quando

comparado com o experimento Branco. Além disso, as argilas sódicas apresentam maiores valores de pH quando comparados com as argilas organicamente modificadas. No entanto, não é possível, verificar um efeito tampão mais pronunciado com a redução da granulometria das argilas conforme era esperado, o que pode estar relacionado com problemas de reprodutibilidade no processo de lavagem/purificação das argilas.

A formação de coágulos foi mais acentuada nos experimentos em que ocorreu maior diminuição de pH. Por exemplo, o experimento CTAC#200M1 apresentou pH final de 3,1, o mais baixo observado entre os látices híbridos, e teor de coágulos de 1,37%. De forma similar podem ser citados os experimentos Na#200, CTAC#325M1 e CTACcoloidM1. A relação entre o pH e a formação de coágulos se dá pela formação de cargas positivas arestas das placas de argila (Figura 5.6), causando interações face-aresta entre as partículas de argila, podendo levar a uma desestabilização do látex (SANTOS, 1992).

As reações de síntese dos látices produzidos em presença de argila sódica não apresentaram grandes variações de conversão final em relação ao experimento Branco, sendo observados valores em torno de 94-95%. Porém, os experimentos realizados em presença de argilas orgânicas apresentaram redução no valor de conversão final, sendo verificados valores em torno de 92-93%. Isso está de acordo com os perfis de conversão *versus* tempo de reação observados no item 6.2.1, onde reações empregando argilas orgânicas apresentaram ligeira redução da velocidade de polimerização. Além disso, são verificados valores menores de conversão para os látices que apresentaram maiores teores de coágulos, como é o caso do experimento CTAC#200M1. Conforme foi discutido no item 5.2.2, a formação de coágulos não necessariamente significa que uma baixa conversão ocorreu de fato, mas a formação de coágulos faz com que o teor de sólidos em dispersão no látex sofra um decréscimo, mascarando a conversão total destes experimentos nas análises de gravimetria.

6.2.3 – Propriedades dos materiais compósitos

As Figuras 6.24 e 6.28 apresentam os difratogramas de raios-X das argilas sódicas e organicamente modificadas, respectivamente, nas diferentes granulometrias e as Figuras 6.27 e 6.29 apresentam os difratogramas dos

materiais híbridos obtidos após a polimerização em presença dessas argilas, respectivamente. Não foi possível realizar apenas uma análise do filme referente ao material híbrido obtido em presença de argila passável em malha 200 mesh devido a problemas de disponibilidade do equipamento. Tentou-se realizar a análise em outro equipamento, mas houve um excesso de ruídos a baixo ângulo e não seria possível interpretar o resultado, por isso optou-se por não apresentá-lo. Contudo, acredita-se que a falta de um resultado não deva comprometer esta discussão.

Conforme citado no item 5.2.3 do capítulo anterior, o pico correspondente ao plano (100) da argila montmorilonita encontra-se a aproximadamente 3° ($2\theta = 6^\circ$) (SANTOS, 1975). A partir dos ângulos referentes ao pico da MMT encontrados nas difrações de raios-X apresentados nas Figuras 6.24-6.27 é possível determinar os espaçamentos basais correspondentes às argilas e aos materiais obtidos após a polimerização aplicando-se a da Lei de Bragg (BECKER, SIMON, 2005).

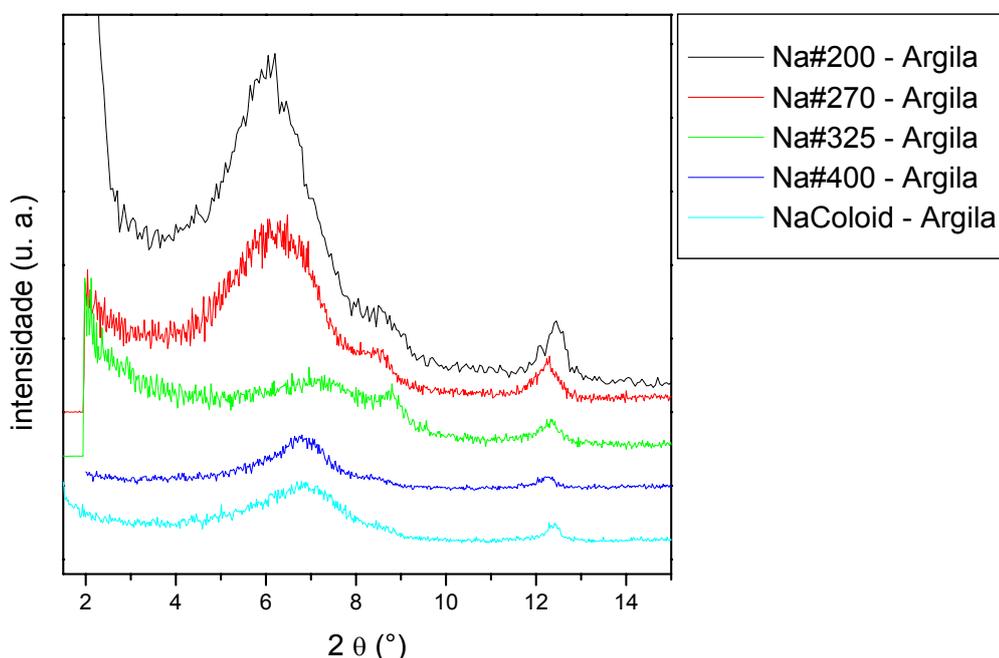


Figura 6.24. Curvas de difração de raios-X das argilas sódicas – efeito da granulometria da argila

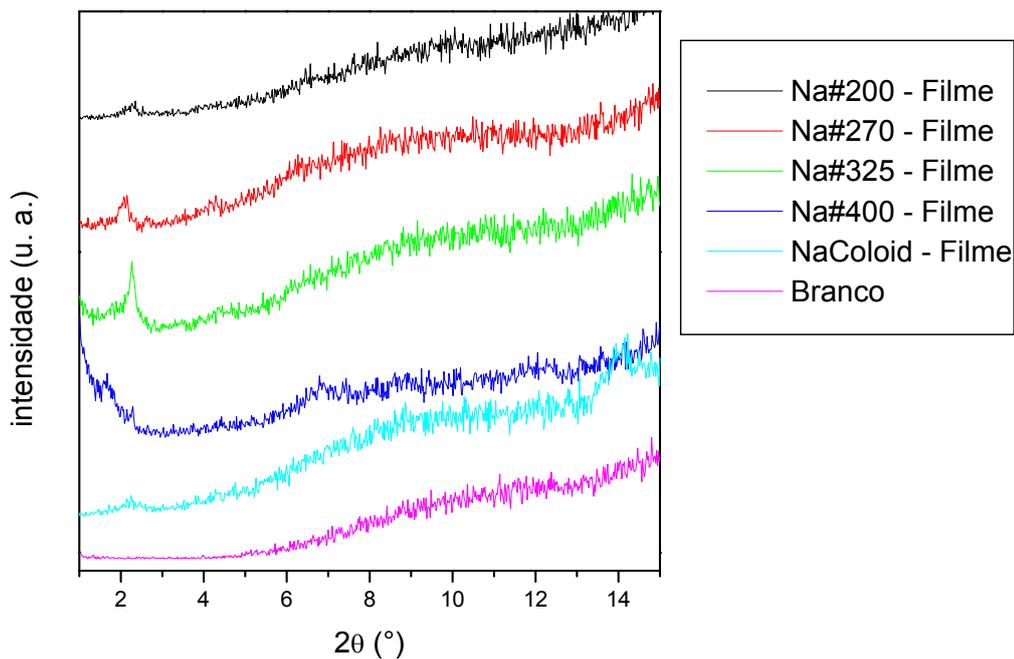


Figura 6.25. Curvas de difração de raios-X dos materiais híbridos obtidos após a polimerização – efeito da granulometria da argila (Argilas sódicas)

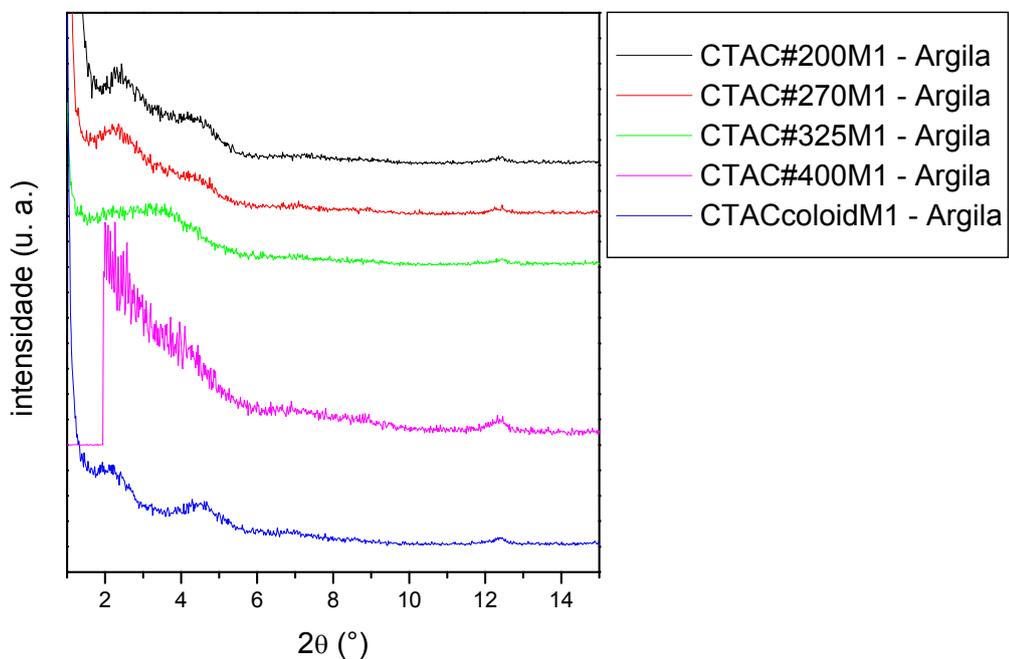


Figura 6.26. Curvas de difração de raios-X das argilas organicamente modificadas – efeito da granulometria da argila

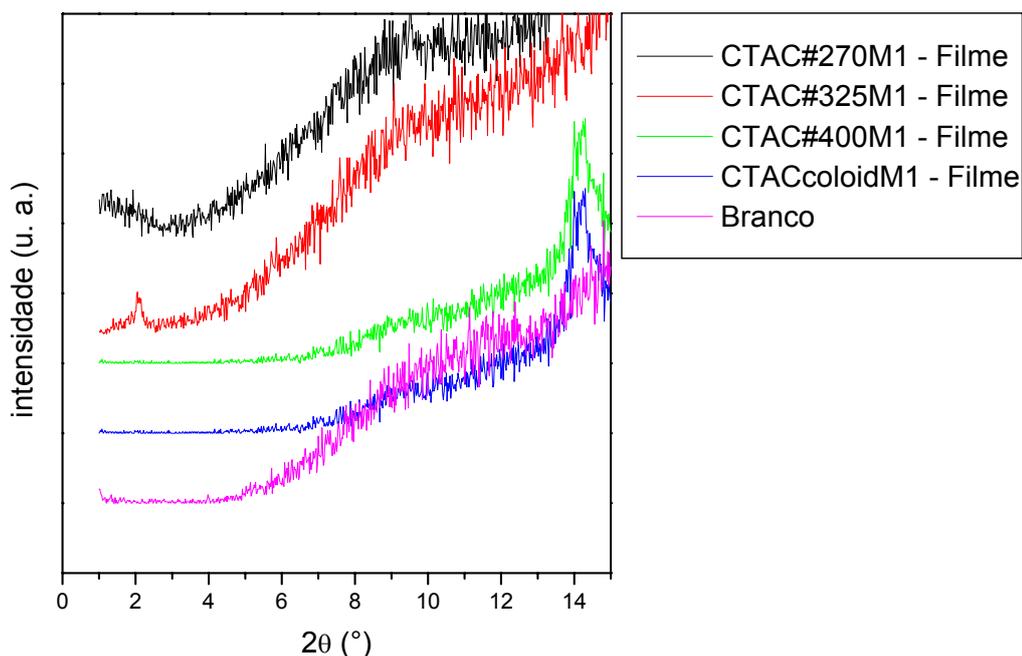


Figura 6.27. Curvas de difração de raios-X dos materiais híbridos obtidos após a polimerização – efeito da granulometria da argila (Argilas organofílicas)

Os valores de espaçamento basal encontram-se apresentados nas Tabelas 6.3 e 6.4 para as argilas em diferentes granulometrias e para os materiais híbridos obtidos após a polimerização, para argilas sódicas e argilas organofílicas respectivamente em termos de espaçamento basal das argilas tal qual (d -Na/argila sódica), das argilas modificadas (d -Org.) e das argilas após a polimerização (d -Final).

Tabela 6.3 – Espaçamento basal das argilas – efeito da granulometria da argila (Argilas sódicas)

	Espaçamento basal (Å)	
	d – Na	d - Filme
Na#200	14,2	38,7
Na#270	14,1	42,0
Na#325	12,0	38,7
Na#400	12,9	53,8
NaColoid	12,9	39,2

Tabela 6.4 – Espaçamento basal das argilas – efeito da granulometria da argila (Argilas organofílicas)

	Espaçamento basal (Å)		
	<i>d</i> - Na	<i>d</i> – Orgn.	<i>d</i> - Filme
CTAC#200M1		30,5	
CTAC#270M1	14,1	30,5	45,0
CTAC#325M1	12,0	27,8	42,8
CTAC#400M1	12,9	≥39,2	≥88
CTACcoloidM1	12,9	45,0	≥88

Verifica-se que picos nítidos são observáveis para a maioria das difrações apresentadas, permitindo uma determinação precisa do ângulo correspondentes, com exceção da curva correspondente a argila CTAC#400M1 que apresentou interferências a ângulos baixos, possivelmente mascarando o pico referente ao plano (100) da MMT. Contudo, é possível afirmar que para esta argila o ângulo é menor que $2\theta = 2,2^\circ$, o que significa portanto que um espaçamento igual ou superior a 39,2 Å foi obtido.

A partir dos dados apresentados na Tabela 6.3 verifica-se que as argilas sódicas apresentam aproximadamente o mesmo valor de espaçamento basal, isto é, em torno de 12 a 14 Å, independente da sua granulometria. Da mesma forma, após a polimerização, os materiais produzidos com a argilas sódicas parecem não apresentar grandes variações de espaçamento basal em relação a granulometria da argila. Com exceção do material produzido com argila Na#400 que apresentou um espaçamento basal de 53,8 Å, os demais materiais apresentam valores de espaçamento basal de aproximadamente 40 Å.

Com base nestes resultados, pode-se afirmar que as argilas sódicas deram origem a nanocompósitos com estrutura intercalada, sendo que para o material produzido em presença de argila passável em malha 400 mesh essa intercalação foi um pouco mais expressiva.

Com base nos valores apresentados na Tabela 6.4, verifica-se que a modificação orgânica das argilas provocou um aumento do espaçamento basal em todas as granulometrias. Além disso, é possível verificar que para as argilas passáveis em malhas 200, 270 e 325 mesh apresentaram valores aproximados, girando em torno de 28-30 Å, de forma que a granulometria da argila não parece

exercer nenhuma influência no resultado de espaçamento basal da argila após a modificação orgânica. Contudo, ao serem observados os valores de espaçamento basal das argilas passáveis em malha 400 mesh e coloidal, verifica-se que o esses resultados após a modificação orgânica apresentam valores maiores com a redução do tamanho das partículas de argila.

A mesma tendência é observada ao serem analisados os resultados de espaçamento basal para os materiais híbridos obtidos após a polimerização em presença das argilas organicamente modificadas. Os materiais híbridos produzidos em presença das argilas modificadas de granulometrias passáveis em malha 270 e 325 mesh, apresentam valores de espaçamentos basais em torno de 43-45 Å que permitem afirmar que esses materiais apresentam estruturas intercaladas e portanto, nanocompósitos foram obtidos. No entanto, os materiais produzidos com argilas passáveis em malha 400 mesh e coloidal apresentam espaçamentos basais consideravelmente mais altos, não sendo obtidos picos correspondentes ao plano (100) da MMT nas difrações WAXD. Devido as difrações de raios-X desses materiais quase não apresentarem ruídos, pôde-se verificar que até o ângulo de $2\theta = 1^\circ$ nenhum pico foi encontrado, sendo possível afirmar que essas argilas deram origem a materiais com espaçamentos basais iguais ou superiores a 88 Å, o que sugere que estes materiais apresentam um elevado grau de intercalação podendo até mesmo apresentar estrutura esfoliada. Esses resultados mostram que pode existir uma relação entre o espaçamento basal da argila organicamente modificada e o espaçamento basal do material após a polimerização, de forma que parece que quanto maior é o espaçamento basal da argila, maior será o espaçamento basal após a síntese.

A tendência da argila organicamente modificada apresentar maiores valores de espaçamento basal com a redução da granulometria pode estar relacionada com a redução das forças de atração entre as placas de silicato, ou seja, conforme se reduz o tamanho das partículas de argila, as forças de *van der Waals* e forças iônicas que mantêm as placas de silicato empilhadas, podem perder intensidade. Com o tratamento orgânico, as placas de silicato passam a possuir longas cadeias orgânicas presas às suas superfícies de forma que essas cadeias encontram-se confinadas nas galerias da argila. Com a redução da força de interação entre as placas de silicatos, as cadeias orgânicas do sais quaternários de amônio podem experimentar uma maior liberdade

conformacional. O aumento do espaçamento basal pode ser termodinamicamente favorecido pelo aumento da entropia das cadeias confinadas no interior das galerias. Esta contribuição é proporcional ao tamanho das cadeias orgânicas presentes no sal quaternário de amônio e limitada para espaçamentos basais até a altura correspondente ao tamanho das cadeias na sua forma totalmente estendidas (VAIA, GIANNELIS, 1997a).

Pode-se verificar que o tratamento orgânico das argilas de mesma granulometria resultou em maiores valores de espaçamento basal para os materiais híbridos formados após as respectivas polimerizações. Essa diferença parece aumentar com a diminuição da granulometria da argila, deixando claro que argilas organicamente modificadas apresentam maior tendência a produzir materiais nanocompósitos de estrutura esfoliada. Esses materiais são os que apresentam melhorias superiores nas propriedades (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000; SINHA RAY; OKAMOTO, 2003).

6.2.4 – Propriedades mecânicas dos filmes

As Figuras 6.28 e 6.29 apresentam resultados de análises dinâmico mecânicas (DMA) em termos de módulo de armazenamento (E') e Tangente delta ($\text{Tan } \delta$), respectivamente, em função da temperatura para os materiais híbridos contendo argilas sódicas nas diferentes granulometrias e para o copolímero puro. A Tabela 6.5 apresenta os valores de E' nas temperaturas de -40 e 80°C , assim como os valores de temperatura de Transição vítrea (T_g) para todos os materiais, obtidos através da determinação dos pontos de máximo das curvas de $\text{Tan } \delta$.

Da mesma forma, as Figuras 6.30 e 6.31 apresentam resultados de análises dinâmico-mecânicas (DMA) em termos de módulo de armazenamento (E') e Tangente delta ($\text{Tan } \delta$) em função da temperatura, respectivamente, para os materiais híbridos contendo argilas organicamente modificadas nas diferentes granulometrias e para o copolímero puro. A Tabela 6.6 apresenta os valores de E' nas temperaturas de -40 e 80°C , assim como os valores de temperatura de Transição vítrea (T_g) para todos os materiais, obtidos através da determinação dos pontos máximos dos picos de $\text{Tan } \delta$.

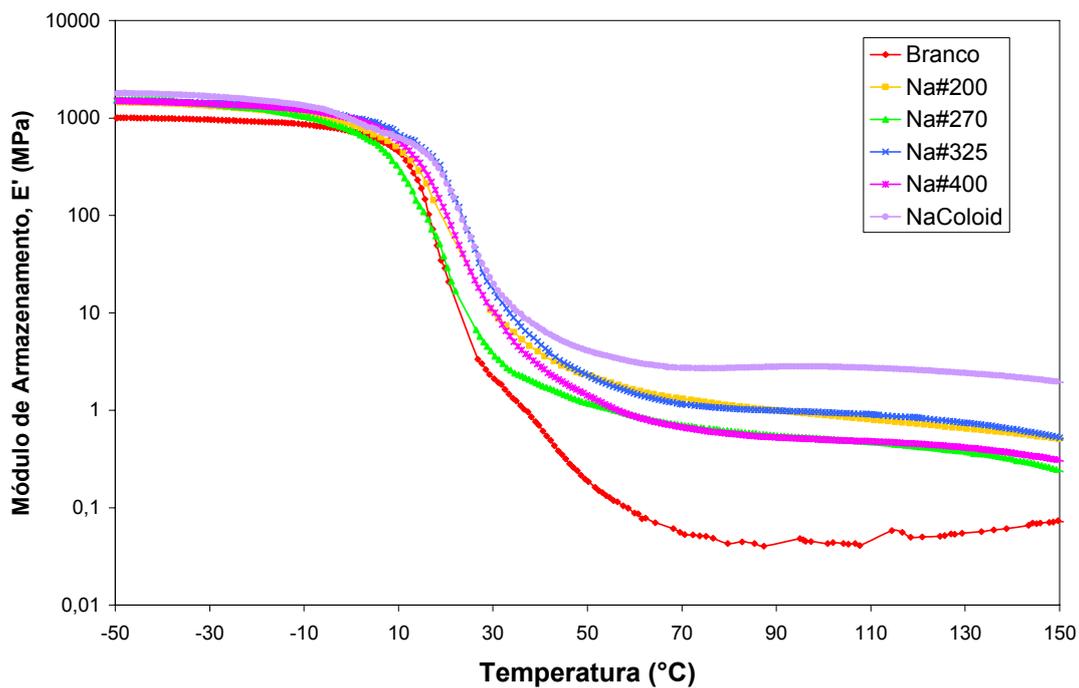


Figura 6.28. Módulo de Armazenamento dos materiais obtidos a partir de látices híbridos – efeito da granulometria da argila (Argilas sódicas)

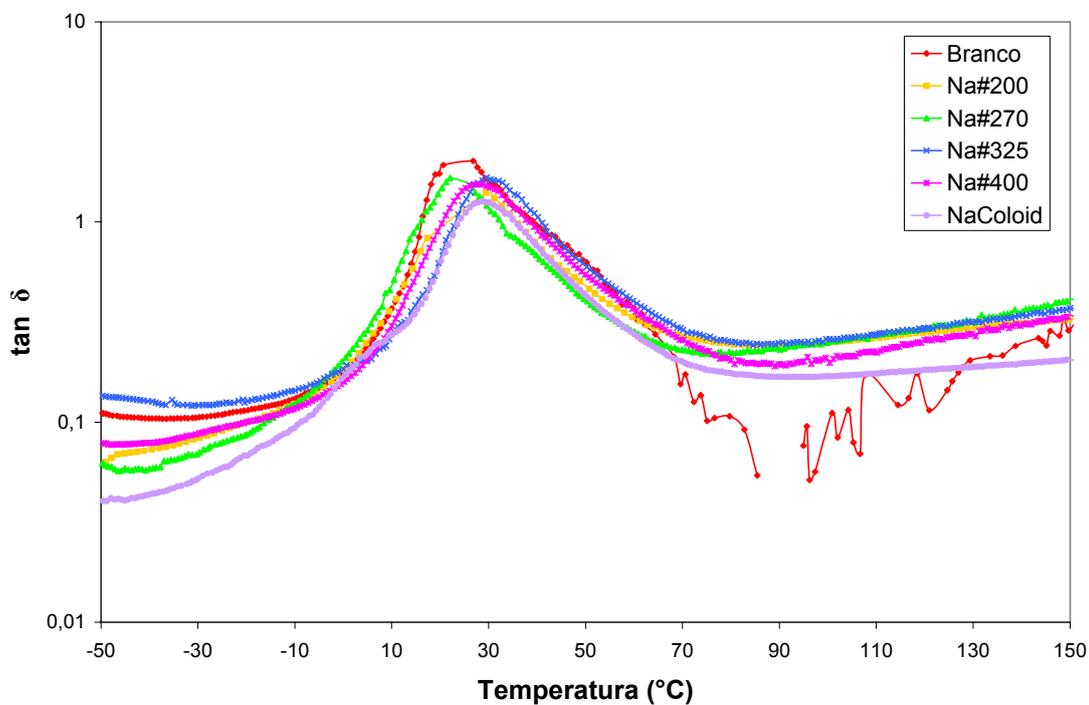


Figura 6.29. Tangente delta dos materiais obtidos a partir de látices híbridos – efeito da granulometria da argila (Argilas sódicas)

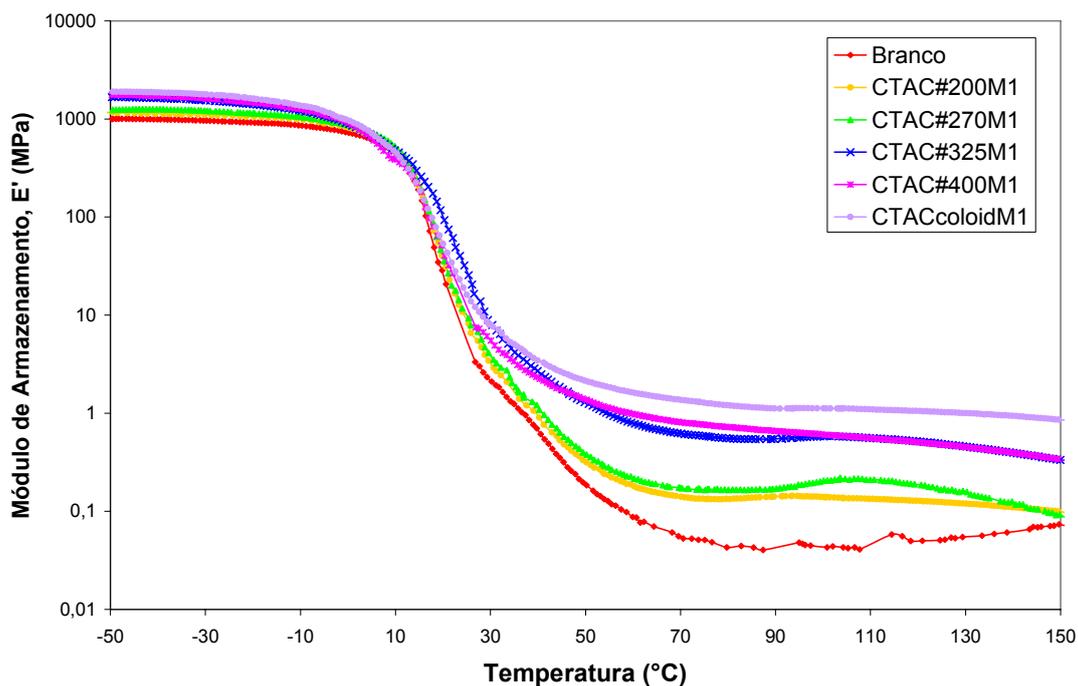


Figura 6.30. Módulo de Armazenamento dos materiais obtidos a partir de látices híbridos – efeito da granulometria da argila (Argilas organofílicas)

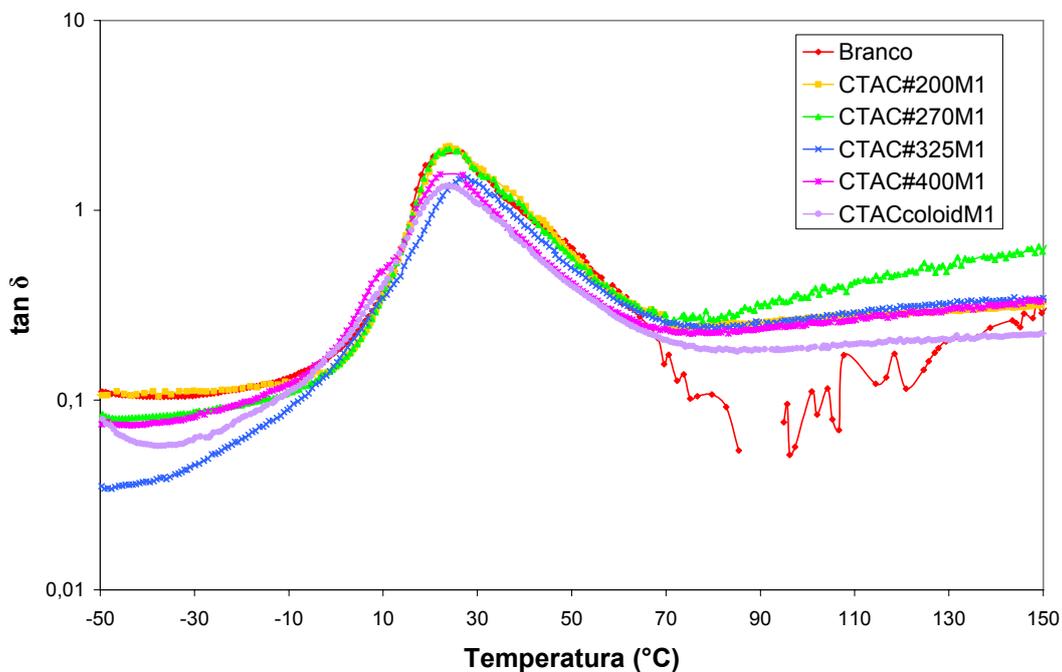


Figura 6.31. Tangente delta dos materiais obtidos a partir de látices híbridos – efeito da granulometria da argila (Argilas organofílicas)

Conforme foi comentado no capítulo 5 (item 5.2.1), apesar da reação de copolimerização dos monômeros estireno e acrilato de *n*-butila apresentar um pequeno desvio na sua composição química, chamado deriva de composição, este fenômeno é pouco expressivo para a razão de monômeros utilizada e não parece acarretar em problemas quanto a homogeneidade do material no que diz respeito as suas propriedades finais. Como pode ser observado nas Figuras de 6.28-6.31, somente uma transição principal é observada para um mesmo material, mostrando que de fato a aleatoriedade na composição da cadeia polimérica foi satisfatória e o material apresenta características de um material intermediário aos dois homopolímeros e não uma mistura entre eles.

Como pode ser observado nas Figuras 6.28 e 6.30 e nas Tabelas 6.5 e 6.6, a adição de material inorgânico resultou em um valor de E' superior ao do copolímero puro para todas as granulometrias, independente das argilas utilizadas serem sódicas ou organofílicas. A observação de módulos superiores a temperaturas abaixo da T_g , com a adição de 3% de argila de diferentes granulometrias, está de acordo com as determinações de espaçamento basal, obtidas através de análises de difração de raios-X dos materiais híbridos obtidos ao final dos experimentos, o que indicou a ocorrência de intercalação para todos os experimentos, e que portanto, de fato nanocompósitos foram obtidos em todos os casos. Verifica-se, contudo, um expressivo aumento de E' a temperaturas acima da T_g , indicando que os incrementos nos comportamentos dinâmico-mecânicos de nanocompósitos polímero/argila tendem a ser maiores acima da temperatura de transição vítrea, o que esta de acordo com a literatura (AJAYAN; SCHADLER; BRAUN, 2003; ALEXANDRE; DUBOIS, 2000). Este comportamento pode estar associado a um fenômeno de percolação, ou seja, a formação de uma rede tridimensional de placas de silicato e regiões poliméricas de maior cristalinidade no platô borrachoso, conforme já comentado no item 5.2.4 (LU; MAI, 2005; MASENELLI-VARLOT et al, 2007; PINNAVAIA; BEALL, 2000).

É possível verificar nos gráficos de Tangente δ *versus* temperatura apresentados nas Figuras 6.29 e 6.31 que algumas curvas apresentam falhas em alguns picos devido a ausência de dados nessas regiões. Para as curvas que não apresentam os picos de $\text{Tan } \delta$ bem definidos, foi adotada a média entre os pontos de maior intensidade observados antes e após a transição principal. Os

valores médios calculados através desse procedimento são apresentados nas Tabelas de dados de DMA com o sinal \sim (aproximado) a sua esquerda para alertar que são valores que não apresentam grande precisão.

De acordo com a Figura 6.28 e a Tabela 6.5, pode-se observar que a presença de argilas sódicas no material polimérico apresenta um incremento mínimo de 19% para o material Na#325 e um incremento máximo de 78% para o material NaColoid no módulo de armazenamento a temperatura de -40°C em relação ao copolímero puro. Após a transição α , observa-se que o incremento mínimo é da ordem de 0,13 MPa para o material Na#400 e o incremento máximo apresentado é da ordem de 2,7 MPa para o material NaColoid à temperatura de 80°C em relação ao copolímero puro. Além disso, não é verificada uma tendência de aumento do módulo com a redução da granulometria como poderia ser esperado, devido ao aumento da área de interface entre o material orgânico e inorgânico que poderia potencializar os efeitos de reforço dos materiais nanocompósitos (JORDAN et al. 2005; MARK, 1996; REYNAUD; GAUTHIER; PEREZ, 1999). No entanto, destaca-se que a argila de granulometria coloidal apresenta os melhores resultados de reforço de forma muito significativa em relação aos outros materiais híbridos obtidos em presença de argilas sódicas, o que pode confirmar que, apesar dos demais materiais não apresentarem uma tendência clara de aumento do reforço em relação a diminuição da granulometria, este fato pode estar realmente ocorrendo. A não uniformidade dos resultados de DMA observados para os materiais híbridos sintetizados em presença de argilas sódicas em diferentes granulometrias pode estar relacionada com possíveis regiões de micro-heterogeneidade presentes nesses materiais, ocasionadas por uma possível falta de compatibilidade entre os materiais orgânico (polímero) e a argila não modificada organicamente. O fato da argila não apresentar modificação orgânica pode estar potencializando a tendência de que existe entre cargas inorgânicas muito finamente divididas a possibilidade de se aglomerarem tornando extremamente difícil sua dispersão (AJAYAN; SCHADLER; BRAUN, 2003, HERRERA, 2005).

Os incrementos provocados pela argila coloidal sódica com relação aos materiais híbridos parecem mostrar também que a argila nesta granulometria pode, além de aumentar a área de interface entre a carga e a matriz de forma significativa, apresentar também uma estrutura mais intercalada. Essas

considerações levantam a possibilidade de esfoliação da argila. Porém, esta hipótese não está de acordo com os resultados de difração de raios-X, que apresentou espaçamento basal com valor de 39,2 Å. Esse valor está muito próximo daqueles apresentados pelas outras granulometrias de argila sódica conforme pode ser verificado na Tabela 6.3. Dessa forma, esse é um resultado que leva a crer que a estrutura obtida teria sido a de lamelas de argila ainda na forma empilhada e intercaladas com polímero nas regiões interlamelares.

Tabela 6.5 - Dados de DMA dos materiais obtidos a partir de látices híbridos – efeito da granulometria da argila (Argilas sódicas)

	E' a -40°C (MPa)	E' a 80°C (MPa)	Tg (°C) ^a
Branco	988	0,043	~23,0
Na#200	1407	1,113	~23,4
Na#270	1554	0,614	~24,2
Na#325	1177	1,041	29,5
Na#400	1460	0,575	27,8
NaColoid	1754	2,716	28,6

^a Determinado através dos máximos das curvas de $\text{Tan } \delta$

~ Valores médios calculados utilizando-se os pontos de maior intensidade das curvas que apresentam deficiência de dados de análise para a região estudada

Como pode ser observado na Figura 6.29 e na Tabela 6.5, a adição de argila sódica parece afetar no valor de $\text{Tan } \delta$, que está intimamente relacionado à T_g do material. Verifica-se que todos os materiais híbridos obtidos após as polymerizações em presença de argilas sódicas tiveram seu valor de transição vítrea deslocado para temperaturas superiores. No que diz respeito aos valores de T_g dos materiais híbridos, as argilas sódicas deram origem a materiais que apresentam deslocamentos do pico de $\text{Tan } \delta$ mais significativos a partir da redução do tamanho das argilas. Os valores apresentados na Tabela 6.5 exibem incrementos pouco significativos, 0,4 e 1,2 °C respectivamente, para as argilas passáveis em malha 200 e 270 mesh. No entanto, ao se reduzir o tamanho da argila esses valores foram superiores, chegando a apresentar incrementos de aproximadamente 6,5°C em relação ao copolímero puro para o material sintetizado em presença de argila sódica passável em malha 325 mesh. Os materiais sintetizados em presença de argila coloidal e passável em malha 400

mesh sódicas também apresentaram incremento expressivo na T_g , sendo deslocado o pico da transição desses materiais em aproximadamente 5,6 e 4,8°C em relação ao copolímero puro, respectivamente.

Tabela 6.6 - Dados de DMA dos materiais obtidos a partir de látices híbridos – efeito da granulometria da argila (Argilas organofílicas)

	E' a -40°C (MPa)	E' a 80°C (MPa)	T _g (°C) ^a
Branco	988	0,043	~23,0
CTAC#200M1	1127	0,133	24,0
CTAC#270M1	1253	0,165	24,0
CTAC#325M1	1633	0,552	27,9
CTAC#400M1	1722	0,721	~24,5
CTACcolloidM1	1815	1,196	23,3

^a Determinado através dos máximos das curvas de $\tan \delta$

~ Valores médios calculados utilizando-se os pontos de maior intensidade das curvas que apresentam deficiência de dados de análise para a região estudada

De acordo com a Figura 6.30 e a Tabela 6.6, pode-se observar que a presença de argilas organofílicas no material polimérico apresenta um aumento das propriedades dinâmico-mecânicas do material de forma gradativa conforme a argila tem a sua granulometria reduzida. Na temperatura de -40°C, a argila organicamente modificada passável em malha 200 mesh apresentou um incremento de 14% e a argila organicamente modificada de tamanho coloidal apresentou incremento de 83% no módulo de armazenamento em relação ao copolímero puro. Da mesma forma, após a T_g , a argila organofílica de granulometria passável em malha 200 mesh apresentou menor efeito de reforço no material, promovendo um incremento da ordem de 0,09 MPa a 80°C em relação ao material puro, e a menor granulometria, a argila organicamente modificada de granulometria coloidal, apresentou o maior efeito de reforço, da ordem de 1,2 MPa à mesma temperatura (80°C) em relação ao copolímero sem argila. As demais granulometrias apresentaram efeitos intermediários a estes valores de módulo, sendo maior o incremento conforme a argila teve o seu tamanho reduzido.

Esses resultados vêm confirmar as expectativas de que a área interfacial entre a matriz e a carga está diretamente relacionada com o os significativos

ganhos nas propriedades de materiais compósitos, podendo influenciar de forma significativa as propriedades de materiais híbridos, inclusive a dimensões nanométricas. Porém acredita-se que estes resultados não sejam dependentes somente do aumento da interface de contato entre a carga e a matriz devido à redução da granulometria, mas sim ao favorecimento de uma maior intensidade de intercalação/esfoliação de argilas com partículas menores provocado pela redução de seu tamanho. Dessa forma, não somente a área de interface polímero/argila é aumentada, mas também a dispersão do silicato na matriz e consequentemente a redução do grau de liberdade de segmentos de cadeia do copolímero de forma a otimizar as propriedades desses materiais.

Portanto, ao verificar a regularidade dos resultados apresentados pelos materiais sintetizados em presença de argilas organicamente modificadas, acredita-se que um grau muito maior de dispersão da carga mineral na matriz tenha sido obtido em função da modificação orgânica na superfície do silicato, além de maiores níveis de intercalação polimérica no interior das galerias dos silicatos lamelares, podendo inclusive ter sido obtidos materiais de estrutura esfoliada. Esta suposição está de acordo com os resultados de espaçamento basal observados nas Tabelas 6.3 e 6.4, onde valores maiores são verificados para os materiais obtidos após as sínteses onde foram empregadas as argilas organicamente modificadas, sendo considerada a possibilidade de esfoliação dos materiais sintetizados em presença de argilas organofílicas de granulometria passável em malha 400 mesh e coloidal.

Da mesma forma como para as argilas sódicas, as argilas organofílicas deram origem a materiais que apresentaram o deslocamento da transição α para temperaturas superiores, porém os incrementos foram inferiores se comparados com os materiais produzidos em presença de argilas sódicas. Os incrementos observados em termos de temperatura de transição vítrea para os materiais nanocompósitos produzidos em presença de argilas organofílicas variam de 0,3 a 1°C em relação ao copolímero sem argila, com exceção do material referente ao experimento CTAC#325M1, cujo incremento apresentado foi de aproximadamente 5°C. Não se sabe ao certo o motivo pelo qual este experimento apresentou esta diferença em relação aos demais materiais híbridos polímero/argila organofílica, porém podem ter ocorrido problemas de homogeneidade da amostra e consequentemente, ao se realizar o ensaio de

DMA, a região analisada apresentou concentrações de silicato ligeiramente maiores que a teórica para estes materiais.

As Figuras 6.32-6.41 apresentam os resultados de análises dinâmico-mecânicas (DMA) em termos de módulo de armazenamento (E') e Tangente delta ($\text{Tan } \delta$) em função da temperatura para os materiais obtidos a partir dos látices híbridos em presença de argilas de mesma granulometria. Esses ensaios foram realizados para que fosse analisado o efeito do tratamento orgânico das argilas nas propriedades desses materiais. É possível verificar que, para cada granulometria específica, as argilas sódicas apresentam valores de módulo de armazenamento superiores aos materiais produzidos em presença de argilas organofílicas, com exceção das argilas de granulometria passável em malha 400 mesh, cujos módulos são idênticos conforme pode ser visualizado na Figura 6.38. Observa-se também que, para maiores granulometrias de argila (#200 e #270), os picos de $\text{Tan } \delta$ dos materiais híbridos produzidos com argilas sódicas apresentam-se em temperaturas próximas as dos materiais híbridos produzidos com argilas organofílicas. No entanto, conforme a granulometria das argilas é reduzida, os materiais produzidos com argilas sódicas apresentam deslocamento dos picos de $\text{Tan } \delta$ para temperaturas mais altas que os materiais produzidos com argilas organofílicas. Observando-se os dados das Tabelas 6.5 e 6.6, é possível verificar essa diferença entre as temperaturas dos picos de $\text{Tan } \delta$ em termos numéricos para os materiais híbridos produzidos em presença de argilas sódicas e argilas organofílicas nas diferentes granulometrias. A maior diferença observada entre as temperaturas de transição vítrea entre os materiais, com relação ao efeito do tratamento orgânico da argila, foi observada para aqueles produzidos com argilas de tamanho coloidal, sendo observada uma T_g de 23,3°C para o material com a argila organofílica e uma T_g de 28,6°C para o material com argila sódica.

Portanto, com base nestes resultados, as argilas sem tratamento orgânico parecem produzir materiais que apresentam maiores módulos e maiores deslocamentos da T_g do material para temperaturas mais elevadas. Desta forma, confirma-se o duplo papel que a argila organicamente modificada exerce no sistema, da mesma forma como observado por Xie et al. (2003), podendo esta por um lado, atuar como agente de reforço aumentando o módulo e a T_g , e por outro, atuando como agente plastificante, reduzindo o módulo e abaixando a T_g .

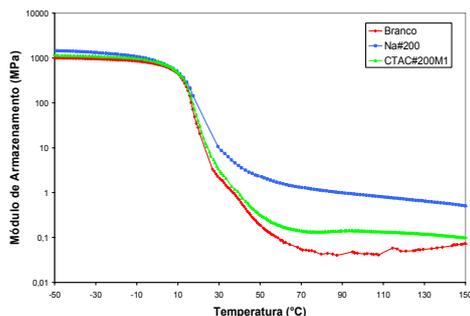


Figura 6.32. Módulo de Armazenamento dos materiais obtidos a partir de látices híbridos – efeito do tratamento orgânico (#200)

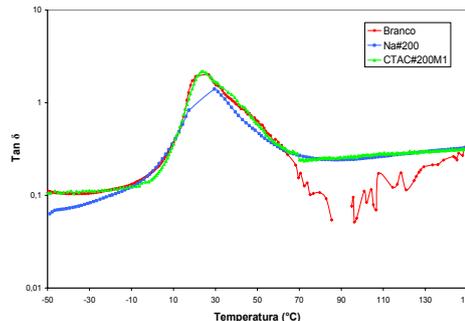


Figura 6.33. Tangente delta dos materiais obtidos a partir dos látices híbridos – efeito do tratamento orgânico (#200)

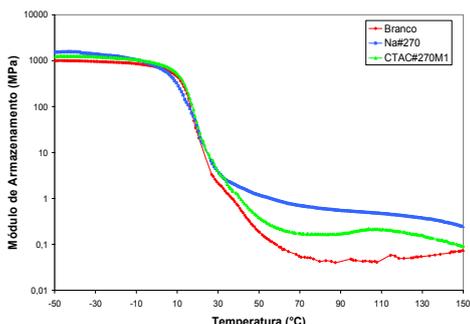


Figura 6.34. Módulo de Armazenamento dos materiais obtidos a partir de látices híbridos – efeito do tratamento orgânico (#270)

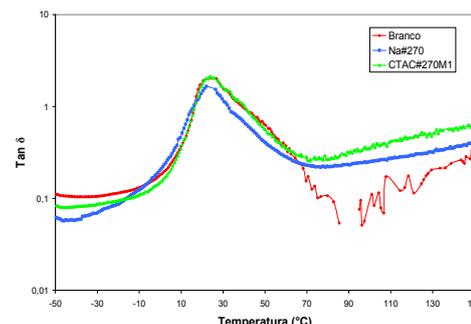


Figura 6.35. Tangente delta dos materiais obtidos a partir dos látices híbridos – efeito do tratamento orgânico (#270)

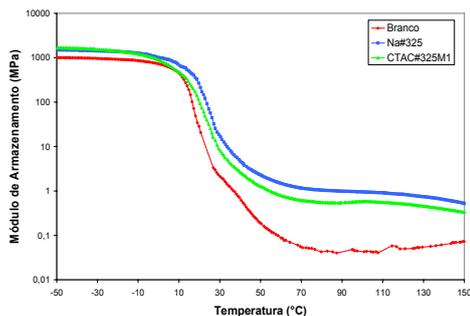


Figura 6.36. Módulo de Armazenamento dos materiais obtidos a partir de látices híbridos – efeito do tratamento orgânico (#325)

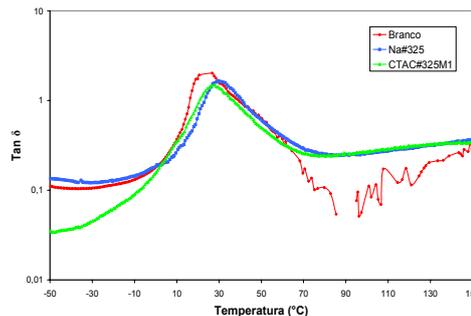


Figura 6.37. Tangente delta dos materiais obtidos a partir dos látices híbridos – efeito do tratamento orgânico (#325)

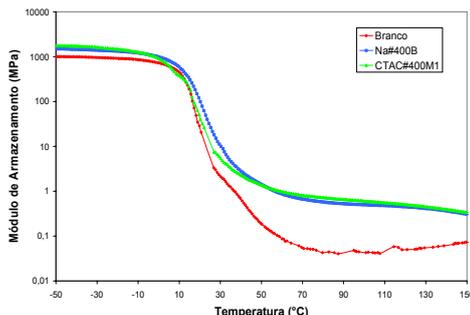


Figura 6.38. Módulo de Armazenamento dos materiais obtidos a partir de látices híbridos – efeito do tratamento orgânico (#400)

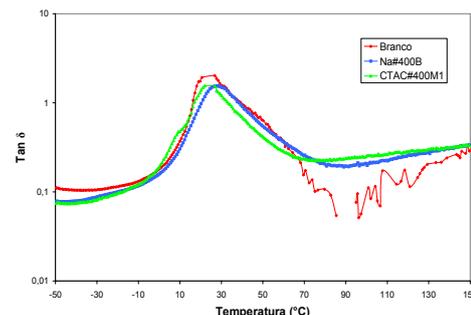


Figura 6.39. Tangente delta dos materiais obtidos a partir dos látices híbridos – efeito do tratamento orgânico (#400)

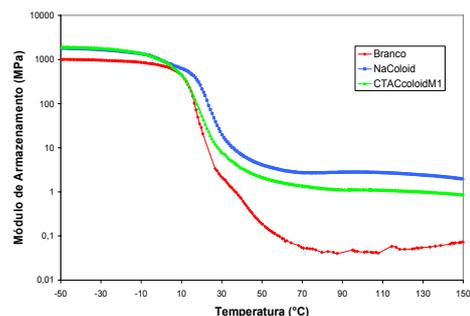


Figura 6.40. Módulo de Armazenamento dos materiais obtidos a partir de látices híbridos – efeito do tratamento orgânico (coloidal)

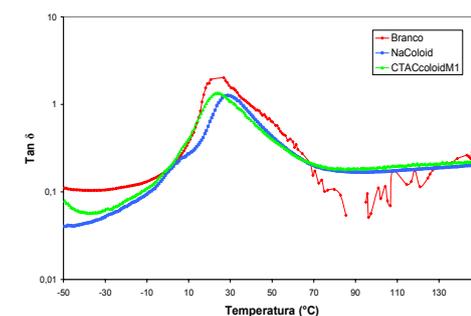


Figura 6.41. Tangente delta dos materiais obtidos a partir dos látices híbridos – efeito do tratamento orgânico (coloidal)

O efeito plastificante pode ser ainda explorado pelo ponto de vista de interações entre polímero/argila. Shi, Lan e Pinnavaia (1996) determinaram os tipos de interações matriz/carga responsáveis por mudanças nos módulos, conforme pode ser visualizado na Figura 6.42.

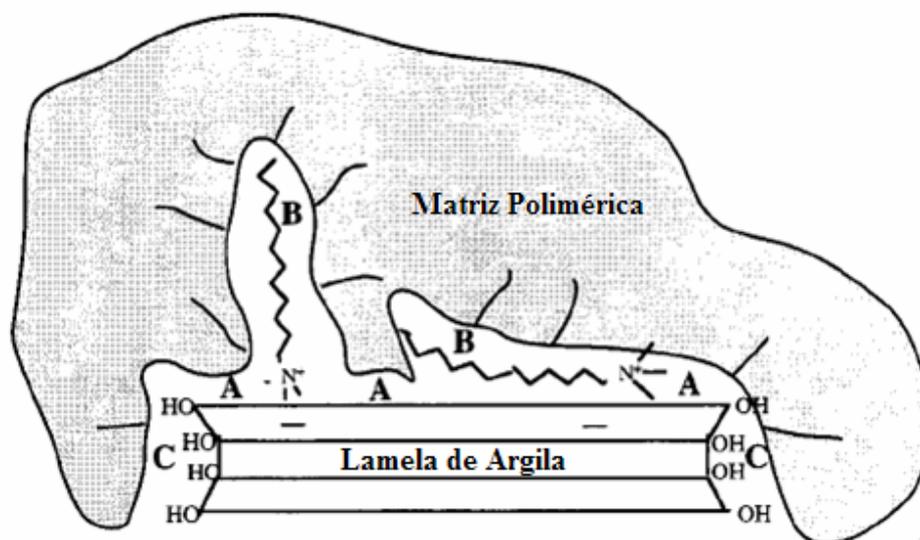


Figura 6.42. Ilustração esquemática dos tipos de interações interfaciais ocorrendo em um nanocompósito polímero – argila organofílica incluindo o contato direto (adsorção) do polímero aos oxigênios siloxanos (tipo A), “dissolução” das cadeias de cátions orgânicos dentro da matriz polimérica (tipo B), e o contato direto do polímero com os sítios hidroxilados das bordas do silicato (tipo C) (adaptado de SHI; LAN; PINNAVAIA, 1996).

Shi, Lan e Pinnavaia (1996) verificaram que a utilização de sais quaternários de amônio com cadeias orgânicas curtas minimizava as interações tipo B, permitindo que maior fração do polímero interagisse diretamente na superfície da argila (interações tipo A). Estes autores verificaram ainda que interações diretas da matriz com o plano basal da argila levaram a um incremento maior no módulo.

6.2.5 – Propriedades térmicas dos filmes

As Figuras 6.43 e 6.44 apresentam as curvas TG para os materiais híbridos obtidos a partir de látices híbridos sintetizados em presença de argilas sódicas e organofílicas respectivamente.

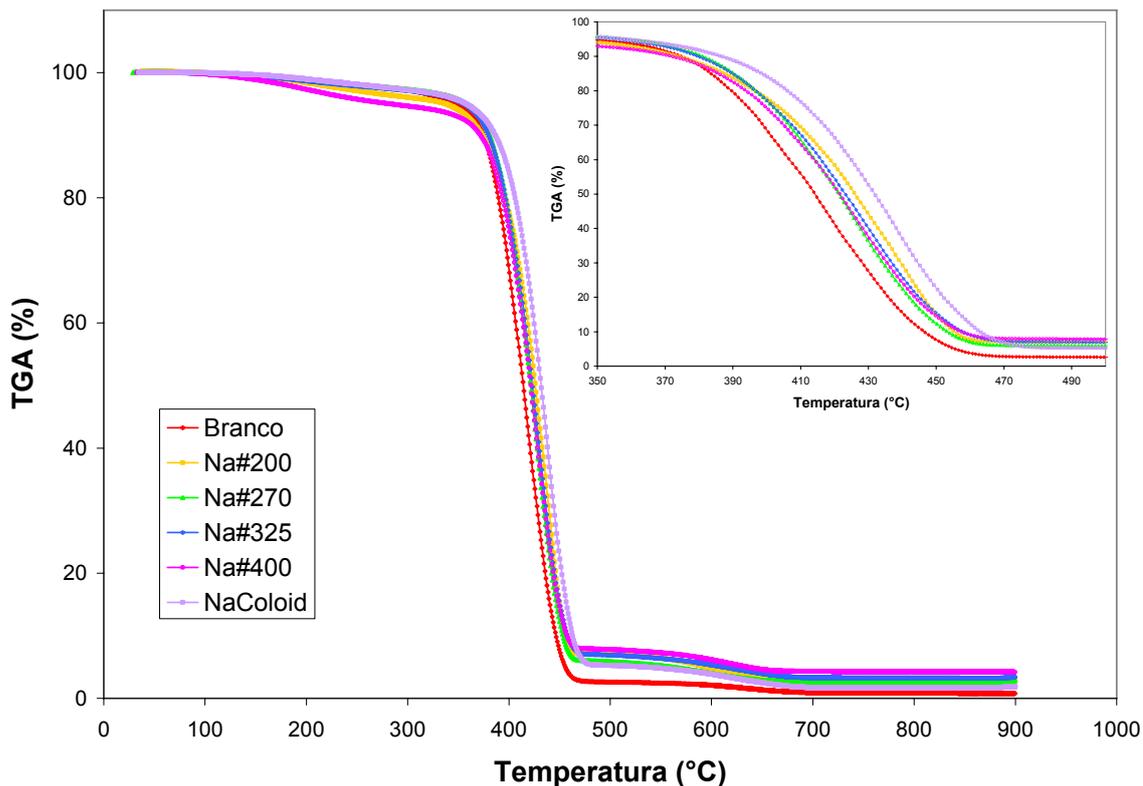


Figura 6.43. Curvas de análises termogravimétricas dos materiais obtidos a partir de látices híbridos – efeito da granulometria da argila (Argilas sódicas); Em destaque a região de maior perda de massa ocorrida no 1º evento para os diferentes materiais

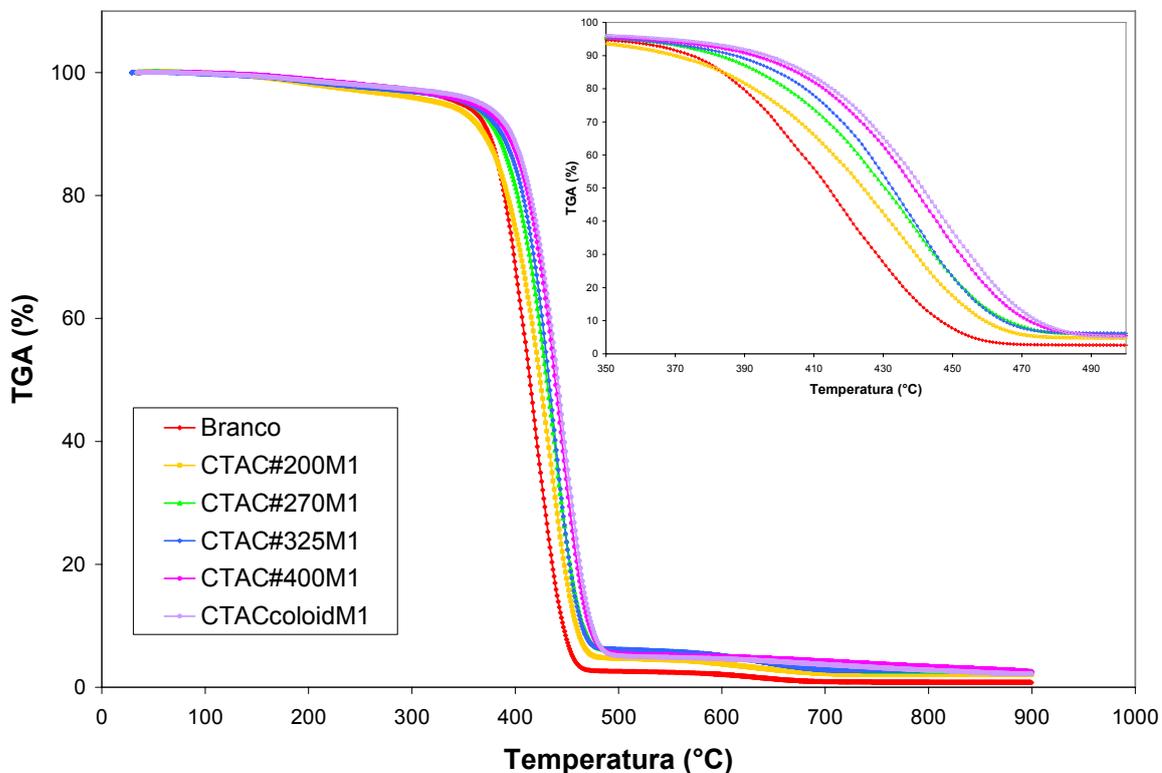


Figura 6.44. Curvas de análises termogravimétricas dos materiais obtidos a partir de látices híbridos – efeito da granulometria da argila (Argilas organofílicas); Em destaque a região de maior perda de massa ocorrida no 1º evento para os diferentes materiais

As Tabelas 6.7 e 6.8 apresentam dados sumarizados dessas análises, em termos de intervalos de temperatura de perda de massa (ΔT), porcentagem de massa perdida (% mp) e a temperatura de maior velocidade de perda de massa para cada intervalo (dm) em °C, para os materiais obtidos em presença de argilas sódicas e organofílicas respectivamente e para a argila sódica de granulometria 200 mesh como referência do material de reforço puro. Estes dados foram obtidos a partir de cálculos realizados pelo próprio software do equipamento onde foram realizadas as análises de TG e as curvas individuais interpretadas pelo software, contendo estes dados, encontram-se disponibilizadas no ANEXO 2.

Tabela 6.7 - Dados de TG dos materiais obtidos a partir de látices híbridos – efeito da granulometria da argila (Argilas sódicas)

	ΔT (°C)	% mp	dm (°C)
Na#200 - Argila	$T_{amb} - 250$	7,4	79
	250-800	5,7	502
		Σ 13,1	
Branco	$T_{amb} - 800$	99,3	420
Na#200	$T_{amb} - 500$	93,5	437
	500-800	4,0	600
		Σ 97,5	
Na#270	$T_{amb} - 550$	94,4	428
	550-800	3,1	620
		Σ 97,5	
Na#325	$T_{amb} - 500$	93,2	429
	500 - 800	3,6	645
		Σ 96,8	
Na#400	$T_{amb} - 500$	93,0	429
	500 - 800	3,5	624
		Σ 96,5	
NaColoid	$T_{amb} - 550$	94,8	438
	550 - 800	3,5	645
		Σ 98,3	

Tabela 6.8 - Dados de TG dos materiais obtidos a partir de látices híbridos – efeito da granulometria da argila (Argilas organofílicas)

Material	ΔT (°C)	% mp	dm (°C)
Na#200 - Argila	$T_{amb} - 250$	7,4	79
	250-800	5,7	502
		Σ 13,1	
Branco	$T_{amb} - 800$	99,3	420
CTAC#200M1	$T_{amb} - 550$	96,4	434
	550 - 800	2,3	-
		Σ 98,7	
CTAC#270M1	$T_{amb} - 550$	94,7	437
	550-800	3,2	-
		Σ 97,9	
CTAC#325M1	$T_{amb} - 550$	95,0	437
	550 - 800	3,2	-
		Σ 98,2	
CTAC#400M1	$T_{amb} - 800$	97,1	444
CTACcolloidM1	$T_{amb} - 800$	97,3	447

A partir dos dados apresentados na Tabela 6.7 e 6.8 verifica-se que, em todos os casos, a presença da carga inorgânica proporciona um aumento da temperatura de decomposição térmica do material, denotando uma maior estabilidade do material híbrido. Além disso, verifica-se ainda que todos os compósitos apresentam o 1º evento de perda de massa no intervalo de temperatura ambiente até 550°C, o que é decorrente da decomposição térmica do polímero, e do sal quaternário de amônio nos casos em que foram empregadas argilas organofílicas. Pode-se observar ainda que para os materiais produzidos em presença de argilas sódicas de todas as granulometrias e para os materiais produzidos em presença de argilas organofílicas de granulometria 200, 270 e 325 mesh existe a presença de um 2º evento (550-800°C) referente à desidroxilação estrutural da MMT, conforme foi reportado por Xi et al. (2004) e pode ser observado para a argila sódica pura (Na#200 – Argila) no intervalo de temperatura de 250-800°C. Observa-se ainda que a argila sódica pura apresenta

o seu 1º evento entre a temperatura ambiente e 250°C, o que é referente a desidratação de águas adsorvidas por cátions metálicos presentes nas regiões interlamelares (XI et al., 2004)

Observa-se que os materiais que contêm as argilas organofílicas de granulometria 400 e coloidal não apresentam o 2º evento, provavelmente devido a uma modificação mais eficiente na superfície da argila pelo sal quaternário de amônio, com substituição das hidroxilas estruturais das arestas. Estas substituições podem ter ocorrido devido a um aumento da disponibilidade destes sítios e a um eventual ambiente de pH alcalino no momento do tratamento da argila, tornando estas regiões carregadas negativamente, atraindo portanto os cátions CTA^+ , mais efetivamente. Esta hipótese será confirmada, em trabalhos futuros, através de análises TG para as argilas quimicamente modificadas nas várias granulometrias estudadas, confirmando o aumento da disponibilidade dos sítios ativos com a redução da granulometria. No entanto, é interessante perceber que para estes materiais (400 mesh e coloidal), os resíduos apresentados ao final das análises termogravimétricas são de aproximadamente 3%, o que está de acordo com a porcentagem de argila utilizada no sistema, de forma que praticamente toda a massa de argila adicionada foi preservada. Observa-se também, que o material polimérico sem adição de argila apresentou um resíduo de 0,7% ao final da análise termogravimétrica. Para todos os materiais compósitos, entretanto verifica-se resíduos maiores, em torno de 1,3% para o material sintetizado em presença de argila organofílica 200 mesh (CTAC#200M1) e 3,5% para o material sintetizado em presença de argila sódica 400 mesh (Na#400). Essa elevação na porcentagem de resíduos apresentada por materiais compósitos esta relacionada com a carga de material inorgânico adicionada ao sistema, que foi de 3%.

Com base nos resultados apresentados na Figura 6.43 e na Tabela 6.7, observa-se que os materiais produzidos com argila sódica não apresentam uma regularidade de comportamento térmico conforme redução da granulometria da argila. Verifica-se que as argilas de granulometria 200 mesh e coloidal proporcionam um aumento na estabilidade térmica do material polimérico da ordem de 17-18°C, enquanto as argilas sódicas de granulometria 270, 325 e 400 apresentam incrementos menores, da ordem de 8-9°C. Este fato está provavelmente relacionado com o grau de intercalação observado para estes

materiais, que de acordo com as determinações de espaçamento basal após as polimerizações (Tabela 6.3), são valores similares, não apresentando uma variação significativa com a redução da granulometria da argila. A não verificação de influência da granulometria da argila na sua forma sódica nas propriedades térmicas do material pode ainda estar relacionada com a possível existência de regiões que apresentam micro-heterogeneidade ocasionada pela falta de compatibilidade entre o polímero e a argila não modificada, conforme discutido anteriormente no item 6.2.4.

Por outro lado, os materiais produzidos com as argilas organicamente modificadas apresentaram maiores temperaturas de decomposição térmica a partir da redução do tamanho das argilas (Tabela 6.8). As temperaturas dm observadas para os materiais produzidos em presença de argilas organofílicas apresentaram acréscimos em relação ao copolímero puro da ordem de 14-17°C para as argilas de maiores granulometrias (CTAC#200M1, CTAC#270M1 e CTAC#325M1) e 24-27°C para as argilas de granulometrias menores (CTAC#400M1 e CTACcolloidM1). Estes incrementos parecem estar relacionados com a estrutura do nanocompósito obtido, sendo observados incrementos superiores para os materiais que apresentam maior grau de intercalação, o que está de acordo com as medidas de espaçamento basal destes materiais após a polimerização (Tabela 6.4). Dessa maneira, os resultados obtidos por TG e difração de raios X, levam a crer que os materiais CTAC#400M1 e CTACcolloidM1 apresentam estrutura esfoliada.

A estabilização térmica provocada pela adição de argila é devida a distribuição homogênea dos silicatos lamelares. Estes silicatos impedem a difusão dos produtos voláteis de decomposição, contribuindo para o aumento da estabilidade térmica do material (NOH; LEE, 1999), efeito este denominado de propriedade de barreira térmica da argila por Xu et al. 2003. Estas observações vêm a confirmar a idéia de que os materiais produzidos em presença de argilas organicamente modificadas apresentam maior dispersão na matriz, devido a modificação ocorrida em sua superfície, o que aumenta a sua afinidade com o polímero produzindo materiais mais intercalados e homogêneos.

Os resultados obtidos estão de acordo com resultados verificados na literatura. Mohanty e Nayak (2007) verificaram um aumento na estabilidade de 7°C para o material nanocompósito PS/Na-MMT e de 20°C para o material

nanocompósito PS/MMT organicamente modificada com cloreto de estearil trimetil amônio. Estes autores verificaram ainda que quando utilizada MMT disponível comercialmente (Cloisite 20A) o aumento na estabilidade térmica foi de 47°C. Eles associaram o aumento na estabilidade térmica do material com o grau de intercalação do polímero nas intergalerias do silicato, atribuindo uma estrutura intercalada para o material PS/Na-MMT, parcialmente esfoliada para o material PS/MMT organicamente modificada e esfoliada para o material PS/Cloisite 20A. Segundo Mohanty e Nayak (2007), o confinamento do PS pelos silicatos lamelares, em adição ao efeito de barreira térmica da argila, tendem a retardar movimentações de segmentos das cadeias poliméricas, resultando em maior estabilidade térmica.

6.3. Conclusões

Com base nos resultados apresentados pode-se concluir que látices híbridos de Poli(estireno-co-acrilato de butila)/MMT brasileira com 3% de carga mineral foram obtidos via polimerização *in situ* em miniemulsão. Foram obtidos látices com boa estabilidade coloidal.

Cinco granulometrias da argila foram testadas para a produção de nanocompósitos bem como foram realizados experimentos envolvendo argilas sódicas e organicamente modificadas para a verificação do efeito da modificação orgânica na síntese e nas propriedades finais dos materiais compósitos.

Análises de XRD não mostraram nenhuma variação significativa do espaçamento basal da Na-MMT com a redução da granulometria. Foi verificado um aumento do espaçamento basal da MMT após as modificações orgânicas. O aumento do espaçamento basal foi mais pronunciado para as argilas de menor granulometria.

A presença das argilas no meio reacional não influenciou de maneira significativa a cinética das reações de polimerização nem a estabilidade das miniemulsões. Observou-se um valor maior de diâmetro médio de partículas para látices híbridos com argilas organicamente modificadas em relação ao látex obtido sem adição de argila ou sintetizados em presença de argila sódica. Foi

observado, no entanto uma pequena diferença na velocidade de polimerização em miniemulsão para experimentos realizados em presença de argilas sódicas e organofílicas, decorrente da pequena diferença de diâmetro de partícula entre eles.

Análises de comportamento dinâmico-mecânico mostraram que existe uma tendência de melhoria nas propriedades mecânicas dos materiais nanocompósitos em decorrência da redução da granulometria da argila, o que é devido a um aumento da superfície de contato entre a carga inorgânica e a matriz polimérica. Este efeito foi mais pronunciado para os materiais sintetizados em presença de argilas organofílicas, devido provavelmente a um maior grau de intercalação obtido para estes materiais após as sínteses, conforme foi determinado por análises de difração de raios-X.

Maiores incrementos nas propriedades mecânicas do material foram obtidos quando utilizadas argilas sódicas, o que pode ser atribuído a interações mais fortes entre a matriz a superfície da argila quando esta não se apresenta na forma modifica com cátions orgânicos, aos quais apresentam efeitos plastificantes quando presentes no material.

Análises termogravimétricas mostraram que os incrementos nas propriedades térmicas do material nanocompósito parecem estar relacionados com a estrutura final obtida ou com o grau de intercalação apresentado. Os maiores efeitos de estabilização térmica foram obtidos pelos materiais sintetizados em presença de argilas organofílicas de granulometria passável em malha 400 mesh e coloidal.

A técnica de polimerização em miniemulsão se mostrou novamente uma boa alternativa para síntese de látices híbridos utilizando-se MMT organicamente modificada, sendo o processo de homogeneização uma etapa definitiva para a definição da morfologia das partículas de látex híbrido.

Pode-se afirmar que nanocompósitos com estruturas intercaladas foram obtidos, sendo que as argilas organicamente modificadas de granulometria passável em malha 400 mesh e coloidal foram as que deram origem a materiais de maior espaçamento basal e podem ter levado a obtenção de materiais de estrutura esfoliada.

7. CONCLUSÕES GERAIS

Com base nos estudos realizados nos capítulos 5 (efeito do método de modificação orgânica da argila) e 6 (influência da granulometria e da modificação orgânica da argila) pode-se concluir que materiais nanocompósitos, objeto desse trabalho, foram obtidos com sucesso.

Foi verificado que argilas modificadas organicamente dão origem a nanocompósitos com propriedades térmicas e de barreira a líquidos superiores devido a provavelmente levarem à formação de estruturas polímero-silicatos lamelares com maior grau de intercalação ou esfoliadas. Argilas sódicas levaram a formação de nanocompósitos com menor grau de intercalação.

Parâmetros relacionados à metodologia de modificação orgânica da argila, tais como temperatura, forma de agitação, tempo de dispersão da argila em água, podem influenciar no espaçamento basal da argila após a modificação e consequentemente nas propriedades finais dos materiais nanocompósitos.

Argilas de menor tamanho levaram a um maior espaçamento basal após o tratamento orgânico. Foi observado que argilas organofílicas que apresentam maiores espaçamentos basais apresentam maiores chances de produzir materiais com estrutura esfoliada.

Foi verificado que a argila organicamente modificada exerce um duplo papel nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos. Por um lado, ela atua como agente de reforço produzindo incrementos no módulo e na Tg do material polimérico, e por outro, ela atua como agente plastificante reduzindo o módulo e a Tg do polímero. Este duplo papel exercido pela argila organicamente modificada está relacionado com a diferença na força de interação entre a matriz e a superfície da argila, na presença ou não de pequenas cadeias orgânicas proveniente da estrutura sal quaternário de amônio utilizado na modificação orgânica da argila.

Látices híbridos de Poli(estireno-co-acrilato de butila)/MMT brasileira com 3% de carga mineral foram obtidos via polimerização em miniemulsão, sendo que os látices apresentaram boa estabilidade coloidal.

A técnica de polimerização em miniemulsão se mostrou uma boa alternativa para síntese de látices híbridos utilizando-se MMT organicamente modificada, sendo o processo de homogeneização uma etapa definitiva para a definição da morfologia das partículas de látex híbrido.

Não foi possível a visualização da morfologia das partículas híbridas, no entanto possíveis estruturas foram apresentadas com base nos resultados obtidos.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros, podem ser propostos os seguintes estudos que estariam complementando as investigações do material em estudo.

8.1. Avaliação da utilização da argila coloidal como fator de incremento nas propriedades dos materiais compósitos

As sínteses realizadas para que fosse avaliada a influência da argila coloidal nas propriedades dos materiais compósitos estão representadas no fluxograma da Figura 8.1. O objetivo desse estudo é verificar se toda a metodologia desenvolvida para a obtenção da argila coloidal é justificável em termos de ganhos nas propriedades finais do material, de forma a viabilizar a utilização desta classificação granulométrica em maiores escalas. Estes experimentos compreenderam o estudo de três métodos de modificação orgânica da argila (métodos 1, 4 e 6) com o mesmo sal quaternário de amônio, CTAC.

Para uma melhor avaliação do efeito da argila coloidal nas propriedades dos materiais, todos os experimentos foram feitos em duplicata e foram realizados novos experimentos com argilas passáveis em malha 400 mesh para servirem como referência, permitindo assim uma comparação com os materiais obtidos a partir de argilas coloidais.

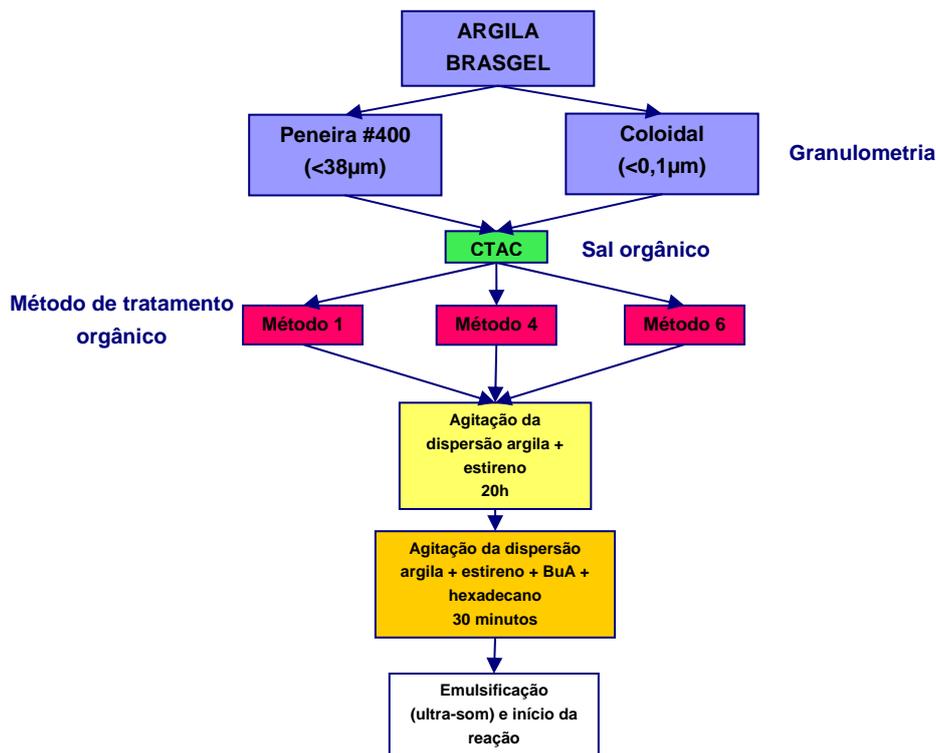


Figura 8.1. Fluxograma para os experimentos propostos para a avaliação da utilização da argila coloidal como fator de incremento nas propriedades dos materiais compósitos

Os experimentos para este estudo já foram realizados e o estudo encontra-se em fase de caracterização, sendo que não estaremos discutindo os resultados neste trabalho. Um artigo será publicado em breve para que este estudo seja apresentado.

8.2. Estudo do efeito do tipo de sal quaternário de amônio como agente de modificação orgânica

Com base no estudo do efeito da granulometria e na avaliação da utilização da argila coloidal como fator de incremento nas propriedades dos materiais compósitos, pode-se determinar uma granulometria que seja mais adequada em termos de relação custo/benefício. Da mesma maneira, com base nos estudos da influência da modificação orgânica da argila, juntamente com o estudo do efeito do método de modificação da argila, pode-se determinar qual o método de modificação mais interessante.

Com isso, teremos uma granulometria e um método de modificação orgânica que otimizariam a dispersão da argila na matriz polimérica. Poder-se-ia então variar o agente modificador, ou seja, o tipo de sal quaternário de amônio.

Poderia ser utilizado a princípio o próprio CTAC como referência para o estudo e outros sais seriam propostos para este estudo, como o DODIGEM 226 e o PRAEPAGEM. A estrutura química desses sais são apresentadas nas Figuras 8.2-8.4.

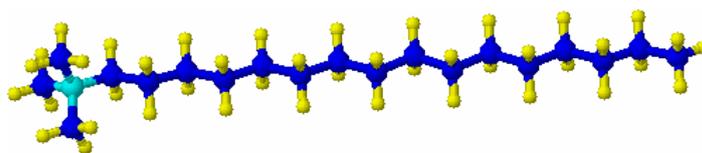


Figura 8.2. Estrutura química do sal quaternário de amônio CTAC (ou CTAB) – Cloreto (ou brometo) de hexadecil (comercialmente “cetil”) trimetil amônio

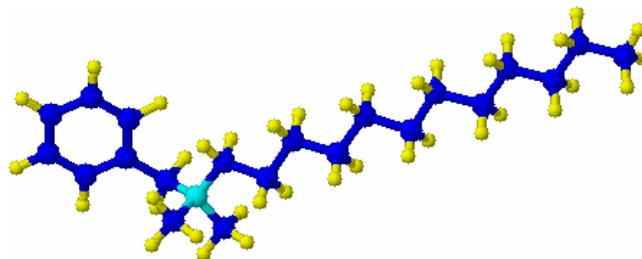


Figura 8.3. Estrutura química do sal quaternário de amônio DODIGEM 226 – Cloreto de alquil dimetil benzil amônio

O espaçamento basal obtido pela utilização de cada um desses sais pode ser um fator de forte influência para a obtenção de nanocompósitos polímero/silicatos lamelares. Quanto maior o espaçamento basal obtido após o tratamento maior a probabilidade de intercalação com a matriz, proporcionando uma melhor dispersão da carga. O espaçamento basal obtido após a modificação orgânica de uma argila é função da CTC do argilomineral e do tamanho das cadeias orgânicas do sal quaternário de amônio. Outro fator que pode ser de grande influência na formação e nas propriedades finais dos nanocompósitos é a afinidade físico-química entre a carga argilomineral e o polímero, proporcionada pelo agente de modificação (AJAYAN; SCHADLER; BRAUN, 2003).

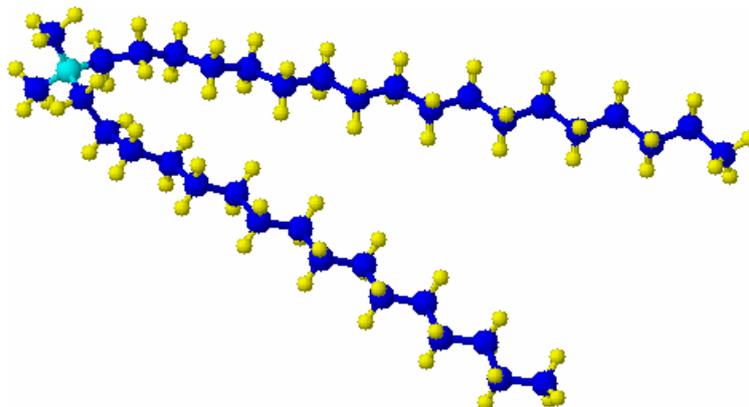


Figura 8.4. Estrutura química do sal quaternário de amônio PRAEPAGEN – Cloreto de dioctadecil dimetil amônio

Dessa maneira, ao variar o parâmetro do tamanho e a conformação da estrutura química dessas moléculas, pode-se verificar o efeito do sal quaternário de amônio na síntese dos látices híbridos e nas propriedades dos materiais compósitos.

8.3. Estudo do efeito do tipo de iniciador

Iniciadores com diferentes características podem ser utilizados para verificar a sua influência na formação do nanocompósito e nas suas propriedades finais.

Seria interessante tomar, por exemplo, as sínteses que seriam realizadas para o estudo proposto no item 8.2 e realizá-las novamente, porém, nessa segunda fase, utilizando-se um iniciador organofílico como o AIBN (azobis-isobutironitrila).

O iniciador organofílico poderia ser adicionado juntamente com o monômero estireno na etapa de inchamento da argila por 20h e dessa forma ser “arrastado” por difusão para o interior das galerias do silicato organicamente modificado. Assim, num outro momento, com o aquecimento, o AIBN sofreria decomposição e daria início à polimerização nessa região, forçando uma polimerização *in situ* e aumentando as chances de intercalação ou esfoliação da argila com o crescimento das cadeias poliméricas.

8.4. Estudo do efeito da concentração de argila

A adição de argilas como agente de reforço em materiais poliméricos tende a promover incrementos nas propriedades dos mesmos de forma proporcional à quantidade relativa do agente de reforço em relação à matriz (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000; CHOI et al., 2001, 2002; CHOI; XU; CHUNG, 2005; KIM et al., 2002; SINHA RAY; OKAMOTO, K.; OKAMOYO, M., 2003; SINHA RAY; OKAMOTO, 2003; YEH et al., 2006; XU et al., 2003). Um estudo da influência da porcentagem de argila em relação à matriz nas propriedades do material seria extremamente interessante.

8.5. Estudo do efeito da composição do copolímero

As interações físico-químicas entre a matriz e a carga do argilomineral organicamente modificado podem ser estudadas em função da variação da composição do copolímero estireno-acrilato de n-butila. Com isso, pode-se avaliar a influência da composição do copolímero nas propriedades do material nanocompósito.

REFERÊNCIAS

ABEND, S.; BONNKE, N.; GUTSCHNER, U.; LAGALY, G. Stabilization of emulsions by heterocoagulation of clay minerals and layered double hydroxides. **Colloid & Polymer Science**, v. 276, p. 730-737, 1998.

AGUILAR-SOLIS, C.; XU, Y.; BRITAIN, W. PVC nanocomposites via emulsion and suspension polymerization. **Journal of Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)**, v. 43, n. 2, p. 1019-1020, 2002.

AIZPURUA, I.; AMALVY, J. I.; BARANDIARAN, M. J. Influence of the polymeric hydrophobe on the kinetics of vinyl acetate miniemulsion polymerisation. **Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 166, p. 59-66, 2000.

AJAYAN, P. M.; SCHADLER, L. S.; BRAUN, P. V. **Nanocomposite Science and Technology**. 1st ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2003.

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

ALDUNCIN, J. A.; FORCADA, J.; ASUA, J. M. Miniemulsion polymerization using oil-soluble initiators. **Macromolecules**, v. 27, p. 2256-2261, 1994.

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

ALKALIS S.A. **Empresa produtora de Barrilha no Brasil. Apresenta informações e características do produto.** Disponível em: <<http://www.alcalis.com.br/produtos/probar>>. Acesso em 12 mar. 2007.

ALTINBAS, N.; FEHMER, C.; TERHEIDEN, A.; SHUKLA, A.; REHAGE, H.; MAYER, C. Alkylcyanoacrylate nanocapsules prepared from mini-emulsions: a comparison with the conventional approach. **Journal of Microencapsulation**, v. 23, n. 5, p. 567-581, 2006.

ANDERSON, C. D.; SUDOL, E. D.; EL-AASSER, M. S. 50nm polystyrene particles via miniemulsion polymerization. **Macromolecules**, v. 35, p. 574-576, 2002.

ANTONIETTI, M.; LANDFESTER, K. Polyreactions in miniemulsions. **Progress in Polymer Science**, v. 27, n. 4, p. 689-757, 2002.

ARANDA, P.; RUIZ-HITZKI, E. Poly(ethylene oxide)-silicate intercalation materials. **Chemistry of Materials**, v. 4, p. 1395-1403, 1992.

ASUA, J. M. Miniemulsion polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 27, p. 1283-1346, 2002.

BABU, V. R.; SAIRAM, M.; HOSAMANI, K. M.; AMINABHAVI, T. M. Development of 5-fluorouracil loaded poly(acrylamide-co-methylmethacrylate) novel core-shell microspheres: In vitro release studies. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 325, p. 55-62, 2006.

BALAZS, A. C.; SINGH, C.; ZHULINA, E. Modeling the interactions between polymers and clay surfaces through self-consistent field theory. **Macromolecules**, v. 31, p. 8370-8381, 1998.

BASINSKA, T. Hydrophilic core-shell microspheres: A suitable support for controlled attachment of proteins and biomedical diagnostics. **Macromolecular Bioscience**, v. 5, n. 12, p. 1145-1168, 2005.

BATHFIELD, M.; GRAILLAT, C.; HAMAIDE, T. Encapsulation of high biocompatible hydrophobe contents in nonionic nanoparticles by miniemulsion polymerization of vinyl acetate or styrene: Influence of the hydrophobe component on the polymerization. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 206, n.22, p. 2284-2291, 2005.

BECHETHOLD, N.; LANDFESTER, K. Kinetics of miniemulsion polymerization as revealed by calorimetry. **Macromolecules**, v. 33, n. 13, p. 4682-4689, 2000.

BECHTHOLD, N.; TIARKS, F.; WILLERT, M.; LANDFESTER, K.; ANTONIETTI, M. Miniemulsion polymerization: applications and new materials. **Macromolecular Symposia**, v. 151, p. 549, 2000.

BECKER, O.; SIMON, G. P. Epoxy Layered Silicate Nanocomposites. **Advances in Polymer Science**, v. 179, p. 29-82, 2005.

BLACKLEY, D. C. **Polymer Lattices**. 2nd ed. London: Chapman and Hall, 1997.

BLUMSTEIN, A. Polymerization of adsorbed monolayers: II. Thermal degradation of the inserted polymers. **Journal of Polymer Science A**, v. 3, p.2665–2673, 1965.

BOGNER, A; THOLLET, G.; BASSET, D.; JOUNEAU, P. H.; GAUTHIER, C. Wet STEM: A new development in environmental SEM for imaging nano-objects included in a liquid phase. **Ultramicroscopy**, v. 104, p. 290–301, 2005.

BOURGEAT-LAMI, E.; HERRERA, N. N.; PUTAUX, J. L.; RECLUS, S.; PERRO, A.; RAVAIN, S.; MINGOTAUD, C.; DUGUET, E. Surface assisted nucleation and growth of polymer latexes on organically-modified inorganic particles. **Macromolecular Symposia**, Advanced Polymeric Materials, v. 229, p. 32-46, 2005.

BRADLEY, M.; GRIESER, F. Emulsion Polymerization Synthesis of Cationic Polymer Latex in an Ultrasonic Field. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 251, n. 1, p. 78-84, 2002.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A. **Polymer Handbook**. 4th ed. New York: John Wiley & Sons, 1999.

BRIXIE, J. M.; BOYD, S. A. Treatment of contaminated soils with organoclays to reduce leachable pentachlorophenol. **Journal of Environmental Quality**, v. 23, n. 6, p. 1283-1290, 1994.

CALLISTER, W. D. Jr. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 4th ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CALVERT, P. **Potential applications of nanotubes in Carbon Nanotubes, preparation and properties.** T.W. Ebbesen (Ed.), 1st ed. Boca Raton FL: CRC Press, 1997. p. 277-292.

CAUVIN, S.; COLVER, P. J.; BON S. A. F. Pickering Stabilized Miniemulsion Polymerization: Preparation of Clay Armored Latexes. **Macromolecules**, v. 38, n. 19, p. 7887-7889, 2005.

CHAIKO, D. **Process for the preparation of organoclays.** World Intellectual Property Organization- International Bureau, PCT Int. Appl. WO 02/44101 A2, 2002.

CHAMBERLAIN, B. J.; NAPPER, D. H.; GILBERT, R. G. Polymerization within styrene emulsion droplets. **Journal of Chemical Society Faraday Transactions**, v. 1, n. 78, p. 591, 1982.

CHANG, H. C.; LIN, Y. Y.; CHERN, C. S.; LIN, S. Y. Determination of Critical Micelle Concentration of Macroemulsions and Miniemulsions. **Langmuir**, v. 14, p. 6632-6638, 1998.

CHANG, K. C.; LAI, M. C.; PENG, C. W.; CHEN, Y. T.; YEH, J. M.; LIN, C. L.; YANG, J. C. Comparative studies on the corrosion protection effect of DSBA-doped polyaniline prepared from in situ emulsion polymerization in the presence of hydrophilic Na⁺-MMT and organophilic organo-MMT clay platelets. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 5645-5653, 2006.

CHANG, Y. C.; CHOU, C. C.; LIN, J. J. Emulsion intercalation of smectite clays with comb-branched copolymers consisting of multiple quaternary amine salts and a poly(styrene-butadiene-styrene) backbone. **Langmuir**, v. 21, p. 7023-7028, 2005.

CHAZEAU, L.; CAVAILLE, J. Y.; CANOVA, G.; DENDIEVEL, R.; BOUTHERIN B. Viscoelastic properties of plasticized PVC reinforced with cellulose whiskers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 71, p. 1797-1808, 1999.

CHEMTOB, A.; GILBERT, R. G. Catalytic Insertion Polymerization of Norbornene in Miniemulsion. **Macromolecules**, v. 38, n. 16, p. 6796-6805, 2005.

CHERN, C. S.; CHEN, T. J. Effect of Ostwald ripening on styrene miniemulsion stabilized by reactive cosurfactants. **Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 138, n. 1, p. 65-74, 1998.

CHERN, C. S.; CHEN, T. J. Miniemulsion polymerization of styrene using alkyl methacrylates as reactive cosurfactants. **Colloid and Polymer Science**, v. 275, p. 546-554, 1997.

CHERN, C. S.; LIN, J. J.; LIN, Y. L.; LAI, S. Z. Kinetics of styrene emulsion polymerization in the presence of montmorillonite. **European Polymer Journal**, v. 42, p. 1033-1042, 2006.

CHIGWADA, G.; WANG, D.; WILKIE, C. A. Polystyrene nanocomposites based on quinolinium and pyridinium surfactants. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 848-855, 2006.

CHRISOPOULOU, K.; ALTINTZI, I.; ANASTASIADIS, S. H.; GIANNELIS, E. P.; PITSIKALIS, M.; HADJICHRISTIDIS, N.; THEOPHILOU, N. Controlling the miscibility of polyethylene/layered silicate nanocomposites by altering the polymer/surface interactions. **Polymer**, v. 46, p. 12440-12451, 2005.

CHOI, Y. S.; CHOI, M. H.; WANG, K. H.; KIM, S. O.; KIM, Y. K.; CHUNG, I. J. Synthesis of exfoliated PMMA/Na-MMT nanocomposites via soap-free emulsion polymerization. **Macromolecules**, v. 34, p. 8978-8985, 2001.

CHOI, Y. S.; WANG, K. H.; XU, M.; CHUNG, I. J. Synthesis of exfoliated polyacrylonitrile/Na-MMT nanocomposites via emulsion polymerization. **Chemistry of Materials**, v. 14, p. 2936-2939, 2002.

CHOI, Y. S.; XU, M.; CHUNG, I. J. Synthesis of exfoliated acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS) clay nanocomposites: role of clay as a colloidal stabilizer. **Polymer**, v. 46, p. 532-538, 2005.

CHOU, C. -C.; LIN, J. -J. One-step exfoliation of montmorillonite via phase inversion of amphiphilic copolymer emulsion. **Macromolecules**, v. 38, p. 230-233, 2005.

CRESPY, D.; MUSYANOVYCH, A.; LANDFESTER, K. Synthesis of polymer particles and nanocapsules stabilized with PEO/PPO containing polymerizable surfactants in miniemulsion. **Colloid and Polymer Science**, v. 284, n. 7, p. 780-787, 2006.

CRESPY, D.; LANDFESTER, K. Anionic Polymerization of ϵ -Caprolactam in Miniemulsion: Synthesis and Characterization of Polyamide-6 Nanoparticles. **Macromolecules**, v. 38, n. 16, p. 6882-6887, 2005.

DING, C.; GUO, B.; HE, H.; JIA, D.; HONG, H. Preparation and structure of highly confined intercalated polystyrene/montmorillonite nanocomposite via a two-step method. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 1781-1786, 2005.

DING, Y.; JONES D. J.; MAIRELES-TORRES, P. Two-dimensional nanocomposites: alternating inorganic-organic polymer layers in zirconium phosphate. **Chemistry of Materials**, v. 7, p. 562-571, 1995.

DO AMARAL, M.; BOGNER, A.; GAUTHIER, C.; THOLLET, G.; JOUNEAU, P. H.; CAVAILLÉ, J. Y.; ASUA, J. M. Novel Experimental Technique for the determination of Monomer Droplet Size Distribution in Miniemulsion. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 26, p. 365-368, 2005.

ELAISSARI, A. Reactive polymer based colloids for biomedical applications. **Macromolecular Symposia**, v. 229, p. 47-55, 2005.

ERDEM, B.; SUDOL, E. D.; EL-AASSER, M. S. Encapsulation of inorganic particles via miniemulsion polymerization. II. Preparation and characterization of styrene miniemulsion droplets containing TiO_2 particles. **Journal of Polymer Science A: Polymer Chemistry**, v. 38, p. 4431, 2000.

ERDEM, B.; SULLY, Y.; SUDOL, E. D.; DIMONIE, V. L.; EL-AASSER, M. S. Determination of Miniemulsion Droplet Size via Soap Tritation. **Langmuir**, v. 16, p. 4890-4895, 2000.

FAVIER, V.; CANOVA, G. R.; SHRIVASTAVA, S. C.; CAVAILLE, J. Y. Mechanical percolation in cellulose whiskers nanocomposites, **Polymer Engineering and Science**, v. 37, p. 1732-1739, 1997.

FONTENOT, K.; SCHORK, F. J. Sensitivities of droplet size and stability in monomeric emulsions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 32, p. 373-385, 1993.

GARDOLINSKI, J. E. F. C.; LAGALY, G. Grafted organic derivatives of kaolinite: II. Intercalation of primary n-alkylamines and delamination. **Clay Minerals**, v. 40, n. 4, p. 547-556, 2005.

GIANNELIS, E. P.; KRISHNAMOORTI, R.; MANIAS, E. Polymer-silica nanocomposites: model systems for confined polymers and polymer brushes. **Advances in Polymer Science**, v. 138, p. 108-147, 1999.

GILBERT, R. G. **Emulsion polymerization: A mechanistic approach**. 1st ed. London: Academic Press, 1995.

GM CORP. Step on it! GM nanocomposites speed into production. **Ward's Auto World**, Oct 1, 2001. Disponível em <<http://FindArticles.com>>. Acesso em: 18 abr. 2007. http://findarticles.com/p/articles/mi_m3165/is_2001_Oct_1/ai_78970750.

GOOCH, J. W.; DONG, H.; SCHORK, F. J. Waterborne oil-modified polyurethane coatings via hybrid miniemulsion polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 76, p. 105, 2000.

HARRIS, D. J.; BONAGAMBA, T. J.; SCHMIDT-ROHR, K. Conformation of poly(ethylene oxide) intercalated in clay and MoS₂ studied by two-dimensional double-quantum NMR. **Macromolecules**, v. 32, p. 6718-6724, 1999.

HASEGAWA, N.; KAWASUMI, M.; KATO, M.; USUKI, A.; OKADA, A. Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride-modified polypropylene oligomer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 67, p. 87-92, 1998.

HENDRIK, H.; VAIA, R. A.; FARMER, B. L. Self-assembly of alkylammonium chains on montmorillonite: Effect of chain length, head group structure, and cation exchange capacity. **Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)**, v. 46, n. 2, p. 82-83, 2005.

HERNAN, L.; MORALES, J.; SANTOS, J. Synthesis and characterization of poly(ethylene oxide) nanocomposites of misfit layer chalcogenides. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 141, p. 327-329, 1998.

HERRERA, N. L. N. **Synthesis and Characterization of Polymer/Layered Silicate Nanocomposites by Emulsion Polymerization using Organically-Modified Synthetic Laponite Clay Platelets**. 2005. Thesis (Ph.D.) - Université Claude Bernard Lyon I, Ecole Doctoral de Materiaux, Lyon, France, 2005.

HERRERA, N. N.; LETOFFE, J. M.; REYMOND, J. P.; BOURGEAT-LAMI, E. Silylation of laponite clay particles with monofunctional and trifunctional vinyl alkoxy silanes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 8, p. 863-871, 2005.

HERRERA, N. N.; LETOFFE, J.; PUTAUX, J. L., DAVID, L.; BOURGEAT-LAMI, E. Aqueous dispersions of silyl-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.

HERRERA, N. N.; PERSOZ, S.; PUTAUX, J. L.; DAVID, L.; BOURGEAT-LAMI, E. Synthesis of polymer latex particles decorated with organically-modified laponite clay platelets via emulsion polymerization. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 6, n. 2, p. 421-431, 2006.

HERRON, N.; THORN; D. L. Nanoparticles. Uses and relationships to molecular clusters, **Advanced Materials**, v.10, p. 1173-1184, 1998.

HUANG, X.; BRITTAIN, W. J. Synthesis and Characterization of PMMA Nanocomposites by Suspension and Emulsion Polymerization. **Macromolecules**, v. 34, p. 3255-3260, 2001.

HULL, D.; CLYNE, T. W. **An introduction to composit materials**. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1996.

ISHIKAWA, Y.; KATOH, Y.; OHSHIMA, H. Colloidal stability of aqueous polymeric dispersions: Effect of pH and salt concentration. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 42, p. 53-58, 2005.

JENG, J.; DAI, C. A.; CHIU, W. Y.; CHERN, C. S.; LIN, K. F.; YOUNG, P. Y. Influence of hexadecane on the formation of droplets and growth of particles for methyl methacrylate miniemulsion polymerization. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 44, n. 15, p. 4603-4610, 2006.

JEONG, H. M.; AHN, Y. T. Preparation of Poly(methyl methacrylate)/Na-MMT nanocomposites via in situ polymerization with macroazoinitiator. **Macromolecular Research**, v. 13, 2, p. 102-106, 2005.

JEONG, P.; DIMONIE, V. L.; DANIELS, E. S.; EL-AASSER, M. S. Direct miniemulsification of Kraton rubber/styrene solution. I. Effect of Manton-Gaulin homogenizer, sonifier, and membrane filtration. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 89, n. 2, p. 451-464, 2003.

JORDAN, J.; JACOB, K. I.; TANNENBAUM, R.; SHARAF, M. A.; JASIUK, I. Experimental trends in polymer nanocomposites—a review. **Materials Science and Engineering A**, v. 393, p. 1–11, 2005.

KAGAWA, Y.; MINAMI, H.; OKUBO, M.; ZHOU, J. Preparation of block copolymer particles by two-step atom transfer radical polymerization in aqueous media and its unique morphology. **Polymer**, v. 46, n. 4, p. 1045-1049, 2005.

KE, Y. C.; STROEVE, P. **Polymer-Layered Silicate and Silica Nanocomposites**. 1st ed. Amsterdam: Elsevier, 2005.

KEDZIEREWICZ, F.; DARME, X.; ETIENNE, A.; LEMUT, J.; HOFFMAN, M.; MAINCENT, P. Preparation of silicone microspheres by emulsion polymerization: application to the encapsulation of a hydrophilic drug. **Journal of Microencapsulation**, v. 12, n. 2, p. 227-236, 1998.

KEOSHKERIAN, B.; MACLEOD, P. J.; GEORGES, M. K. Block Copolymer Synthesis by a Miniemulsion Stable Free Radical Polymerization Process. **Macromolecules**, v. 34, n. 11, p. 3594-3599, 2001.

KHVAN, S.; KIM, J.; LEE, S.-S. Mechanistic examination of pre-exfoliating confinement of surface-active polystyrene nanobeads within pristine clay. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 306, p. 22-27, 2007.

KIM, N.; SUDOL, D.; DIMONIE, V. L.; EL-AASSER, M. S. Comparasion of Conventional and Miniemulsion Copolymerizations Using Poly(vinyl alcohol) as the Sole Stabilizer. **Macromolecules**, v. 37, p. 2427-2433. 2004a.

KIM, N.; SUDOL, D.; DIMONIE, V. L.; EL-AASSER, M. S. Grafting PVA in Miniemulsion Copolymerizations of n-Butyl Acrylate end Methyl Methacrylate Using Water – Soluble, Partially Water – Soluble, and Oil – Soluble Initiators. **Macromolecules**, v. 37, p. 3180-3187, 2004b.

KIM, N.; SUDOL, D.; DIMONIE, V. L.; EL-AASSER, M. S. Poly(vinylalcohol) Stabilization Emulsion Polymers Using the Miniemulsion Approach. **Macromolecules**, v. 36, p. 5573-5579, 2003.

KIM, Y. K.; CHOI, Y. S.; WANG, K. H.; CHUNG, I. J. Synthesis of Exfoliated PS/Na-MMT Nanocomposites via Emulsion Polymerization. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 12, p. 4990-4995, 2002.

KO, M. B.; JHO, J. Y. Ion exchange reaction in preparation of clay-dispersed polystyrene nanocomposite by emulsion polymerization-coagulation technique. **Polymer Bulletin**, v. 46, p. 315-322, 2001.

KRISHNAMOORTI, R.; VAIA, R. A.; GIANNELIS, E. P. Structure and dynamics of polymer-layered silicate nanocomposites. **Chemistry of Materials**, v. 8, p. 1728-1734, 1996.

LAN, T.; PINNAVAIA, T. J. Clay-reinforced epoxy nanocomposites. **Chemistry of Materials**, v.6, p. 2216-2219, 1994.

LANDFESTER, K. Miniemulsions for nanoparticle synthesis. **Topics in Current Chemistry**, v. 227, p. 75-123, 2003.

LANDFESTER, K. Recent developments in miniemulsion – formation and stability mechanism. **Macromolecular Symposia**, v. 150, p. 171-178, 2000.

LANDFESTER, K.; ANTONIETTI, M. The polymerization of acrylonitrile in miniemulsions: "crumpled latex particles" or polymer nanocrystals. **Macromolecular rapid communications**, v. 21, n. 12, p. 820-824, 2000.

LANDFESTER, K.; BECHTHOLD, N.; FOSTER, S.; ANTONIETTI, M. Evidence for preservation of the particle identity in miniemulsion polymerization. **Macromolecular Rapid communications**, v. 20, p. 81-84, 1999a

LANDFESTER, K.; BECHTHOLD, N.; TIARKS, F.; ANTONIETTI, M. Formulation and Stability Mechanisms of Polymerizable Miniemulsions. **Macromolecules**, v. 32, p. 5222-5228, 1999b.

LANDFESTER, K.; BECHTHOLD, N.; TIARKS, F.; ANTONIETTI, M. Miniemulsion Polymerization with Cationic and Nonionic Surfactants: A Very Efficient Use of Surfactants for Heterophase Polymerization. **Macromolecules**, v. 32, n. 8, p. 2679-2683, 1999c.

LE PLUART, L.; DUCHET, J.; SAUTEREAU, H. Epoxy/montmorillonite nanocomposites: influence of organophilic treatment on reactivity, morphology and fracture properties. **Polymer**, v. 46, p. 12267-12278, 2005.

LEBARON, P. C.; WANG, Z.; PINNAVAIA, T. J. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. **Applied Clay Science**, v. 15, p. 11-29, 1999.

LEE, J. F.; MORTLAND, M. M.; CHIOU, C. T.; KILE, D. E.; BOYD, S. A. Adsorption of benzene, toluene, and xylene by two tetramethylammonium-smectites having different charge densities. **Clays and Clay Minerals**, v. 38, n. 2, p. 113-120, 1990.

LEE, J.; TAKEKOSHI, T.; GIANNELIS, E. P. Fire retardant polyetherimide nanocomposites. **Materials Research Society Symposium Proceedings**, v. 457, p. 513, 1997.

LEE, S. Y.; KIM, S. J. Expansion characteristics of organoclay as a precursor to nanocomposites. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 211, p. 19-26, 2002.

LI, J.; XU, Q.; PENG, Q.; PANG, M.; HE, S.; ZHU, C. Supercritical CO₂-assisted synthesis of polystyrene/clay nanocomposites via in situ intercalative polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, n. 1, p. 671-676, 2006.

LOVELL, P. A.; EL-AASSER, M. S. **Emulsion Polymerization and Emulsion Polymer**. 1^a ed. New York: John Wiley and Sons, 1997.

LU, C.; MAI, X. W. Influence of aspect ratio on barrier properties of polymer-clay nanocomposites. **Physical Review Letters**, v. 95, n. 88303, p. 1-4, 2005.

LUO, J. J.; DANIEL, I. M. Characterization and modelling of mechanical behaviour of polymer/clay nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 11, p. 1607-1616, 2003.

MAKSIMOV, R. D.; GAIDUKOV, S.; KALNINS, M.; ZICANS, J.; PLUME, E. A nanocomposite based on a styrene-acrylate copolymer and native montmorillonite clay 1. Preparation, testing and properties. **Mechanics of Composite Materials**, v. 42, n. 1, p. 45-54, 2006.

MANIAS, E.; CHEN, H.; KRISHNAMOORTI, R.; GENZER, J.; KRAMER, E. J.; GIANNELIS, E. P. Intercalation kinetics of long polymers in 2 nm confinements. **Macromolecules**, v. 33, p. 7955-7966, 2000.

MANIAS, E.; KUPPA, V. Relaxation of polymers in 2-nm slit-pores: confinement induced segmental dynamics and suppression of the glass transition. **Colloids Surfaces A**, v. 187-18 L.8, p. 509-521, 2001.

MARK, J. E. Ceramic reinforced polymers and polymer-modified ceramics. **Polymer Engineering and Science**, v. 36, p. 2905-2920, 1996.

MASENELLI-VARLOT, K.; G. VIGIER; VERMONT, A.; GAUTHIER, C.; CAVAILLÉ, J. Y. Quantitative structural characterization of polymer-clay nanocomposites and discussion of an ideal microstructure, leading to the highest mechanical reinforcement. **Journal of Polymer Science B**, v. 45, p. 1243-1251, 2007.

MATSUO, Y.; TAHARA K.; SUGIE, Y. Structure and thermal properties of poly(ethylene oxide)-intercalated graphite oxide. **Carbon**, v. 35, p. 113-120, 1997.

MATSUO, Y.; TAHARA, K.; SUGIE, Y. Synthesis of poly(ethylene oxide)-intercalated graphite oxide. **Carbon**, v. 34, p. 672-674, 1996.

MCT-CNPq A iniciativa brasileira em nanociência e nanotecnologia. **Parcerias Estratégicas: CGEE**, n. 18, p. 109-125, 2004.

MENEGHETTI, P.; QUTUBUDDIN, S. Synthesis, thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites. **Thermochimica Acta**, v. 442, p. 74-77, 2006.

MIESSLER, G. L.; TARR, D. A. **Inorganic Chemistry**. 3rd ed. New Jersey: Pearson Education, 2004.

MILLER, C. M.; VENKATESAN, J.; SILIBI, C. A.; SUDOL, E. D.; EL-AASSER, M. S. Characterization of Miniemulsion Droplet Size and Stability using Capillary Hydrodynamic Fractionation **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 162, p. 11-18, 1994.

MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Melt blended polystyrene/layered silicate nanocomposite: Effect of clay modification on the mechanical, thermal, morphological and viscoelastic behavior. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 20, p. 175-193, 2007

MORAES, R. P.; SANTOS, A. M.; OLIVEIRA, P. C.; SOUZA, F. C. T.; DO AMARAL, M.; VALERA, T. S.; DEMARQUETTE, N. R. Poly(styrene-co-butyl acrylate)-Brazilian montmorillonite nanocomposites, synthesis of hybrid latexes via miniemulsion polymerization. **Macromolecular Symposia**, v. 245-246, p. 106-115, 2006.

MORVAN, M.; ESPINAT, D.; LAMBARD, J.; ZEMB, T. Ultrasmall- and small-angle X-ray scattering of smectite clay suspensions. **Colloids and surfaces A**, v. 82, p. 193-203, 1994.

NANOCOR Inc. Disponível em <<http://www.nanocor.com>>. Acesso em: 18 abr. 2007.

NEGRETE-HERRERA, N.; PUTAUX, J. -L.; BOURGEAT-LAMI, E. Synthesis of polymer/Laponite nanocomposite latex particles via emulsion polymerization using silylated and cation exchanged Laponite clay platelets. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 34, p. 121-137, 2006.

NEGRETE-HERRERA, N.; PUTAUX; J. L.; DAVID, L.; BOURGEAT-LAMI, E. Polymer/Laponite composite colloids through emulsion polymerization: influence of the clay modification level on particle morphology. **Macromolecules**, v. 39, p. 9177-9184, 2006.

NOBLE POLYMERS Inc. Disponível em <<http://www.noblepolymers.com/press/>>. Acesso em: 20 abr. 2007.

NOH, M. W.; LEE, D. C. Synthesis and characterization of PS-clay nanocomposites by emulsion polymerization. **Polymer Bulletin**, v. 42, p. 619-626, 1999.

NZENGUNG, V.; EVANGELOS, V.; WAMPLER, M. A modified clay as adsorbent of an organic pollutant in aqueous and mixed solvent systems. **Proceedings of the Industrial Waste Conference**, v. 48, p. 387-391, 1994.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization**, 4^o ed. New York: Wiley-Interscience, 2004.

OH, J. K.; PERINEAU, F.; MATYJASZEWSKI, K. Preparation of Nanoparticles of Well-Controlled Water-Soluble Homopolymers and Block Copolymers Using an Inverse Miniemulsion ATRP. **Macromolecules**, v. 39, n. 23, p. 8003-8010, 2006.

OKADA, A.; USUKI, A. The chemistry of polymer-clay hybrids. **Materials Science & Engineering C.**, v. 3, n. 2, p. 109-115, 1995.

OLIVEIRA, M. P. **Síntese e caracterização de látices acrílicos funcionalizados com diferentes ácidos carboxílicos**. 2004. Dissertação (mestrado). Departamento de Materiais, Faenquil, Lorena S.P., 2004.

ORIAKHI, C. O.; FARR, I. V.; LERNER, M. M. Thermal characterization of poly(styrene sulfonate)/layered double hydroxide nanocomposites. **Clays and Clay Minerals**, v. 45, p. 194-202, 1997.

OUZINEB, K.; GRAILLAT, C.; MCKENNA, T. F. Continuous tubular reactors for latex production: Conventional emulsion and miniemulsion polymerizations. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, n. 4, p. 2195-2207, 2004.

OUZINEB, K.; GRAILLAT, C.; MCKENNA, T. F. High-solid-content emulsions. V. Applications of miniemulsions to high solids and viscosity control. **Journal of Applied Polymer Science**, v.97, n. 3, p. 745-752, 2005.

OUZINEB, K.; LORD, C.; LESAUZE, N.; GRAILLAT, C.; TANGUY, P. A.; MCKENNA, T. Homogenisation devices for the production of miniemulsions. **Chemical Engineering Science**, v.61, p. 2994–3000, 2006.

PARK, S. J.; KIM, K. S. Influence of hydrophobe on the release behavior of vinyl acetate miniemulsion polymerization. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 46, p. 52–56, 2005.

PATTANAYAK, A.; JANA, S. C. Properties of bulk-polymerized thermoplastic polyurethane nanocomposites. **Polymer**, v. 46, p. 3394–3406, 2005.

PEETERBROECK, S.; ALEXANDRE, M.; JÉRÔME, R.; DUBOIS, P. Poly(ethylene-co-vinyl acetate)/clay nanocomposites: Effect of clay nature and organic modifiers on morphology, mechanical and thermal properties. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, p. 288-294, 2005.

PINNAVAIA, T. J.; BEALL, G. W. **Polymer-clay nanocomposites**. 1a ed. New York: John Wiley & Sons, 2000.

PINNAVAIA, T. J. Intercalated Clay Catalysts. **Science**, v. 220, n. 4595, p. 365-371, 1983.

REDDING, A. Z.; BURNS, S. E.; UPSON, R. T.; ANDERSON, E. F. Organoclay Sorption of Benzene as a Function of Total Organic Carbon Content. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 250, n. 1, p. 261-264, 2002.

REIMERS, J. L.; SCHORK, F. J. Lauroyl peroxide as a cosurfactant in miniemulsion polymerization. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 4, p. 1085-1087, 1997.

REIMERS, J. L.; SCHORK, F. J. Predominant droplet nucleation in emulsion polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 60, p. 251-262, 1996a.

REIMERS, J. L.; SCHORK, F. J. Robust nucleation in polymer-stabilized miniemulsion polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 59, p. 1833-1841, 1996b.

REYNAUD, E.; GAUTHIER, C.; PEREZ, J. Nanophases in polymers. **Revue de Metallurgie/Cahiers d'Informations Techniques**, v. 96, p. 169-176, 1999.

RHIM, J. W.; NG, P. K. W. Natural Biopolymer-Based Nanocomposite films for Packaging Applications. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 47, p. 411-433, 2007.

SA'ENZ DE BURUAGA, A.; DE LA CAL, J. C.; ASUA, J. M. Inverse microemulsion polymerization of MADQUAT initiated with sodium metabisulfite. **Polymer**, v. 41, p. 1269-1276, 2000.

SAJJADI, S.; JAHANZAD, F. Comparative study of monomer droplet nucleation in the seeded batch and semibatch miniemulsion polymerisation of styrene. **European Polymer Journal**, v. 39, p. 785-794, 2003

SALAHUDDIN, N.; AKELAH, A. Synthesis and characterization of poly(styrene-maleic anhydride)-montmorillonite nanocomposite. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 13, n. 5, p. 339-345, 2002.

SAMER, C. J.; SCHORK, F. J. Miniemulsion Copolymerization in Batch and Continuous Reactors. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 38, n.5, p. 1792-1800, 1999.

SANTOS, A. M. **Estudo da copolimerização em emulsão de estireno com acrilato de n-butila**. 1992. 164p. Dissertação (Mestrado). Instituto de Macromoléculas. UFRJ, Rio de Janeiro R.J., 1992.

SANTOS, A. M. **Etude de la Copolymerisation en Emulsion du Styrene avec L'Acrylate de n-Butyle en Presence des Acides Acrylique et Methacrylique: Effet du pH sur le Mecanisme de Polymerisation et sur les Proprietes des Copolymeres**. 1996. 150p.Thèse (Doctorat). Université Claude Bernard, Lyon, France, 1996.

SANTOS, A. M.; VINDEVOGHEL, PH.; GRAILLAT, C.; GUYOT, A.; GUILLOT, J. Study of the thermal decomposition of potassium persulfate by potentiometry and capillary electrophoresis. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 34, p. 1271-1281, 1996.

SANTOS, A. M.; MCKENNA, T. F.; GUILLOT, J. Emulsion copolymerization of styrene and n-butyl acrylate in presence of acrylic and methacrylic acids: effect of pH on kinetics and carboxyl group distribution. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 65, p. 2343-2355, 1997.

SANTOS P. S., **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2ª ed. S. Paulo; Editora Edgard Blücher, v. 1, 1992.

SANTOS P. S., **Tecnologia de Argilas, aplicada às argilas brasileiras**. 1ª ed. S. Paulo: Editora Edgard Blücher, 1975.

SCHORK, F. J.; POEHLEIN, G. W.; WANG, S.; REIMERS, J.; RODRIGUES, J.; SAMER, C. Miniemulsion polymerization. **Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 153, n. 1-3, p. 39-45, 1999.

SHAH, D.; FYTAS, G.; VLASSOPOULOS, D.; DI, J.; SOGAH, D.; GIANNELIS, E. P. Structure and Dynamics of Polymer-Grafted Clay Suspensions. **Langmuir**, v. 21, n. 1, p. 19-25, 2005.

SHAO, W.; WANG, Q.; CHEN, Y.; GU, Y. Preparation and Properties of Polypropylene/Vermiculite Nanocomposite Through Solid-State Shear Compounding (S3C) Method Using Pan-Mill Equipment. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 21, n. 2, p. 173-179, 2006.

SHEN, Z.; SIMON, G. P.; CHENG, Y. Saturation ratio of poly(ethylene oxide) to silicate in melt intercalated nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 39, n. 9, p. 1917-1924, 2003.

SHI, H.; LAN, T.; PINNAVAIA, T. J. Interfacial effects on the reinforcement properties of polymer-organoclay nanocomposites. **Chemistry of Materials**, v. 8, p. 1584-1587, 1996.

SHIOYAMA, H. Polymerization of isoprene and styrene in the interlayer spacing of graphite. **Carbon**, v. 35, p. 1664-1665, 1997.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. **Inorganic Chemistry**. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 1995.

SINHA RAY, S.; OKAMOTO, K.; OKAMOTO, M. Structure-Property Relationship in Biodegradable Poly(butylene succinate)/Layered Silicate Nanocomposites. **Macromolecules**, v. 36, n. 7, p. 2355-2367, 2003.

SINHA RAY, S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v.28, p. 1539-1641, 2003.

SUDHA; J. D.; SASIKALA; T. S. Studies on the formation of self-assembled nano/microstructured polyaniline-clay nanocomposite (PANICN) using 3-pentadecyl phenyl phosphoric acid (PDPPA) as a novel intercalation agent cum dopant. **Polymer**, v. 48, p. 338-347, 2007.

SUN, Q.; DENG, Y.; WANG, Z. L. Synthesis and Characterization of Polystyrene-Encapsulated Laponite Composites via Miniemulsion Polymerization. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 289, p. 288-295, 2004.

TAKASU, M.; SHIROYA, T.; TAKESHITA, K.; SAKAMOTO, M.; KAWAGUCHI, H. Preparation of colored latex containing oil-soluble dyes with high dye content by mini-emulsion polymerization. **Colloid and Polymer Science**, v. 282, n. 2, p. 119-126, 2003.

THENG, B. K. G. **The Chemistry of Clay-Organic Reactions**, 1st ed. New York: Wiley, 1974.

THOMPSON, D. W.; BUTTERWORTH, J. T. The nature of Laponite and its aqueous dispersions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 151, p. 236-243, 1992.

THOSTENSON, E. T.; LI, C.; CHOU, T. Nanocomposites in context. **Composites Science and Technology**, v. 65, p. 491-516, 2005.

TIARKS, F.; LANDFESTER, K.; ANTONIETTI, M. Preparation of Polymeric Nanocapsules by Miniemulsion Polymerization. **Langmuir**, v. 17, p. 908, 2001b.

TIARKS, F.; LANDFESTER, K.; ANTONIETTI, M. Silica Nanoparticles as Surfactants and Fillers for Latexes Made by Miniemulsion Polymerization. **Langmuir**, v. 17, p. 5775, 2001a.

TILLIER, D. L.; MEULDIJK, J.; KONING, C. E. Production of colloiddally stable latices from low molecular weight ethylene-propylene-diene copolymers. **Polymer**, v.44, n. 26, p. 7883-7890, 2003.

TOMBÁ CZ, E.; SZEKERES, M. Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. **Applied Clay Science**, v. 27, p. 75-94, 2004.

TONG, Z.; DENG, Y. Synthesis of Water-Based Polystyrene-Nanoclay Composite Suspension via Miniemulsion Polymerization. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 2641-2645, 2006.

UGELSTAD, J.; EL-AASSER, M. S.; VANDEERHOFF, J. W. Emulsion polymerization – Initiation of polymerization in monomer droplets. **Journal of Polymer Science Part C-Polymer Letters**, v. 11, n. 8, p. 503-513, 1973.

USUKI, A.; KOJIMA, Y.; KAWASUMI, M.; OKADA, A.; FUKUSHIMA, Y.; KURAUCHI, T.; KAMIGAITO, O. Synthesis of nylon 6-clay hybrid. **Journal of Materials Research**, v. 8, n. 5, p. 1179-1184, 1993.

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

VAIA, R. A; GIANNELIS, E. P. Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates. **Macromolecules**, v. 30, p. 7990-7999, 1997a.

VAIA, R. A; GIANNELIS, E. P. Polymer Intercalation in organically-modified layered silicates: Model predictions and experiment. **Macromolecules**, v. 30, 8000-8009, 1997b.

VAIA, R. A.; ISHII, H.; GIANNELIS, E. P. Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. **Chemistry of Materials**, v. 5, p. 1694-1696, 1993.

VAIA, R. A.; JANDT, K. D.; KRAMER, E. J.; GIANNELIS, E. P. Kinetics of Polymer Melt Intercalation. **Macromolecules**, v. 28, n. 24, p. 8080–8085, 1995.

VAIA, R. A.; JANDT, K. D.; KRAMER, E. J.; GIANNELIS, E. P. Microstructural Evolution of Melt Intercalated Polymer-Organically Modified Layered Silicates Nanocomposites. **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 11, p. 2628–2635, 1996.

VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Preparation of organophilic clays from a Brazilian smectitic clay. **Advanced Powder Technology II Key Engineering Materials**, v. 189, n. 1, p. 203–207, 2001.

VAN HAMERSVELD, E. M. S.; VAN ES J. J. G. S.; CUPERUS F. P. Oil-acrylate hybrid emulsions, mini-emulsion polymerization and characterization. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 153, p. 285–296, 1999.

VAN ZYL, A. J. P.; WET-ROOS, D.; SANDERSON, R. D.; KLUMPERMAN, B. The role of surfactant in controlling particle size and stability in the miniemulsion polymerization of polymeric nanocapsules. **European Polymer Journal**, v. 40, p. 2717–2725, 2004.

VOORN, D. J.; MING, W.; VAN HERK, A. M. Clay platelets encapsulated inside latex particles. **Macromolecules**, v. 39, p. 4654–4656, 2006b.

VOORN, D. J.; MING, W.; VAN HERK, A. M. Controlled heterocoagulation of platelets and spheres. **Langmuir**, v. 21, p. 6950–6956, 2005.

VOORN, D. J.; MING, W.; VAN HERK, A. M. Polymer-Clay Nanocomposite Latex Particles by Inverse Pickering Emulsion Polymerization Stabilized with Hydrophobic Montmorillonite Platelets. **Macromolecules**, v. 39, n. 6, p. 2137–2143, 2006a.

WANG, C.; CHU, F.; GRAILLAT, C; GUYOT, A.; GAUTHIER, C.; CHAPEL, J. P. Hybrid polymer latexes: acrylics–polyurethane from miniemulsion polymerization: properties of hybrid latexes versus blends. **Polymer**, v. 46, p. 1113–1124, 2005.

WANG, D.; WILKIE, C. A. A stibonium-modified clay and its polystyrene nanocomposite. **Polymer Degradation and Stability**, v. 82, p. 309–315, 2003.

WANG, D.; ZHU, J.; YAO, Q.; WILKIE, C. A. A Comparison of Various Methods for the Preparation of Polystyrene and Poly(methyl methacrylate) Clay Nanocomposites. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 9, p. 3837-3843, 2002.

WANG, M. S.; PINNAVAIA, T. J. Clay-Reinforced Epoxy Nanocomposites. **Chemistry of Materials**, v. 6, p. 2216-2219, 1994.

WANG, S. T.; SCHORK, F. J., POEHLEIN, G. W.; GOOCH, J. W. Emulsion and Miniemulsion Copolymerization of Acrylic Monomers in Presence of Alkyd Resin. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 60, p. 2069-2076, 1996.

WANG, S.; POEHLEIN, G. W.; SCHORK, F. J. Miniemulsion polymerization of styrene with chain transfer agent as cosurfactant. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 35, n. 4, p. 595-603, 1997.

WANG, T.; WANG, M.; ZHANG, Z.; GE, X., FANG, Y. Preparation of core (PBA/layered silicate)-shell (PS) structured complex via γ -ray radiation seeded emulsion polymerization. **Materials Letters**, v. 60, p. 2544-2548, 2006.

WANG, Y.; ZHANG, L. Effects of characteristics of rubber, mixing and vulcanization on the structure and properties of rubber/clay nanocomposites by melt blending. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 289, n. 10, p. 890-894, 2004.

WEBSTER, A. J., CATES, M. E. Stabilization of Emulsions by Trapped Species. **Langmuir**, v. 14, p. 2068-2079, 1998.

WEIMER, M. W.; CHEN, H.; GIANNELIS, E. P.; SOGAH, Y. Direct synthesis of dispersed nanocomposites by in situ living free radical polymerization using a silicate-anchored initiator. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, p. 1615-1616, 1999.

WERNE, T.; PATTEN; T. E. Preparation of structurally well defined polymer-nanoparticle hybrids with controlled/living radical polymerization. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, p. 7409-7410, 1999.

WILSON JR., O. C.; OLORUNYOLEMI, T.; JAWORSKI, A.; BORUM, L.; YOUNG, D.; SIRIWAT, A.; DICKENS, E.; ORIAKHI, C.; LERNER, M. Surface and interfacial properties

of polymer-intercalated layered double hydroxide nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 15, p. 265-279, 1999.

XI, Y.; DING, Z.; HE, H.; FROST, R. L. Structure of organoclays—an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 277, p. 116–120, 2004.

XI, Y.; MARTENS, W.; HE, H.; FROST, R. L. Thermogravimetric analysis of organoclays intercalated with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 81, n. 1, p. 91-97, 2005.

XIE, W.; HWU, J. M.; JIANG, G. J., BUTHELEZI, T. M.; PAN, W. P. A study of the effect of surfactants on the properties of polystyrene-montmorillonite nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, v. 43, p. 214-222, 2003.

XU, M.; CHOI, Y. S.; KIM, Y. K.; WANG, K. H.; CHUNG, I. J. Synthesis and characterization of exfoliated poly(styrene-co-methyl methacrylate)/clay nanocomposites via emulsion polymerization with AMPS. **Polymer**, v. 44, p. 6387-6395, 2003.

XU, Y.; BRITAIN, W. J. Preparation of polyacrylate-clay nanocomposites by in-situ polymerization and heterocoagulation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, n. 6, p. 3850-3855, 2006.

XU; Y.; BRITAIN, W. J., VAIA, R. A.; PRICE, G. Improving the physical properties of PEA/PMMA blends by the uniform dispersion of clay platelets. **Polymer**, v. 47, p.4564-4570, 2006.

YANO, K.; USUKI, A.; OKADA, A.; KURAUCHI, T.; KAMIGAITO, O. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid. **Journal of Polymer Science A: Polymer Chemistry**, v. 31, n. 10, p. 2493-2498, 1993.

YEH, J. M.; HUANG, H. Y.; CHEN, C. L.; SU, W. F.; YU, Y. H. Siloxane-modified epoxy resin-clay nanocomposite coatings with advanced anticorrosive properties prepared by a solution dispersion approach. **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 2753–2763, 2006.

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

YU, Z. Q.; JI, X. L.; NI, P. Living radical miniemulsion polymerization by RAFT in the presence of beta-cyclodextrin. **Colloid and Polymer Science**, v. 285, n. 2, p. 211-218, 2006.

ZAX, D. B.; YANG, D. K.; SANTOS, R. A., HEGMANN, H.; GIANNELIS, E. P.; MANIAS E. Dynamical heterogeneity in nanoconfined poly(styrene) chains. **Journal of Chemical Physics**, v. 112, p. 2945-2951, 2000.

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

ZHANG, S.; HORROCKS, A. R. A review of flame retardant polypropylene fibres. **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 1517-1538, 2003.

ZHANG, S. -W.; ZHOU S. -X.; WENG, Y. -M.; WU, L. -M. Synthesis of SiO₂/Polystyrene Nanocomposite Particles via Miniemulsion Polymerization. **Langmuir**, v. 21, p. 2124-2128, 2005.

ZHAO, H.; FARRELL, B. P.; SHIPP, D. A. Nanopatterns of poly(styrene-block-butyl acrylate) block copolymer brushes on the surfaces of exfoliated and intercalated clay layers. **Polymer**, v. 45, p. 4473-4481, 2004.

ZHAO, Q.; SAMULSKI, E. T. A comparative study of poly(methyl methacrylate) and polystyrene/clay nanocomposites prepared in supercritical carbon dioxide. **Polymer**, v. 47, p. 663-671, 2006.

ZHAO, Q.; SAMULSKI, E. T. In Situ Polymerization of Poly(methyl methacrylate)/Clay Nanocomposites in Supercritical Carbon Dioxide. **Macromolecules**, v. 38, p. 7967-7971, 2005.

ZHULINA, E.; SINGH, C.; BALAZS, A. Attraction between surfaces in a polymer melt containing telechelic chains: Guidelines for controlling the surface separation in intercalated polymer-clay composites. **Langmuir**, v. 15, p. 3935-3943, 1999.

ZU PUTLITZ, B.; LANDFESTER, K.; FISCHER, H.; ANTONIETTI, M. The generation of "armored latexes" and hollow inorganic shells made of clay sheets by templating cationic miniemulsions and latexes. **Advanced Materials**, v. 13, n. 7, p. 500-503, 2001.

APÊNDICE A – ESTUDO DA MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE AMOSTRAS DE ARGILAS NACIONAIS (MMT), ORIGINÁRIAS DO ESTADO DA PARAÍBA.

A.1. Introdução

A obtenção de látices híbridos contendo argilominerais concentra-se essencialmente na melhora da afinidade físico-química entre o monômero/polímero e o argilomineral. Como descrito na revisão da literatura, o grupo de pesquisa de Bourgeat-Lami sintetizou (BOURGEAT-LAMI et al., 2005; HERRERA et al., 2004), via polimerização miniemulsão, látices de estireno e acrilato de butila utilizando como nanopartículas a laponita. A laponita é uma hectorita sintética, cuja espessura das camadas é de cerca de 1 nm e as dimensões laterais são de aproximadamente de 300 Å. Para melhorar a afinidade polímero/argila, a laponita foi modificada com silanos, os quais grafitezaram na borda das camadas do argilomineral. Neste caso em particular, látices estáveis foram obtidos e as amostras de látice exibiram uma estrutura de nanocompósito, com camadas de argilas cobrindo a superfície do látex, numa estrutura tipo *core-shell* (com o *core* é formado por partículas de látex e o *shell* é formado por lamelas de argila).

Microestruturas similares foram obtidas por Choi, Xu e Chung (2005), a partir de látices de ABS, obtidos por polimerização em emulsão, contendo uma mistura de MMT natural sódica e laponita. Entretanto, este tipo de morfologia não é sempre observado, quando a laponita é tratada com um sal quaternário de amônio, lamelas esfoliadas de argila podem ser encapsuladas pelas partículas de látex. Por outro lado, quando somente argila esmectítica natural é empregada como nanopartícula, modificada com sal quaternário de amônio, as partículas de

látices obtidas por polimerização miniemulsão encapsulam, apenas parcialmente, as lamelas de argila e látices estáveis não são obtidos (TONG; DENG, 2006). Este tipo de microestrutura pode ser explicado pelo fator das camadas de esmectita natural possuírem dimensões laterais que podem atingir alguns microns, ou seja, as lamelas podem atingir dimensões superiores à das partículas de látex.

Assim, pode-se concluir que o processo de modificação utilizada na argila empregada como nanopartícula é de fundamental importância para a obtenção de um material híbrido, o que justifica a grande procura por surfatantes eficientes para cada caso de material a ser estudado. Além disto, quando se utiliza material natural como nanopartícula, as dimensões das camadas do argilomineral são, também, de fundamental importância para a obtenção de látices híbridos com estrutura de nanocompósitos, bem como para obtenção de látices estáveis.

Esta etapa de preparação de argilas foi realizada no departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais na EPUSP, como atividade realizada dentro do projeto "Sínteses de látices híbridos reforçados com montmorilonita para aplicação em revestimentos especiais nas áreas de papel, têxtil e de tintas" (Edital 012/2004 do CNPq/MCT: Pesquisa e Desenvolvimento de Produtos e Processos Inovadores em Nanotecnologia) e o texto apresentado neste Apêndice é uma transcrição do relatório da jovem pesquisadora Dr. Ticiane Sanches Valera que consta no relatório parcial de atividades do projeto (SANTOS, 2006).

A.2. Objetivos

Esta etapa concentrou-se na obtenção de argilas organofílicas que serão empregadas como nanopartículas para os nanocompósitos aqui estudados. Os objetos específicos desta parte são:

- Caracterização e beneficiamento de uma argila esmectítica nacional proveniente do Estado da Paraíba;
- Tratamento das argilas utilizadas, com o objetivo de melhorar a compatibilidade polímero / argila;

- Adequação das argilas organofílicas ao material híbrido obtido, tendo como principais parâmetros: método de preparo, tipo de surfatante utilizado e dimensões do argilomineral.

A.3. Materiais e Métodos

A.3.1 – Materiais

- **Água**

Toda a água utilizada na modificação química da MMT foi deionizada.

- **Argila**

Argila esmectítica, predominantemente montmorilonita, natural e policatiônica, com denominação comercial argila CHOCOLATE. A argila é originária de Campina Grande, PB, e foi fornecida pela BUN – Bentonit União Nordeste, sem classificação granulométrica e com capacidade de troca iônica (CTC) de 75 meq/100g. A caracterização química dessa argila foi reportada por Rodrigues, Silva; M. L. P. e Silva; M. G. C. (2004). No trabalho os autores relatam o efeito da separação granulométrica e da troca dos íons metálicos cálcio por sódio na composição química da argila chocolate, analisada por fluorescência de raios-X. Os resultados são apresentados na Tabela A.1.

Tabela A.1 – Resultados da análise química da argila CHOCOLATE policatiônica e sódica, reportados por Rodrigues, M. G. F.; Silva, M. L. P. e Silva, M. G. C. (2004)

Componentes	Amostras				
	Mesh	Resultados da Análise Química (% massa)			
		35-48 (0,358 mm) sem tratament	35-48 (0,358 mm) sódica	65-100 (0,219 mm) sem tratamento	65-100 (0,219 mm) sódica
SiO₂	61,17	61,82	60,46	59,44	
Al₂O₃	16,38	16,21	16,53	16,38	
Fe₂O₃	8,00	8,03	8,44	8,39	
MgO	2,69	1,86	2,72	1,91	
CaO	0,98	0,07	0,98	0,08	
Na₂O	0,32	3,45	0,31	4,21	
TiO₂	0,85	0,85	0,85	0,83	
K₂O	0,27	0,24	0,28	0,24	
MnO	< 0,01	< 0,01	0,01	0,01	
Perda ao Fogo	9,18	7,32	9,26	8,36	

Argila esmectítica, predominantemente montmorilonita, natural e policatiônica, com denominação comercial argila BRASGEL. A argila é originária de Campina Grande, PB, e foi fornecida pela BUN - Bentonit União Nordeste, sendo classificada granulometricamente (material passável em peneiras com 200 mesh), com capacidade de troca iônica de 75 meq/100g. O íon metálico predominante na estrutura dessa argila é o cálcio. Entretanto, antes de ser comercializada, essa argila é modificada, passando por um processo de troca catiônica, onde os íons cátion são substituídos por íons sódio. A Tabela A.2 apresenta a composição química média, obtida por fluorescência de raios-X, da argila Brasgel (resultado fornecido pela empresa BUN).

Tabela A.2 – Resultado da análise química da argila BRASGEL sódica, fornecido pela empresa Bentonit União Nordeste

Componentes	Brasgel (#200) Análise Química (% massa)
SiO ₂	51,5
Al ₂ O ₃	18
Fe ₂ O ₃	8
MgO	2
CaO	<1
Na ₂ O	1,3
TiO ₂	<1
K ₂ O	<1
Perda ao Fogo (%)	7%

- o **Sal quartenário de amônio**

Cloreto ou brometo de hexadecil (comercialmente "cetil") trimetil amônio (CTAC-50 ou CTAB) e cloreto de alquil dimetil benzil amônio (Dodigen 226), fornecidos pela empresa Clariant do Brasil.

A.3.2 – Metodologia de modificação das argilas

- o **Moagem e classificação granulométrica das argilas:**

As argilas foram moída em um moinho de bolas e granulometricamente. Para a separação granulométrica, um conjunto de 4 peneiras foi montado, como ilustra a Figura A.1, o qual também inclui um recipiente de fundo, que armazena o material que atravessou a última peneira. Este conjunto foi submetido à

vibração mecânica por pelo menos 30 minutos. Ao final de cada ciclo de separação, o material retido em cada peneira e no recipiente de fundo foi separado. A Figura A.1 mostra também a classificação de cada peneira, segundo norma ASTM, e suas respectivas aberturas.

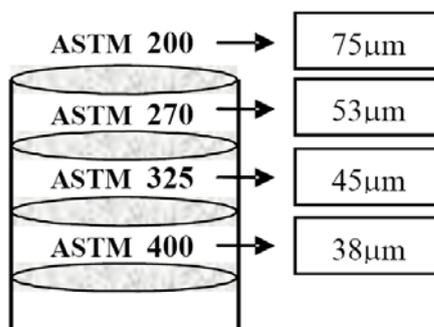


Figura A.1. Ilustração do conjunto de peneiras utilizadas para classificar por tamanho as argilas esmectíticas

Foi classificada também uma granulometria de argila a partir de dispersões coloidais. Essa classificação de argila foi obtida através da dispersão de Na-MMT em água (10 g/l) e separação da fração decantada. A fração de argila que permanece em suspensão de forma estável por tempo indeterminado é chamada de *coloidal*. A argila coloidal possui pelo menos uma de suas dimensões na faixa de valores de 0,1µm a 0,001µm para não sedimentar pela ação da gravidade e apresenta movimento browniano (SANTOS, 1992) e seu tamanho médio é considerado como sendo menor que 1µm (TOMBÁ CZ; SZEKERES, 2004).

o **Modificação química da argila com sal de amônio quaternário**

Os métodos utilizados para a preparação das argilas organofílicas foram baseados na metodologia desenvolvida por VALENZUELA-DÍAZ (2001) e consistiram-se basicamente das seguintes etapas:

1. Desagregação da argila em almofariz ou moagem da argila e peneiração em malha específica;
2. Dispersão convencional da argila em água (por 30min.);
3. Aquecimento da dispersão (97-98°C) e adição de carbonato de sódio (processo de troca dos íons metálicos presentes na argila policatiônica por íons sódio – aplicável somente para a argila CHOCOLATE)

4. Adição do sal quaternário de amônio em quantidade calculada considerando a CTC da argila utilizada (30 min. a temperatura ambiente);
5. Filtração, lavagem e secagem a temperatura ambiente;
6. Desagregação da argila em almofariz.

As etapas acima descritas representam processos tradicionalmente descritos na literatura para modificação de argilas sódicas, com o objetivo de torná-las organofílicas. Como descrito, a literatura relata que parâmetros importantes para a obtenção de nanocompósitos, via polimerização *in situ*, são tipo de surfatante utilizado para modificar a argila sódica, o tamanho das lamelas individuais dos argilominerais e parâmetros do processo de modificação da argila. Assim, em função dos objetivos deste projeto, obtenção de látices híbridos, novos métodos de purificação e modificação de argilas sódicas também foram estudados. Mantendo-se fixos os parâmetros: sal quaternário de amônio utilizado durante a troca iônica, tipo de argila e granulometria, pôde-se dividir a metodologia empregada em 6, designadas por métodos 1 a 6. O sal quaternário de amônio utilizado inicialmente foi o cloreto de hexadecil trimetil amônio (CTAC), a argila utilizada foi a Bragsel e a granulometria empregada corresponde ao material que passou em peneira ASTM 400, ou seja, com tamanho de partícula inferior a 38 μ m. Os 6 métodos utilizados podem ser sucintamente descritos como:

- Método 1: a dispersão da argila em água foi favorecida pelo emprego de uma eficiente homogeneização mecânica;
- Método 2: o tempo de inchamento da argila sódica em água foi aumentado;
- Método 3: o tempo de troca do íon sódio pelo sal quaternário de amônio foi aumentado;
- Método 4: a troca do íon metálico pelo sal orgânico foi realizada a temperatura de 60°C,
- Método 5: os tempos de inchamento e de troca iônica foram aumentados;
- Método 6: o tempo de inchamento foi aumentado e a troca foi realizada a temperatura de 60°C.

A.3.3 – Caracterizações das argilas

As argilas policatiônica, sódica e modificada foram caracterizadas por difração de Raios-X (DRX) utilizando-se um difratômetro Philips X'Pert MPD com radiação $K\alpha$ de Cu e taxa de varredura de $1^\circ(2\theta)/\text{min}$. Pela DRX é possível medir o espaçamento entre as lamelas do silicato através da Lei de Bragg ($n\lambda=2d.\text{sen}\theta$, onde n é a ordem de difração, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de difração) e, desta maneira, saber se o polímero/monômero penetrou entre as camadas de argila formando uma estrutura intercalada. A análise pode ser feita através da observação do pico correspondente ao plano (100) da argila, denominado espaçamento basal (d_{001}).

A distribuição granulométrica do material foi analisada por dispersão de laser, em instrumento Malvern Mastersizer E, presente no Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP. A análise foi realizada com as partículas de argila em suspensão aquosa sob agitação, e sem a presença de aditivos ou defloculantes, de maneira que alguma aglomeração de partículas é sempre esperada. A área superficial específica das partículas de argila foi analisada pelo método BET (adsorção de nitrogênio) em equipamento Micromeritics ASAP 2010. A caracterização química da argila BRASGEL, a diferentes granulometrias, foi realizada por fluorescência de raios-X, em aparelho Philips modelo PW2400.

A afinidade das argilas organofílicas por compostos orgânicos foi avaliada qualitativamente, utilizando-se um teste baseado no Standard Test Method for Swell Index of Clay Mineral Component of Geosynthetic Clay Linera (ASTM D 5890 – 95). Segundo este teste, quantidades pré-estabelecidas de argila são adicionadas a uma proveta de 100 mL, previamente preenchida com 40mL do líquido a ser testado, no caso, monômero de estireno. Transcorrido o tempo de 24 horas, mede-se a variação de volume da argila sedimentada resultante. Os valores obtidos podem ser divididos em três faixas, de acordo com os critérios estabelecidos por Valenzuela-Díaz (1994):

- Não inchamento: valores iguais ou inferiores a 4mL/g.
- Inchamento baixo: valores de 5mL/g a 8mL/g.
- Inchamento médio: valores de 9mL/g a 15mL/g.

- Alto inchamento: valores superiores a 15mL/g.

A.4. Resultados e Discussões

Nesta etapa serão apresentados os resultados de caracterização das argilas empregadas no presente trabalho. Os resultados serão divididos de acordo com o tipo de argila estudada: argila CHOCOLATE e argila BRASGEL.

A.4.1 – Argila CHOCOLATE

A argila Chocolate foi inicialmente empregada como matéria-prima para a obtenção das argilas organofílicas que foram utilizadas como nanopartículas para a síntese dos látices híbridos. A argila foi fornecida na forma bruta e apresentava, visualmente, três camadas, com colorações distintas. Estas três colorações foram separadas e caracterizadas por difração de raios-X, visando à identificação dos principais picos correspondentes a argila esmectítica, bem como dos minerais acessórios. Numa etapa posterior, as camadas distintas foram misturadas, em proporções iguais, e moídas. Os difratogramas de raios-X das amostras da argila CHOCOLATE, como recebida, são apresentados na Figura A.2, onde as camadas foram denominadas: clara, intermediária e escura, de acordo com sua coloração. A Figura A.2 também apresenta o difratograma da argila misturada e moída, e uma fotografia das diferentes camadas. As distâncias interplanares, referente ao plano $d_{(001)}$, são mostradas na Tabela A.3.

Nas curvas de difração de raios-X das diferentes camadas e da argila misturada e moída observa-se a presença dos principais picos que caracterizam uma argila do grupo da esmectita, mais precisamente da argila montmorilonita. Estes picos estão indicados na Figura pela nomenclatura MMT. Outro pico presente nas curvas de difração e bem pronunciado na curva da mistura moída refere-se ao quartzo (referenciado na Figura A.2 pela nomenclatura Quartzo), mineral acessório frequentemente encontrado em argilas naturais. O pico correspondente ao plano (100) da argila montmorilonita encontra-se a aproximadamente 3° ($2\theta = 6^\circ$). A presença de picos com menor intensidade e com a base alargada pode indicar defeitos na estrutura do argilomineral

decorrentes de uma má cristalização (Santos, 1975). Assim, a fase clara pode apresentar maior irregularidade estrutural do que as demais, uma vez que os picos característicos da MMT apresentam-se mais alargados e menos intensos, tanto a 3° quanto para ângulos maiores. Como conseqüência do processo de mistura das camadas, o pico correspondente ao plano (100) da mistura moída mostra-se intenso, porém não muito afilado. O espaçamento basal de todas as amostras é praticamente o mesmo e o valor obtido é característico de argilas do grupo da esmectita, que possuem como principal cátion trocável o cálcio.

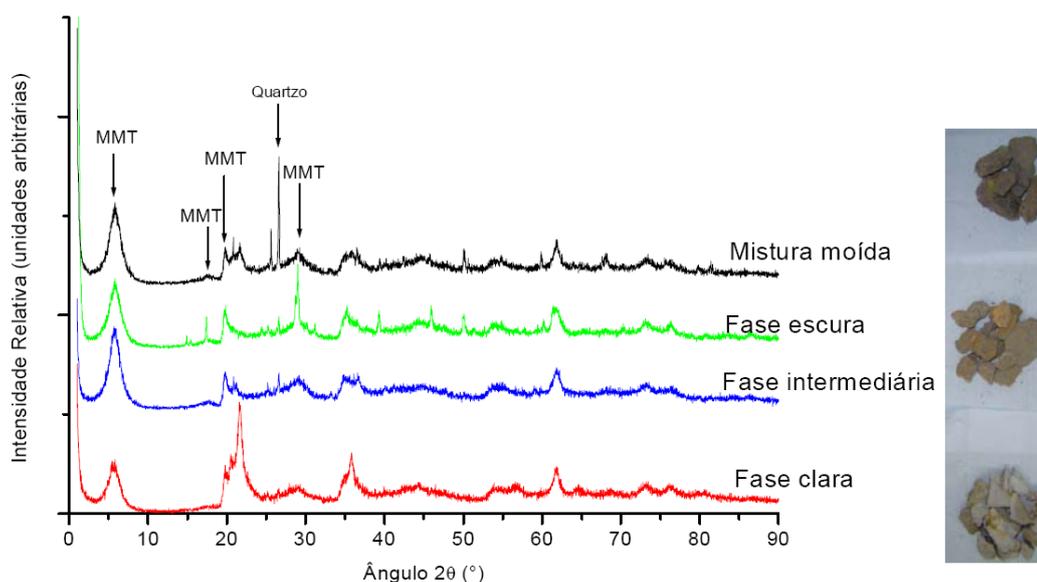


Figura A.2. Curvas de difração de raios-x das camadas que compõem a argila CHOCOLATE e da mistura moída. A fotografia ao lado mostra as diferentes camadas da argila CHOCOLATE, de cima para baixo: escura, intermediária e clara.

Tabela A.3 – Espaçamento basal $d(001)$ das camadas da argila CHOCOLATE e da mistura

Amostras	d_{001} (nm)
Camada escura	1,52
Camada intermediária	1,54
Camada clara	1,52
Mistura moída	1,52

A composição da argila Chocolate tal como fornecida vai variar de acordo com o tipo de mistura a ser realizada, bem como com o local de extração da

mesma. Assim, a apresentação dos resultados acima é importante para salientar que quando se trabalha com um material natural como as argilas, deve-se ter grande preocupação com o controle de sua composição, principalmente porque suas características estruturais são de grande importância na obtenção das argilas organofílicas e para as propriedades do material compósito final.

A argila Chocolate misturada e moída foi modificada com os sais orgânicos CTAC-50 e Dodigen 226, seguindo o método de preparo descrito por Valenzuela-Díaz (2001). A faixa granulométrica da argila utilizada no processo de troca com os sais foi a seguinte: material com tamanho de partícula menor que 75 μm (peneira ASTM 200). A Figura A.3 apresenta as curvas de difração de raios-X destas amostras e a Tabela A.4 apresenta os valores do espaçamento interplanar $d_{(001)}$.

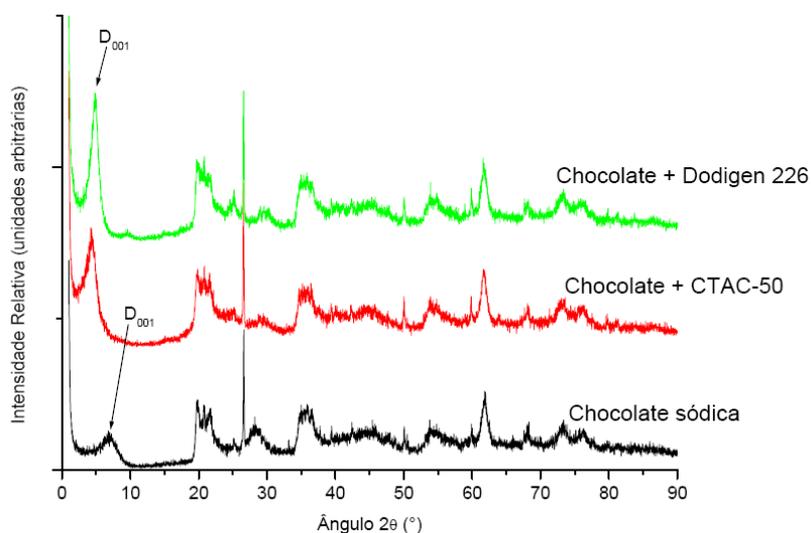


Figura A.3. Curvas de difração de raios-x da argila CHOCOLATE sódica e organofílica

Tabela A.4 – Espaçamento basal $d_{(001)}$ da argila CHOCOLATE sódica e organofílica

Amostras	d_{001} (nm)
Chocolate sódica	1,36
Chocolate+CTAC - 50	2,06
Chocolate+Dodigen 226	1,84

O valor de espaçamento basal obtida para a argila Chocolate sódica é típico de argila montmorilonita que apresenta como principal cátion trocável o

sódio, comprovando que o processo de troca de íons cálcio por sódio realizado neste trabalho foi efetivo (Santos, 1975). Um deslocamento do pico referente ao plano (100) para ângulos menores, em relação ao pico da argila sódica, pode indicar intercalação de moléculas orgânicas nas lamelas da argila (Alexandre, 2000). Pelos valores obtidos, observa-se que há aumento de 0,70nm e de 0,48nm, respectivamente, nos valores de espaçamento basal das argilas modificadas com CTAC e Dodigen, em relação ao espaçamento basal da argila sódica. Logo, os resultados indicam que os sais quaternários penetraram no espaço interlamelar e que o sal CTAC causa uma maior separação das lamelas.

A Tabela A.5 apresenta os resultados de inchamento realizados com a argila Chocolate sódica e organofílica, usando como substância orgânica o monômero de estireno, o qual representa um dos objetos de estudo deste trabalho.

Tabela A.5 – Valores do inchamento da argila CHOCOLATE em estireno.

<i>Amostra</i>	<i>Inchamento</i>
Chocolate fina+CTAC50:	11 ml
Chocolate fina+Dodigen 226:	10 ml
Chocolate sódica	-

Os valores de inchamento obtidos para as amostras de argila Chocolate modificada com os sais quaternários Dodigen e CTAC podem ser classificados, segundo o critério estabelecido por Valenzuela-Díaz como médio inchamento. Entretanto, estes valores atingiram valores médios maiores (cerca de 12 mL) e alto inchamento (cerca de 15 mL) para as argilas tratadas com Dodigen e CTAC, respectivamente, quando a proveta foi agitada e a medida realizada após 48 horas. Os resultados indicam que o monômero de estireno pode entrar no espaço interlamelar, na presença do sal quaternário, e promover a separação das lamelas de argila. Entretanto, o processo pode ser lento e pode também ser facilitado através de uma melhor dispersão da argila no monômero.

Os resultados aqui apresentados mostraram que os processos de troca do íon metálico predominante na argila Chocolate, cálcio, pelo íon sódio, assim como a posterior troca do íon sódio pelo sal quaternário de amônio foram efetivos para a obtenção de uma argila natural organofílica. O uso do sal CTAC

como surfatante para modificar a argila Chocolate levou a maiores valores de espaçamento basal, o que esta de acordo com muitos resultados descritos na literatura, que apontam os sais com longas cadeias alquílicas como muito eficientes no processo de intercalação no espaço interlamelar (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000).

Entretanto, apesar dos resultados obtidos, o uso de uma argila policatiônica bruta como matéria-prima para a obtenção de argilas organofílicas implica na adição de operações unitárias adicionais no processo de modificação das argilas, e como esta argila tem baixo valor agregado, as empresas que a comercializam não possuem interesse em adicionar etapas adicionais ao seu processo de beneficiamento. Além disso, não há, até o momento, garantias por parte dos fornecedores de um controle de qualidade deste material. Assim, apesar de representar uma argila do grupo da esmectita muito abundante no Estado da Paraíba e de baixo valor agregado, optamos por estudar outra argila, de maior valor agregado, e cujo controle de qualidade é mais rigoroso. Analisando as opções disponíveis, optamos por utilizar a argila denominada Brasgel, comercializada pelo mesmo fornecedor da argila CHOCOLATE. Esta argila é policatiônica mas é modificada na própria empresa fornecedora, apresentando ao final do processo de beneficiamento sódio como cátion trocável predominante e tamanho de partícula menor que 75µm. A próxima seção deste relatório trás os resultados obtidos com o emprego da argila Brasgel como matéria-prima para as argilas organofílicas naturais.

A.4.2 – Argila BRASGEL

A partir dos estudos realizados com a argila CHOCOLATE, obteve-se argilas organofílicas a partir de uma argila do grupo da esmectita, natural e de origem nacional, o que ainda é pouco relatado na literatura e, segundo nosso conhecimento, ainda não é realizado industrialmente no Brasil. Assim, a partir desta primeira etapa, esta parte do projeto concentrou-se na melhora do processo de modificação das argilas e em adequar as argilas organofílicas ao processo de síntese dos látices híbridos. Os principais pontos abordados foram: método de preparação da argila organofílica, tipo de surfatante empregado e dimensões do argilomineral.

A argila BRASGEL, tal como recebida, foi moída e classificada granulométrica por peneiramento, com o objetivo de desagregar os aglomerados do argilomineral, reduzir as dimensões dos tactóides e até mesmo, das camadas individuais de argila. A argila que passou em peneira ASTM 200 foi analisada por difração de raios-X e os resultados obtidos foram comparados com a argila CHOCOLATE sódica (ver Figura A.4). Para avaliar os resultados do processo de moagem, a distribuição e a área superficial específica das partículas da argila Brasgel, com diferentes granulometrias, foram analisadas. A Tabela A.6 e a Figura A.5 apresentam, respectivamente, os resultados de distribuição e área específicas das partículas de argila. A Tabela A.7 apresenta a caracterização química da argila BRASGEL, com diferentes granulometrias, realizada por fluorescência de raios-X.

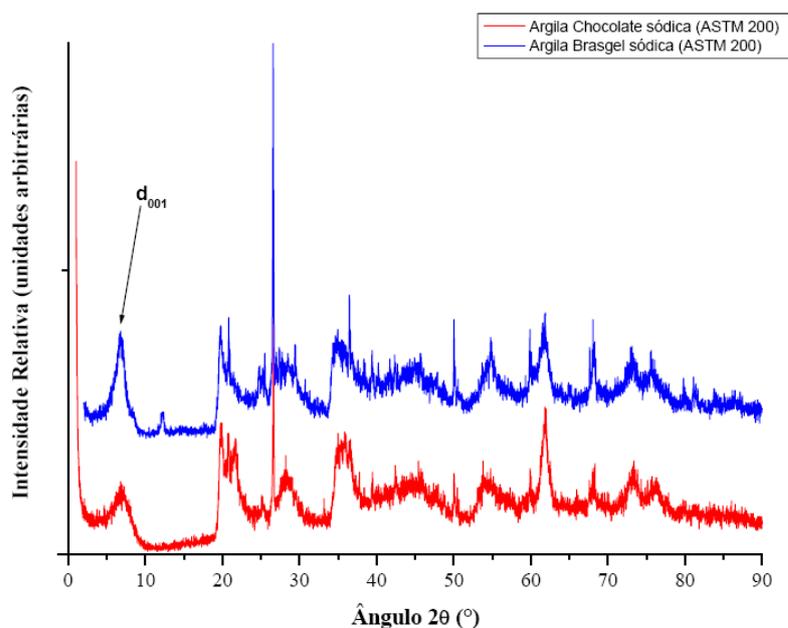


Figura A.4. Curvas de difração de raios-x das argilas CHOCOLATE sódica e BRASGEL sódica, que passaram em peneira ASTM 200.

Tabela A.6 – Área superficial específica das partículas de argila analisadas pelo método BET

Amostra	Área superficial específica (m^2/g)
Argila Brasgel (ASTM 200)	66,9
Argila Brasgel (ASTM 270)	72,9
Argila Brasgel (ASTM 325)	76,7
Argila Brasgel (ASTM 400)	86,9

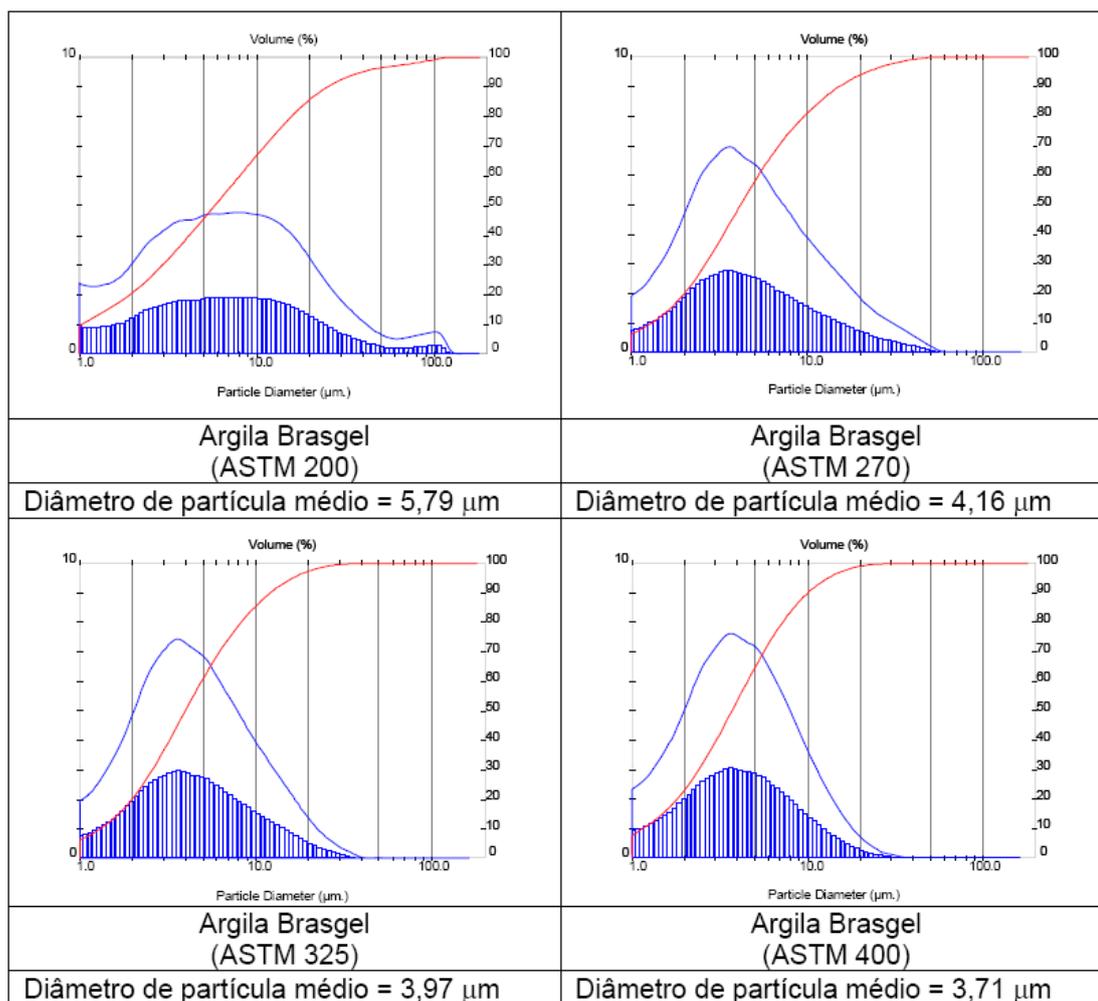


Figura A.5. Distribuição granulométrica das partículas de argila analisadas dor dispersão de laser, em instrumento Malvern.

Tabela A.7 – Caracterização química da argila BRASGEL, com diferentes granulometrias

Componentes	Brasgel (ASTM 200)*	Brasgel (ASTM 270)	Brasgel (ASTM 325)	Brasgel (ASTM 400)
	(% massa)	(% massa)	(% massa)	(% massa)
SiO ₂	51,5	53,8	53,7	53,4
Al ₂ O ₃	18	17,5	18,1	18,4
Fe ₂ O ₃	8	9,27	9,37	9,51
MgO	2	2,74	2,88	2,80
CaO	<1	1,67	1,63	1,67
Na ₂ O	1,3	2,23	1,99	2,34
TiO ₂	<1	1,22	1,20	1,22
K ₂ O	<1	1,69	1,65	1,61
Perda ao Fogo	7	9,26	9,61	9,35

* Resultado fornecido pela empresa Bentonite União Nordeste

A Figura A.4 mostra que a argila BRASGEL sódica apresenta picos característicos de argila montmorilonita mais bem definidos do que a argila CHOCOLATE. Em especial, o pico referente ao plano (100), identificado na Figura pela denominação d_{001} , mostra-se mais afilado e intenso na curva de difração da argila BRASGEL, indicando que a mesma pode apresentar estrutura cristalina mais regular que a argila CHOCOLATE. Em relação ao processo de moagem e separação granulométrica, as curvas de distribuição granulométrica das partículas de argila tendem a se descolar para valores menores de diâmetro, à medida que peneiras com menor abertura são empregadas, reduzindo o diâmetro de partícula médio. Entretanto, deve-se salientar que estes resultados não podem ser tratados como quantitativos, uma vez a presença de aglomerados é esperada, em função da ausência de um dispersante durante a medida. Os resultados de área superficial específica corroboram com as curvas de distribuição, uma vez áreas cada vez maiores são observadas, em função da redução da abertura das peneiras. As análises químicas da argila BRASGEL moída e separada confirmam que o processo de moagem está apenas desagregando / reduzindo as partículas de argila, sem afetar sua estrutura, e que independente do tipo de granulometria empregada, estamos utilizando praticamente o mesmo tipo de material. Estes resultados foram também confirmados pela análise de difração de raios-X destas amostras, apresentada na Figura A.6.

Uma vez caracterizada a argila BRASGEL, bruta e moída, que será utilizada como matéria-prima para a obtenção das argilas organofílicas, a etapa de preparação concentrou-se nos seguintes parâmetros: tipos diferentes de sal quaternário de amônio, mudança na metodologia de preparo das argilas organofílicas e granulometria das partículas de argila.

Como as argilas são compostas por argilominerais, que conferem a argila suas principais características, e minerais acessórios, optou-se também por utilizar um método de purificação das argilas. O método utilizado foi a sedimentação da argila em água, com posterior separação do material sobrenadante. Este método, além de fornecer como matéria-prima predominante os argilominerais (que são materiais naturalmente finos), também proporciona uma separação granulométrica mais efetiva. O emprego de uma argila com granulometria mais fina e com menor teor de impurezas (minerais acessórios) pode levar a obtenção de látices híbridos estáveis, pois como anteriormente

descrito, látices híbridos estáveis foram obtidos quando a argila utilizada apresenta tamanho de lamelas menores e não possui impurezas, caso da argila sintética laponita.

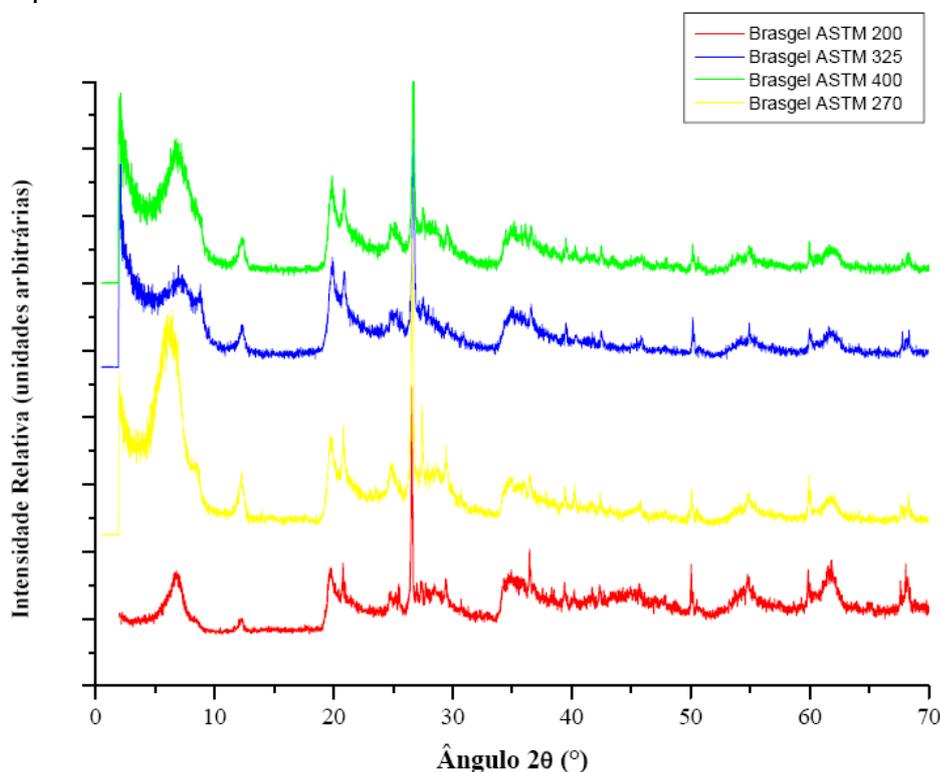


Figura A.6. Curvas de difração de raios-x da argila BRASGEL sódica, separada granulometricamente. A designação ASTM, seguida por um número, indica o tipo de peneira utilizada no processo de separação

Assim, a fim de se estabelecer a argila ótima para aplicação em nanocompósitos de estireno e acrilato de butila, as seguintes etapas foram realizadas:

1) Fixando-se os parâmetros: argila sódica (BRASGEL) e método de preparo (Método tradicional desenvolvida por Valenzuela-Diaz (2001)). Avaliação do efeito da separação granulométrica (com as diferentes peneiras empregadas, ASTM 200, 270, 325 e 400) e do tipo de sal quaternário utilizado (CTAC e Dodigen).

2) Comparar o método tradicional com o método 1 proposto neste projeto, onde se acrescenta ao método de preparo apenas uma homogeneização mais efetiva da argila sódica em água. Esta avaliação será realizada, fixando-se o tipo de argila e variando-se o tipo de sal quaternário e a granulometria.

3) Mantendo-se fixo o tipo de sal quaternário (inicialmente se utilizou o sal CTAC e agora está se empregando o Dodigen), a argila e a granulometria (inicialmente se utilizou o material que passou em peneira ASTM 400 e agora está se estudando o material sobrenadante) estão sendo avaliados os diferentes métodos de preparo de argila organofílica (1 a 6) aqui descritos.

Os resultados obtidos até o momento são bastante promissores e baseiam-se essencialmente na análise de difração de raios-X das argilas estudadas. Para ilustrar os resultados obtidos até o momento, a Tabela A.8 apresenta valores de espaçamento basal, obtidos a partir das curvas de difração de raios-X das amostras de argila BRASGEL, ASTM400, modificada com o sal quaternário CTAC, segundo os 6 métodos de preparo propostos, assim como resultados da amostra de argila BRASGEL sódica e argila BRASGEL ASTM 400, modificada com o mesmo sal, segundo o método tradicional.

Tabela A.8 – Valores de espaçamento basal da argila BRASGEL sódica e organofílica

Material	d_{001} (nm)
Brasgel sódica	1,42
Brasgel + CTAC (Método tradicional)	3,90
Brasgel + CTAC (Met. 1)	4,25
Brasgel + CTAC (Met. 2)	4,32
Brasgel + CTAC (Met. 3)	2,48
Brasgel + CTAC (Met. 4)	2,76
Brasgel + CTAC (Met. 5)	4,18
Brasgel + CTAC (Met. 6)	3,85

Os resultados apresentados na Tabela A.8 mostram que para todos os métodos utilizados, há um aumento no espaço interlamelar da argila e que maiores aumentos são obtidos para as amostras tratadas segundo os métodos 1, 2 e 5. A argila modificada segundo estes métodos apresenta valores de espaçamento basal superior à argila modificada pelo método tradicional, e até mesmo à argila Cloisite 15A, muito empregada na obtenção de nanocompósitos

de matriz polimérica, fabricada pela empresa Southern Clay Products (espaçamento basal = 3,09 nm).

Os resultados completos da obtenção e caracterização da argila BRASGEL organofílica serão apresentados posteriormente. Muitas caracterizações ainda estão em andamento, principalmente as referentes à análise de difração de raios-X, uma vez que o equipamento utilizado neste projeto, que possui configuração ideal para a detecção de baixos ângulos de difração (essenciais para a determinação do valor do espaçamento basal das argilas), ficou quebrado por aproximadamente 10 meses.

A.5. Conclusões

Nesta etapa do projeto foram obtidas e caracterizadas argilas organofílicas, a partir de argilas esmectíticas naturais e brasileiras. A argila inicialmente empregada foi substituída por uma argila comercial, de maior valor agregado e com propriedades físico-químicas superiores. Os resultados obtidos até o momento são promissores, uma vez que já se conseguiu obter argila organofílica com espaçamento basal equivalente ou superior à argila comercializada pela empresa americana Southern Clay Products.

Referências

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

BOURGEAT-LAMI, E.; HERRERA, N. N.; PUTAUX, J. L.; RECLUS, S.; PERRO, A.; RAVAIN, S.; MINGOTAUD, C.; DUGUET, E. Surface assisted nucleation and growth of polymer latexes on organically-modified inorganic particles. **Macromolecular Symposia**, v. 229, p. 32-46, 2005.

CHOI, Y. S.; XU, M.; CHUNG, I. J. Synthesis of exfoliated acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS) clay nanocomposites: role of clay as a colloidal stabilizer. **Polymer**, v. 46, p. 532-538, 2005.

HERRERA, N. N.; LETOFFE, J.; PUTAUX, J., DAVID, L.; BOURGEAT-LAMI, E. Aqueous dispersions of silyl-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.

RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, M. L. P.; SILVA, M. G. C. Caracterização da argila bentonítica para utilização na remoção de chumbo de efluentes sintéticos. **Cerâmica**, v. 50, p. 315, 2004.

SANTOS, A. M. **Síntese de látices híbridos reforçados com montmorilonita para aplicação em revestimentos especiais nas áreas de papel, têxtil e de tintas.** Processo (CNPq nº. 0.4211/2004-8) – Relatório Parcial. Lorena: EELUSP, 2006. p. 40-60.

SANTOS P. S., **Tecnologia de Argilas, aplicada às argilas brasileiras.** 1ª ed. S. Paulo: Editora Edgard Blücher, 1975.

TOMBÁ CZ, E.; SZEKERES, M. Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. **Applied Clay Science**, v. 27, p. 75-94, 2004.

TONG, Z.; DENG, Y. Synthesis of Water-Based Polystyrene-Nanoclay Composite Suspension via Miniemulsion Polymerization. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 2641-2645, 2006.

VALENZUELA-DÍAZ, F. R. **Preparação, a nível de laboratório, de algumas argilas esmectíticas organofílicas,** 1994. Tese (Doutorado), EPUSP, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.

VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Preparation of organophilic clays from a Brazilian smectitic clay. **Advanced Powder Technology II Key Engineering Materials**, v. 189, n. 1, p. 203-207, 2001.

APÊNDICE B – PRÉ-ESTUDO

B.1. Introdução

Conforme mencionado no item de materiais e métodos desta dissertação, um pré-estudo foi realizado para que fosse possível se adquirir maior conhecimento dos materiais e sistemas utilizados nesse trabalho. Esse pré-estudo compreendeu o desenvolvimento da utilização de duas argilas distintas, sendo que dentre elas uma foi selecionada para dar prosseguimento ao projeto, conforme descrito no APÊNDICE A. Foram desenvolvidos e avaliados parâmetros a serem estudados, tais como diferentes granulometrias para a carga argilomineral e diferentes tipos de sal de amônio quaternário, além de procedimentos, tais como metodologias de modificação orgânica das argilas e a dispersão da argila na fase orgânica.

A seguir são apresentados os dados referentes a esta etapa preliminar do projeto que deu sustentação para o plano de estudos que foi criado a partir de então. Por questões de tempo, alguns dos estudos desenvolvidos não foram realizados sendo apresentados portanto como sugestões para trabalhos futuros.

B.2. Procedimentos para a síntese dos látices híbridos

B.2.1 – Materiais

- o **Argila**

Argila montmorilonita natural de origem nacional previamente tratada e modificada organicamente no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, conforme descrito no APÊNDICE A.

- **Monômeros**
Estireno (fabricado pela Dow, fornecido pela IQT) com 99,8% de pureza e acrilato de *n*-butila (fabricado pela BASF, fornecido pela TEKNO) com 99,7% de pureza, ambos utilizados conforme recebidos.
- **Iniciador**
Persulfato de amônio (APS) ((NH₄)₂S₂O₈) com grau de pureza 99% gentilmente cedido pela RHODIA-Brasil, de caráter hidrofílico.
- **Surfatante**
Lauril sulfato de sódio (SLS) (C₁₂H₂₅OSO₃⁻Na⁺) sólido granulado de pureza comercial (98,99%), fornecido pela Rhodia.
- **Agente Hidrofóbico**
n-Hexadecano ≥ 99,0% de pureza (VETEC QUÍMICA FINA).
- **Água**
Toda a água utilizada nas sínteses foi deionizada.
- **Gases**
Nitrogênio grau analítico (5.0) para as reações de polimerização.
- **Reator e acessórios para a síntese**
Reator de vidro encamisado com capacidade de 250 mL, equipado com um tubo purgador de nitrogênio, condensador, banho termostático com controlador de temperatura e agitador.
- **Ultra-som**
- Processador ultra-sônico Sonics VC com potência máxima de 375W equipado com ponta de prova com 3/4" especificado para volumes de 10 - 250mL.
- **Estufa com circulação de ar**
Estufa com renovação e circulação de ar MARCONI, modelo MA037.
- **Peneira malha 270 mesh**
Peneira metálica de malha 270 mesh de tamanho pequeno para recolhimento de coágulos através de filtragem dos látices finais.
- **pH-metro**
pHmetro digital GEHAKA modelo PG2000. Calibrado diariamente com soluções tampão pH 7 e pH 4.

B.2.2 – Síntese dos látices híbridos Poli(Sty-co-BuA)/MMT em miniemulsão

As reações de síntese foram conduzidas em reatores encamisados de vidro, em processo batelada. Foram estudados os seguintes parâmetros de processo: tipo de argila (CHOCOLATE ou BRASGEL), granulometria da argila (passável em malha 200, 275, 325 ou 400 mesh), sal quaternário de amônio utilizado na modificação (CTAC/CTAB e DODIGEM 226), metodologia de modificação da argila BRASGEL (métodos 1 e 2) e tempo de inchamento da argila em monômeros (30min ou 20h). Parâmetros como a razão entre os comonômeros de estireno e acrilato de n-butila (45:55 em massa), teor de sólidos (aproximadamente 18%), teor de argila modificada (3% em relação a massa de monômeros), potência e tempo de sonificação (90% de 375W, 144s), concentração e tipo de agente hidrofóbico (hexadecano, 5% em relação a massa de monômeros), concentração e tipo de iniciador (APS, 0,5% da massa de monômeros), temperatura de reação (70°C) e tempo de reação (6h) foram fixados.

Tabela B.1 - Formulação padrão para síntese látices híbridos

Fase	Componente	g
Orgânica	Estireno	18,0
	Acrilato de butila	22,0
	MMT modificada	1,2
	Hexadecano	2,0
Aquosa	SLS	0,8
	APS	0,2
	Água deionizada	200,0

A Tabela B.1 contém dados referente a uma formulação padrão utilizada nas polimerizações. Os monômeros, estireno e acrilato de n-butila, foram colocados em um recipiente juntamente com o hexadecano e a argila organicamente modificada, compondo a fase orgânica, que foi submetida à agitação magnética por 30 minutos para dispersão da argila junto aos reagentes. Para alguns experimentos, como pode ser visualizado nos fluxogramas

representativos das sínteses realizadas (Figuras B.1 e B.2), foi utilizado um período de inchamento da argila em estireno por 20 horas sob agitação magnética. Este procedimento foi adotado em função de se expandir a região interlamelar do silicato devido à adsorção do monômero, o que representa maior possibilidade de difusão de oligo-radicaís ou cadeias em crescimento neste local (*in situ*). A utilização de somente uma espécie de monômero se deu devido ao fato de se poder controlar a perda de massa por evaporação durante o período de inchamento. Após este período a massa de estireno foi corrigida devido a perdas ocorridas por evaporação. Em seguida foi adicionada a massa de acrilato de butila e a massa de hexadecano, compondo assim a fase orgânica que foi submetida à agitação magnética durante 30 minutos para dispersão da argila junto aos reagentes.

Após o tempo de dispersão, a fase orgânica foi transferida para outro recipiente contendo a fase aquosa, composta de SLS solubilizado em água, sob forte agitação. Em seguida a dispersão foi submetida ao processo de homogeneização via sonificação, sendo resfriada em um banho de gelo, devido à grande liberação de calor provocada pelo ultra-som, para evitar polimerização por aquecimento. Imediatamente após a sonificação, a miniemulsão foi transferida para um reator equipado com um tubo purgador de nitrogênio, condensador, controlador de temperatura e agitador. Para dar início à polimerização, a temperatura foi elevada a 70°C e uma solução de APS em 10g de água foi adicionada. O reator foi mantido em atmosfera inerte através de fluxo de nitrogênio contínuo durante a polimerização que foi realizada durante 6 horas. Amostras de 5-6g foram retiradas periodicamente do reator com o auxílio de uma seringa para que pudessem ser realizadas análises de conversão e diâmetro de partícula.

Foram realizadas também sínteses sem adição de argila, chamados de “experimentos brancos”, utilizando-se a mesma formulação para que fossem gerados dados da matriz polimérica como referência para os estudos.

- **Síntese de látices híbridos com argila CHOCOLATE**

As sínteses realizadas com argilas CHOCOLATE estão representadas no fluxograma da Figura B.1. Estes experimentos compreenderam o estudo de duas granulometrias de argila, partículas menores que 75µm e menores

que 53 μ m. Para cada granulometria foram testados dois sais quaternários de amônio, CTAC/CTAB e DODIGEM 226. Foi variada ainda para a argila com tamanhos de partículas menores que 53 μ m a metodologia de dispersão da argila, sendo estudada a influência do tempo de inchamento da argila modificada em monômeros, 30 min. ou 20 h, antes da polimerização.

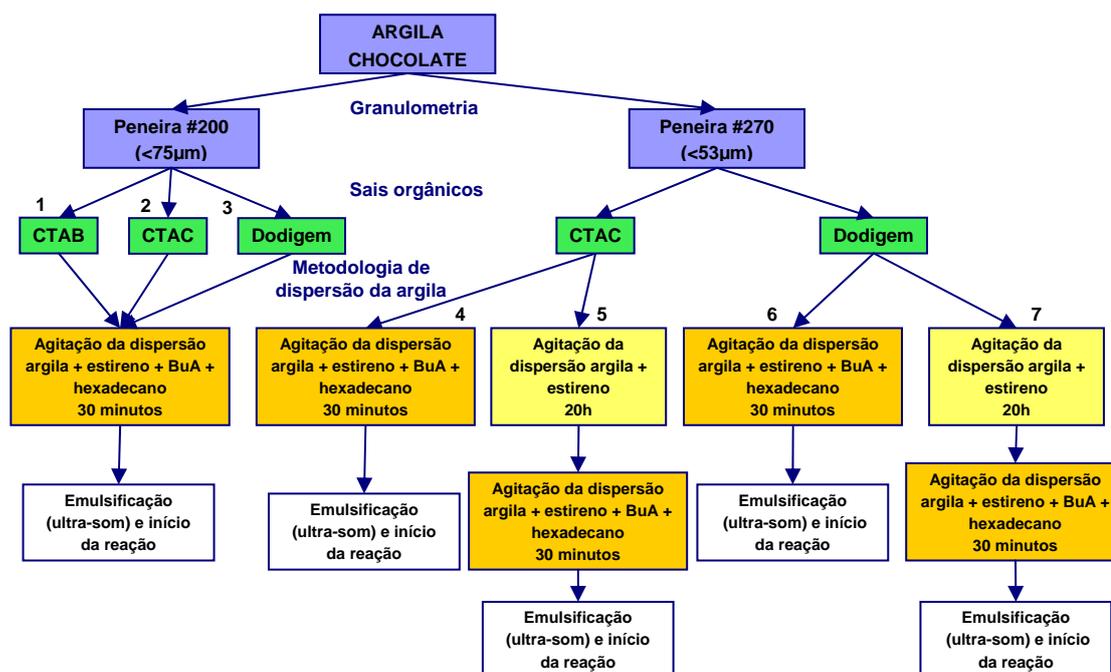


Figura B.1. Fluxograma para os experimentos realizados utilizando argila CHOCOLATE

o Síntese de látices híbridos com argila BRASGEL

As sínteses realizadas com argilas BRASGEL estão representadas no fluxograma da Figura B.2. Estes experimentos compreenderam o estudo de quatro granulometrias de argila, partículas menores que 75 μ m e menores que 53 μ m, menores que 45 μ m e menores que 38 μ m. Para as duas primeiras granulometrias foram testados dois sais quaternários de amônio, CTAC/CTAB e DODIGEM 226, para as duas últimas foi testado apenas o CTAC como agente de tratamento orgânico das argilas. Foi variada a metodologia de dispersão da argila junto aos reagentes para os experimentos 11 e 12, sendo estudada a influência do tempo de inchamento da argila modificada em monômeros, 30 min. ou 20 h, antes da polimerização. Para os demais experimentos a metodologia de dispersão da argila foi fixada em 30 min. para as argilas de tamanhos de

partículas menores que $75\mu\text{m}$ e menores que $53\mu\text{m}$ e fixados em 20h para as argilas de tamanhos de partículas menores que $45\mu\text{m}$ e menores que $38\mu\text{m}$. Para a granulometria de argila menor que $38\mu\text{m}$ foi estudado um segundo método de modificação orgânica da argila, o que compreendeu os experimentos 14 e 15.

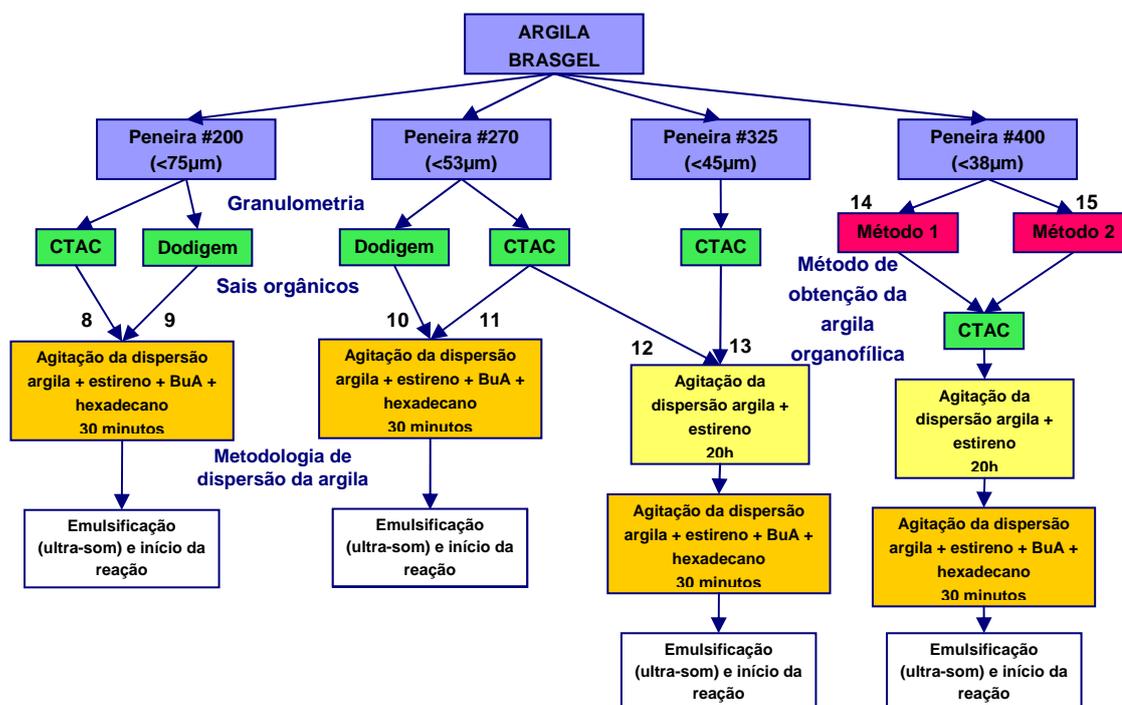


Figura B.2. Fluxograma para os experimentos realizados utilizando a argila BRASGEL PBS-50

B.3. Apresentação dos resultados de látices híbridos com argila CHOCOLATE

Nesta etapa do projeto foram estudados os efeitos da granulometria, do tipo de sal e do tempo de inchamento das argilas pelos monômeros, na cinética das reações de polimerização e nas propriedades finais dos látices.

As Figuras B.3 e B.4 apresentam a evolução da conversão em função do tempo de reação e do diâmetro médio de partículas em função da conversão para os experimentos realizados em presença de argila CHOCOLATE, conforme

numeração apresentada na Figura B.1, e também para o experimento realizado sem argila.

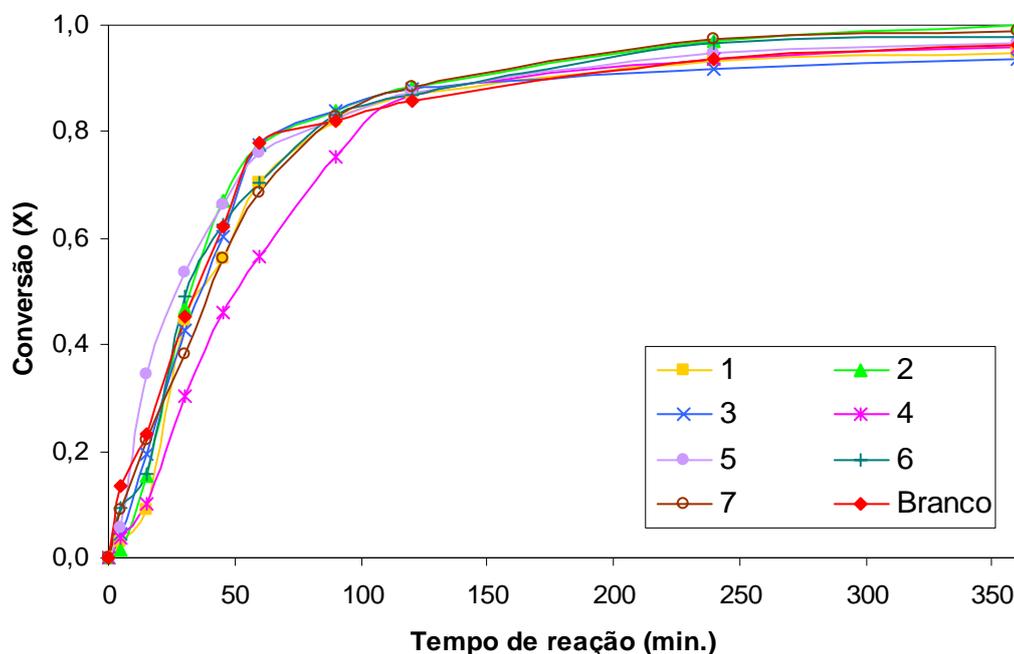


Figura B.3. Evolução da conversão em função do tempo de reação para latices híbridos com argila CHOCOLATE

Observando-se o comportamento das curvas nas Figuras B.3 e B.4, verifica-se que não existe nenhuma influência significativa da granulometria, do tipo de sal utilizado no tratamento orgânico ou do tempo de inchamento da argila em monômeros, seja na cinética das reações de polimerização, seja na preservação da identidade das partículas da miniemulsão. A diferença de comportamento apresentada pela curva cinética do experimento 4 no gráfico da Figura B.3 pode ser atribuído ao fato de ter ocorrido o entupimento da agulha de retirada de amostras durante este experimento, sendo necessário a abertura da tampa do reator para a retirada de amostra. Com a abertura, a atmosfera inerte dentro do reator mantida pelo fluxo de nitrogênio pode ter sido comprometida e o oxigênio atmosférico pode ter causado terminação de cadeias em crescimento atrasando dessa forma a conversão da reação.

A queda significativa do diâmetro médio de partículas visualizado no gráfico da Figura B.4 pode estar relacionado com o fator diluição na preparação das amostras para a realização da análise, o que pode ter gerado a desestabilização das gotas de emulsão e conseqüente coalescência das gotas

formando gotas maiores que apresentando um valor que provavelmente não é fiel a real identidade das gotas no sistema real. O tamanho real das partículas fica nítido com o início da reação, quando a estabilidade das partículas ganha mais força devido à formação de cadeias poliméricas, aumentando o caráter hidrofóbico da partícula e com isso aumentando a pressão osmótica no interior da mesma, reduzindo dessa forma a difusão de monômeros para o meio contínuo ou para gotas maiores e conseqüentemente o efeito da degradação difusional causado pela desestabilização gerada pela diluição.

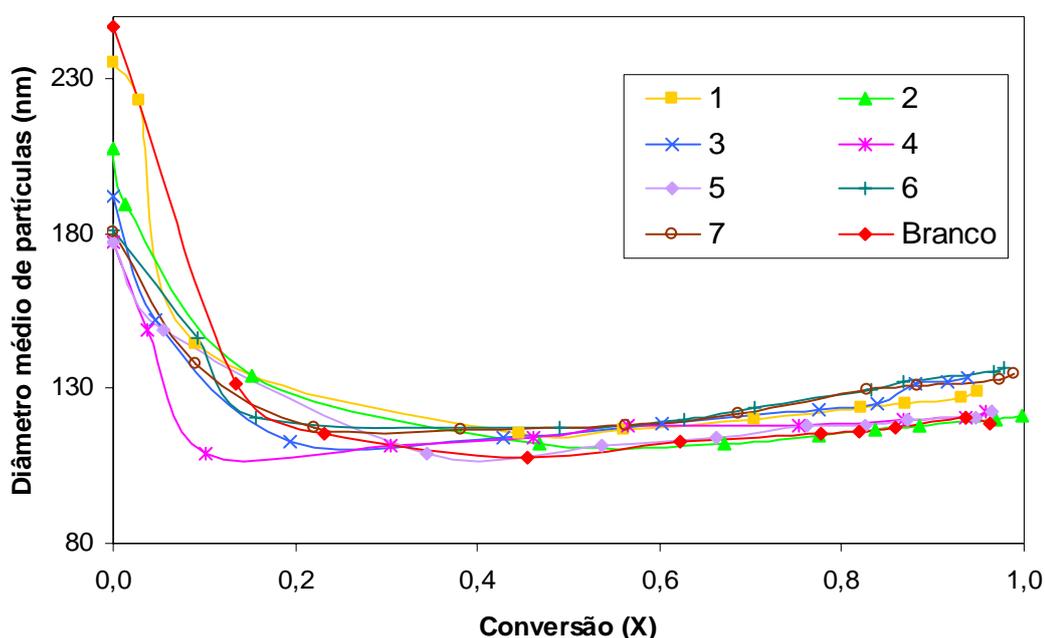


Figura B.4. Evolução do diâmetro médio de partículas em função da conversão para latices híbridos com argila CHOCOLATE

A tendência de crescimento de tamanho de partícula apresentado para todas as sínteses após 50% de conversão pode ser devido ao fato de não ter ocorrido nucleação em 100% das gotas de emulsão, devido eventualmente a um baixo fluxo de radicais, gerando uma desestabilização das gotas não nucleadas, tendendo a desaparecerem por difusão para as gotas nucleadas devido à diferença de pressão osmótica, fazendo com que essas cresçam.

A Tabela B.2 apresenta resultados das caracterizações das argilas CHOCOLATE utilizadas nas sínteses representadas no fluxograma da Figura B.1 e resultados das caracterizações dos latices híbridos sintetizados em presença dessas argilas. Os resultados são apresentados em termos de diâmetro médio de

partícula (DP), polidispersidade (Poli.), pH, teor de coágulos (Coág.), conversão para os látices e a granulometria da argila utilizada, e em termos de espaçamento basal, obtidos por difração de Raios-X das argilas tal qual (d... argila policatiônica e d-Na... argila sódica) e modificadas (d-Org.). A determinação do espaçamento basal dos materiais após a polimerização (d-Final) não foi realizada, bem como a determinação do espaçamento basal das argilas tal qual e modificadas utilizadas nas sínteses 4-7.

Tabela B.2 – Propriedades dos látices híbridos e caracterizações de argilas CHOCOLATE

Exp.	Caracterização do látex*						Espaçamento basal			
	DP nm	Poli.	pH	Coág.	Conv. %	Gran. µm	d Å	d-Na Å	d-Orgn. Å	d-Final Å
1	129	0,074	5,5	não	98,4	<75	15,0	13,6	19,6	
2	122	0,097	4,8	não	99,8	<75	15,0	13,6	20,8	
3	134	0,153	4,9	não	93,7	<75	15,0	13,6	18,6	
4	147	0,042	4,9	não	95,7	<53				
5	123	0,010	5,2	não	96,5	<53				
6	137	0,082	4,9	não	97,8	<53				
7	135	0,101	4,1	não	98,9	<53				
Branco	119	0,014	2,6	não	96,3	-	-	-	-	-

*Dados obtidos após 6 horas de reação

Pode-se observar na Tabela B.2 um aumento no diâmetro de partículas finais dos látices híbridos em relação ao experimento realizado sem adição de argila. Este aumento pode estar relacionado com a encapsulação dos silicatos lamelares, ou ao menos uma fração de material de tamanho bem reduzido. Uma outra possibilidade que deve ser mencionada é a de que as lamelas de argila podem estar atuando na superfície das partículas, na interface com a fase aquosa. Porém, para que se possa confirmar essas hipóteses, devem ser utilizadas outras técnicas de caracterização do látex, como por exemplo Cryo-TEM ou wet-STEM para que seja possível visualizar a morfologia das partículas e identificar a localização das lamelas de argila.

Assim como o diâmetro de partículas, é possível observar na Tabela B.2, que a polidispersidade também sofre um acréscimo quando o látex é sintetizado

em presença de argilas modificadas. Isso talvez possa ser explicado pela diferença de tamanho das próprias partículas de argila adicionadas ao sistema, estando possivelmente modificando a morfologia e com isso gerando uma maior faixa de tamanhos de partículas. Todavia estes valores de polidispersidade ainda podem ser considerados baixos, o que pode ser uma indicação de que a nucleação ocorreu preferencialmente por um único mecanismo de nucleação, de acordo com a teoria de miniemulsão, nucleação de gotas. Nucleação preferencial de gotas com uma estreita faixa de tamanho de partícula, definida previamente após o processo de homogeneização em alto cisalhamento (ultra-som) e mantidas estáveis não somente pelo surfatante, mas também pelo hexadecano, no papel de agente hidrofóbico, que reduz a energia de superfícies das gotas, prevenindo contra a degradação difusional de "Ostwald ripening", convertendo dessa forma gotas de monômeros em partículas (ASUA, 2002).

Pode-se observar na Tabela B.2 que o pH dos látices híbridos obtidos foram maiores quando em presença de silicatos lamelares. Esta é uma indicação de que estes materiais exercem influência na força iônica do meio.

Não houve ocorrência de coágulos em nenhum dos experimentos, indicando que o sistema não teve sua estabilidade coloidal afetada pela adição da carga inorgânica, da mesma forma a conversões finais dos látices não sofreram grandes alterações em decorrência da adição de qualquer das argilas modificadas.

Quanto a influência da granulometria, do tipo de sal utilizado no tratamento orgânico e do tempo de inchamento em monômeros antes da polimerização, não chegaram a ser realizadas as difrações de Raios-X para que se pudesse avaliar o efeito dessas variáveis na formação do material compósito e suas propriedades finais.

B.4. Apresentação de resultados para látices híbridos com argila BRASGEL

Nesta etapa foram variados os mesmo parâmetros do item B.3, tais como a granulometria, o tipo de sal e o tempo de inchamento das argilas e estudado

seus efeitos na cinética das reações de polimerização e nas propriedades finais dos látices híbridos. Este estudo permitiu, além disso, uma comparação de resultados entre as argilas CHOCOLATE e BRASGEL.

As Figuras B.5 e B.6 apresentam a evolução da conversão em função do tempo de reação e a evolução do diâmetro médio de partículas em função da conversão para os experimentos realizados em presença de argila BRASGEL, conforme numeração apresentada na Figura B.2, e também para o experimento realizado sem argila.

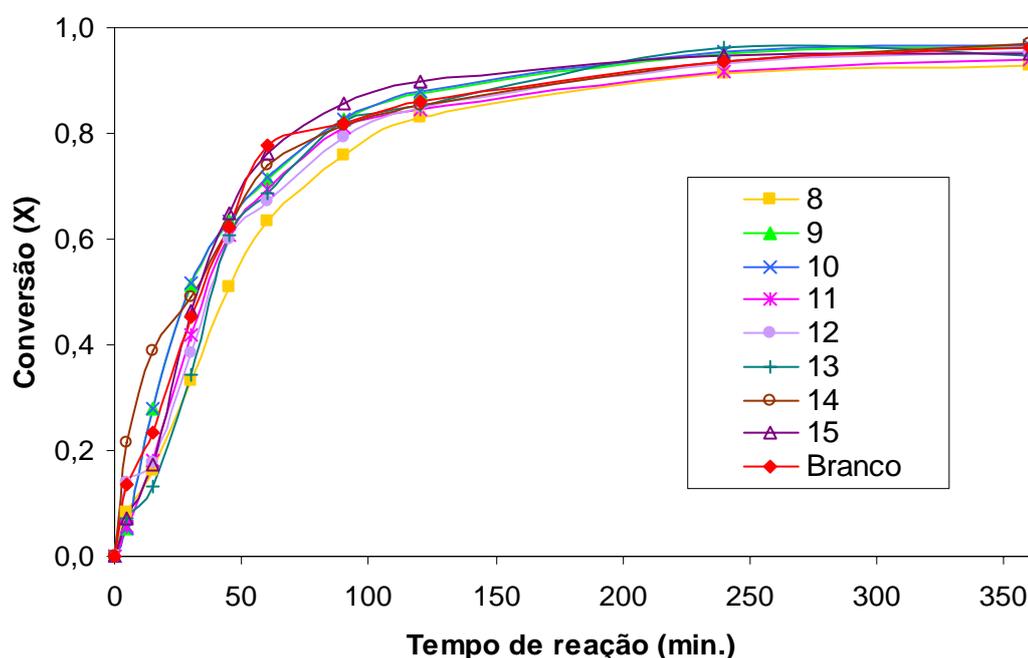


Figura B.5. Evolução da conversão em função do tempo de reação para látices híbridos com argila BRASGEL

Assim como para a argila CHOCOLATE, não foi verificada nenhuma influência significativa da granulometria, do tipo de sal utilizado no tratamento orgânico ou do tempo de inchamento da argila em monômeros, seja na cinética das reações de polimerização, seja na preservação da identidade das partículas da miniemulsão. Pode-se destacar a ocorrência de menores conversões como consequência de diâmetros de partículas maiores, como no caso da reação 8. Como pode ser visualizado nas Figuras B.5 e B.6, o comportamento cinético dessas sínteses e a evolução do tamanho de partícula em função da conversão da reação apresentam-se de forma idêntica as apresentadas pelas sínteses dos látices híbridos com argila CHOCOLATE.

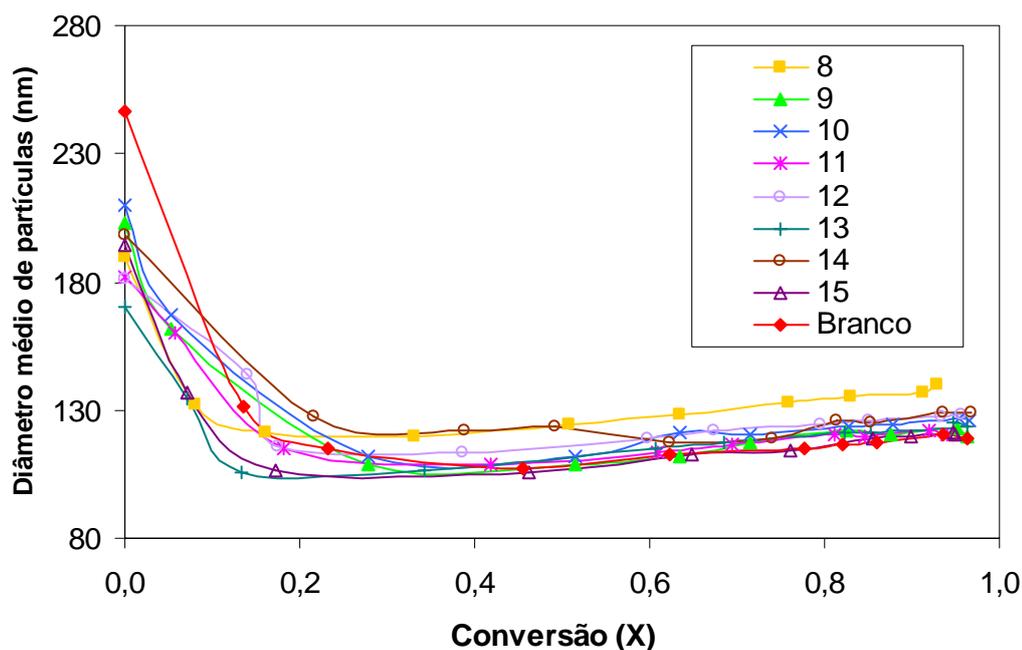


Figura B.6. Evolução do diâmetro médio de partículas em função da conversão para latices híbridos com argila BRASGEL

A Tabela B.3 apresenta resultados das caracterizações das argilas BRASGEL utilizadas nas sínteses representadas no fluxograma da Figura B.2 e resultados das caracterizações dos latices híbridos sintetizados em presença dessas argilas. A determinação do espaçamento basal dos materiais após a polimerização (d-Final) ainda encontra-se em andamento bem como a determinação do espaçamento basal das argilas sódicas utilizadas como ponto de partida para as argilas das sínteses 10-13.

Pode-se observar na Tabela B.3 que ocorreu um aumento no diâmetro de partículas finais dos latices híbridos em relação ao experimento realizado sem adição de argila. Assim como mencionado no item B.3, este aumento pode estar relacionado com a encapsulação dos silicatos lamelares, ou pode ser devido ao fato das lamelas de argila estarem atuando na superfície das partículas, na interface com a fase aquosa. Porém esta análise não é conclusiva uma vez que não podemos ter certeza da posição das lamelas de silicato em relação às partículas nem mesmo a morfologia dessas partículas híbridas.

Assim como ocorrido para as sínteses com a argila CHOCOLATE, pode ser observado na Tabela B.3 que a polidispersidade também sofreu um acréscimo quando o látex é sintetizado em presença de argilas BRASGEL modificadas e o pH desses latices foram superiores em relação ao látex sem argila. Este aumento

no valor de polidispersidade e também o fato de o pH dos látices híbridos obtidos em presença de argila modificada já foram comentados na discussão do item B.3.

Tabela B.3 – Propriedades dos látices híbridos e caracterizações de argilas BRASGEL

Exp.	Caracterização do látex *						Espaçamento basal		
	Dp nm	Poli.	pH	Coág.	Conv. %	Gran. µm	d-Na Å	d-Orgn. Å	d-Final Å
8	140	0,076	6,0	não	92,8	<75	12,9	24,9	
9	119	0,038	4,2	não	96,4	<75	12,9	23,4	
10	126	0,028	5,4	não	96,5	<53		28,5	
11	120	0,060	5,8	não	94,0	<53		25,1	
12	128	0,038	3,5	não	95,6	<53		25,1	
13	125	0,049	4,0	não	94,8	<45		21,0	
14	129	0,084	3,9	não	96,8	<38	14,2	42,5	
15	121	0,093	3,2	não	95,0	<38	14,2	43,2	
Branco	119	0,014	2,6	não	96,3	-	-	-	-

*Dados obtidos após 6 horas de reação

Da Tabela B.3 pode-se observar que nenhuma ocorrência relevante de coagulação foi observada, indicando boa estabilidade dos látices sintetizados e que todas as conversões obtidas encontram-se acima de 90%, não sendo verificada nenhuma grande variação decorrente da adição de argila no meio reacional em relação à síntese do copolímero puro.

Quanto a influência da granulometria, do tipo de sal utilizado no tratamento orgânico e do tempo de inchamento em monômeros antes da polimerização, sem os resultados de Raios-X das diferentes argilas modificadas bem como dos materiais obtidos após a polimerização não pode-se tirar conclusões a respeito do efeito dessas variáveis na formação do material compósito e suas propriedades finais. No entanto, analisando-se os resultados de caracterização das argilas da Tabela B.3, verifica-se que o espaçamento basal da argila BRASGEL sódica (d-Na) parece variar conforme a granulometria em que se encontra. Para a argila BRASGEL sódica passável em malha 200 mesh (<75µm), seu valor é de 12,9Å enquanto a passável em malha 400 mesh (<38µm)

apresenta um valor de 14,2Å. Esta tendência do resultado de espaçamento basal aumentar com a diminuição da granulometria da argila também se confirma ao analisarmos os resultados da argila BRASGEL após tratamento orgânico (d-Orgn). Os tratamentos orgânicos das argilas utilizadas nos experimentos 9 e 10 foram realizados utilizando-se o mesmo sal quaternário de amônio (DODIGEM 226) e mesmo procedimento de troca iônica, sendo a única variável em estudo a granulometria da argila e os resultados de espaçamento basal após a modificação foram de 23,4Å para a argila passável em malha 200 mesh (<75µm) e 28,5Å para a argila passável em malha 270 mesh (<53µm).

Fazendo uma comparação dos resultados obtidos com a argila CHOCOLATE e a argila BRASGEL, pode-se visualizar que a argila BRASGEL foi superior em termos de espaçamento basal após o tratamento orgânico (d-Orgn). As argilas utilizadas nos experimentos 2 e 8 são argilas tratadas com o mesmo sal quaternário de amônio (CTAC) na mesma granulometria, sendo a única variável em estudo o tipo de argila. Os resultados mostram um valor de espaçamento basal de 20,8Å para a CHOCOLATE e 25,7Å para a BRASGEL. O mesmo acontece quando comparamos as argilas utilizadas nos experimentos 3 e 9, as mesmas foram modificadas utilizando-se o mesmo sal quaternário de amônio (Dodigem 226) e as argilas utilizadas estavam na mesma granulometria, no entanto a argila CHOCOLATE apresenta valor de espaçamento basal após o tratamento orgânico (d-Orgn) de 18,6Å enquanto a BRASGEL apresenta resultado de 23,4Å. Por este motivo, além de outros como a disponibilidade da argila comercialmente sódica em granulometria passável em 200 mesh o que reduziria duas etapas de processamento (moagem, uma vez que a CHOCOLATE é fornecida na forma bruta, e tratamento com carbonato de sódio para torná-la sódica) e também pelo fato de a argila BRASGEL ser fornecida com características físico-químicas e composição garantidas, é que foi decidido a partir deste ponto trabalhar-se somente com a argila BRASGEL para dar continuidade ao trabalho.

9.7. Conclusões

A argila BRASGEL apresentou melhores resultados de espaçamento basal após as modificações orgânicas quando comparados com a argila CHOCOLATE.

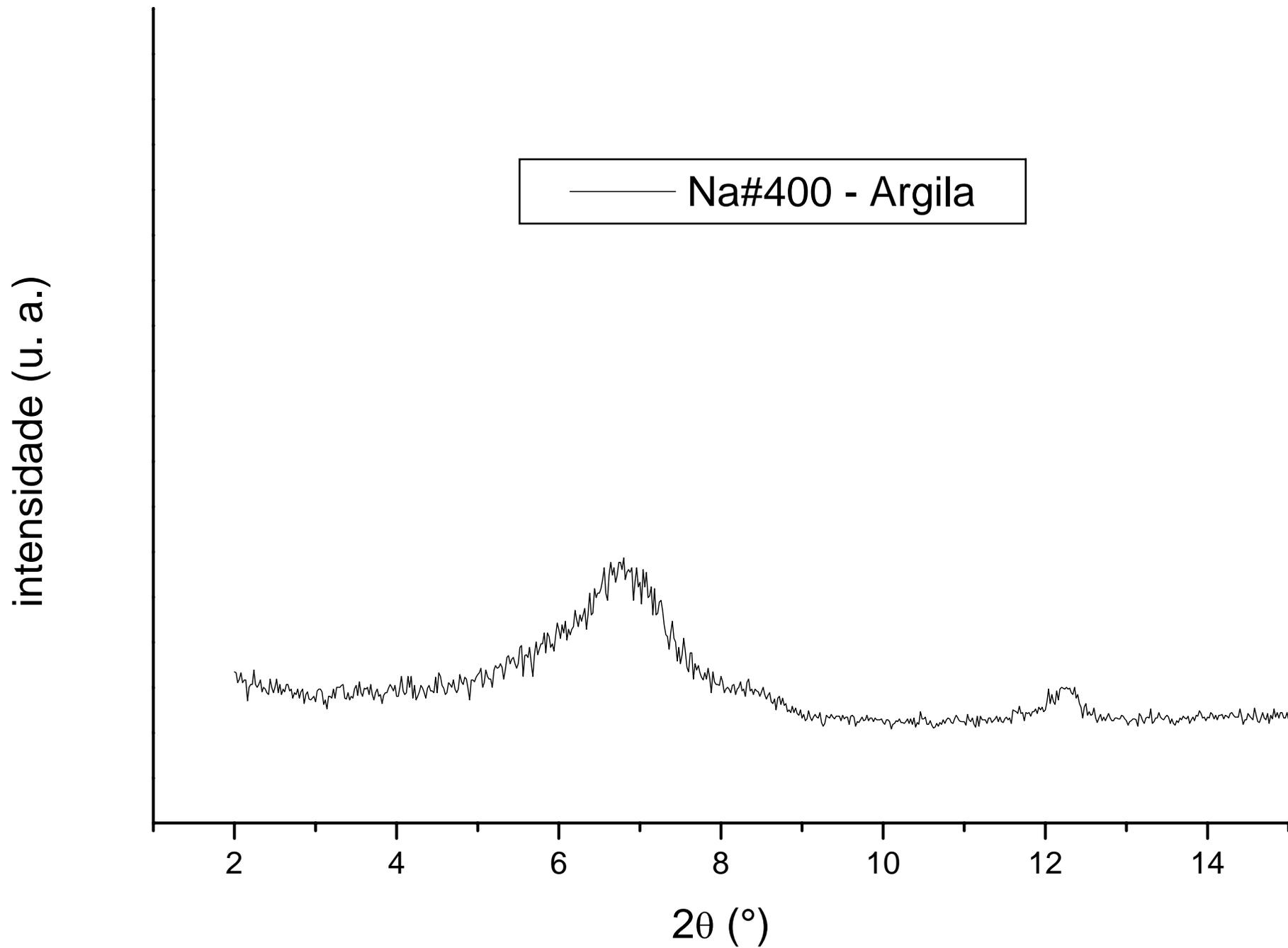
O valor de espaçamento basal parece estar relacionado com a granulometria em que a argila se encontra, sendo maior à medida que é reduzido o tamanho da argila.

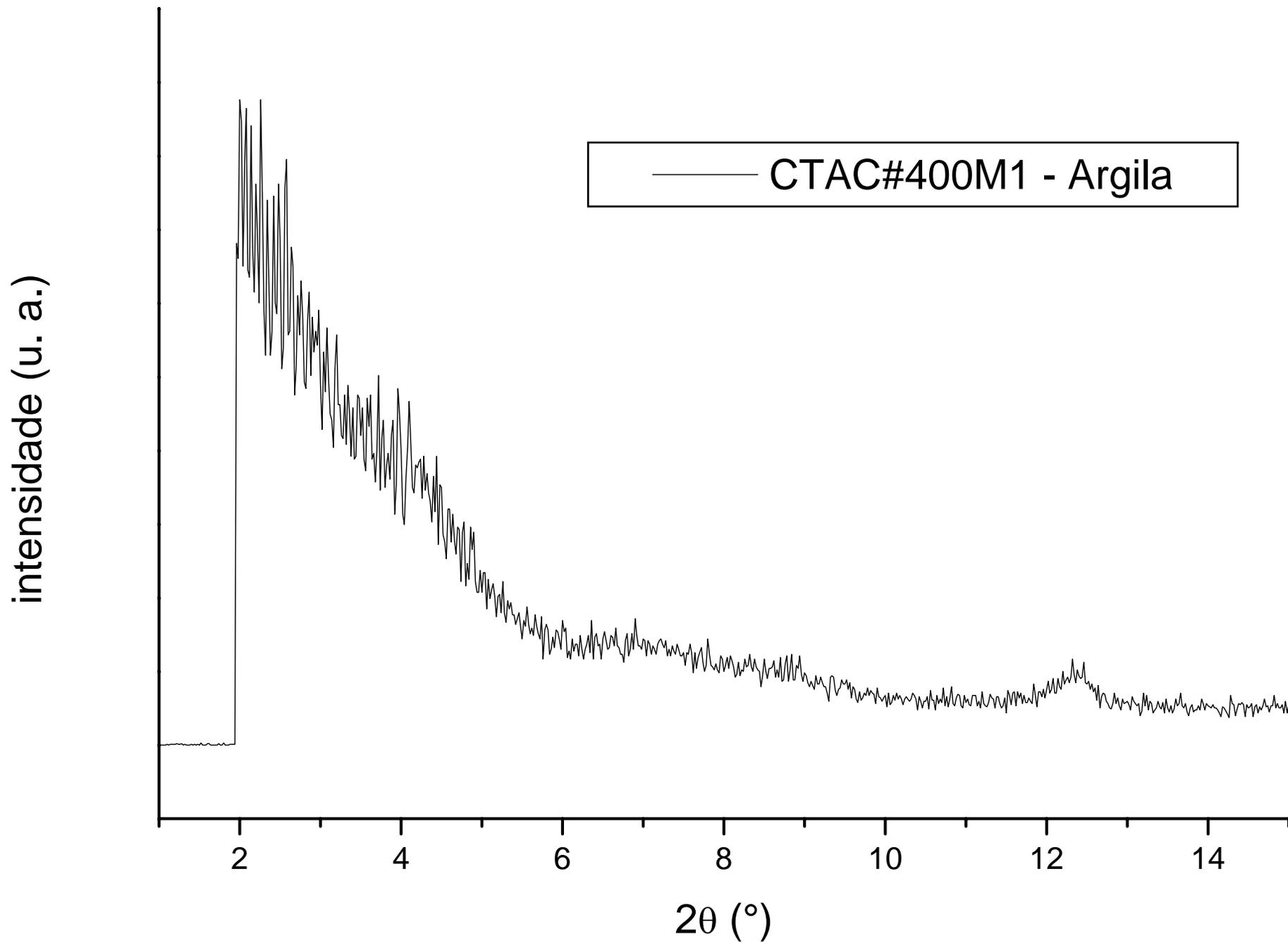
Referências

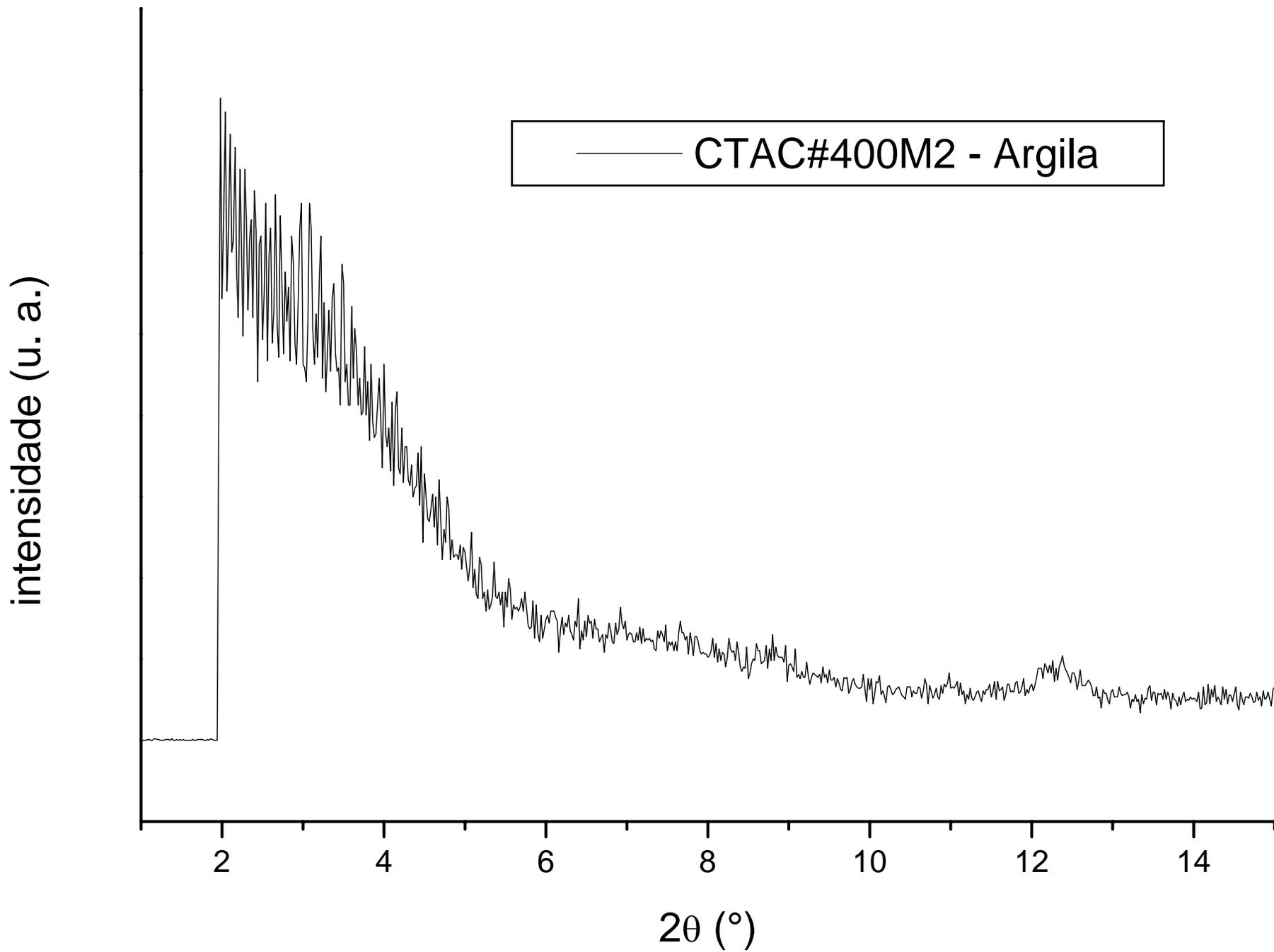
ASUA, J. M. Miniemulsion Polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 27, p. 1283-1346, 2002.

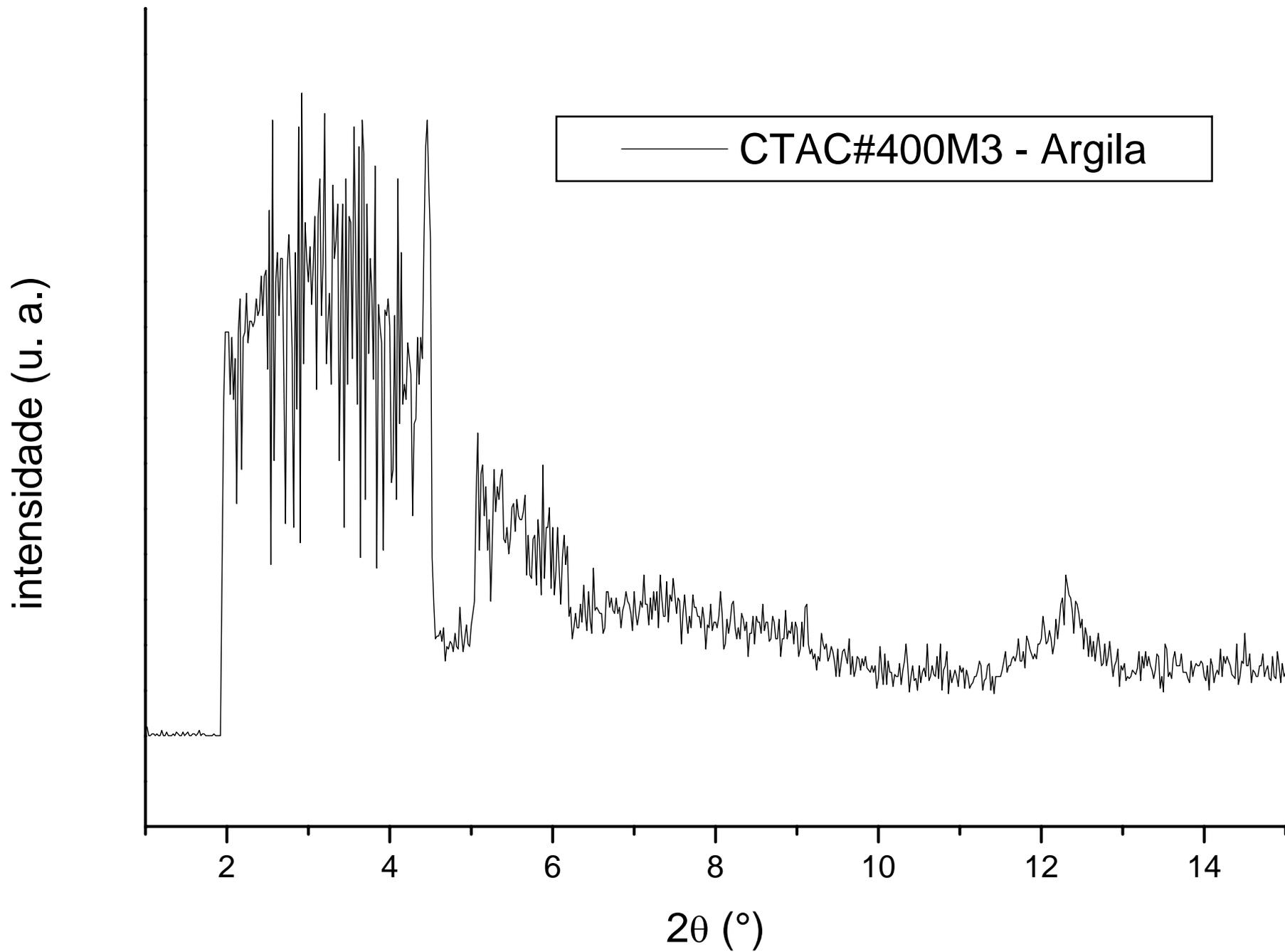
ANEXO 1

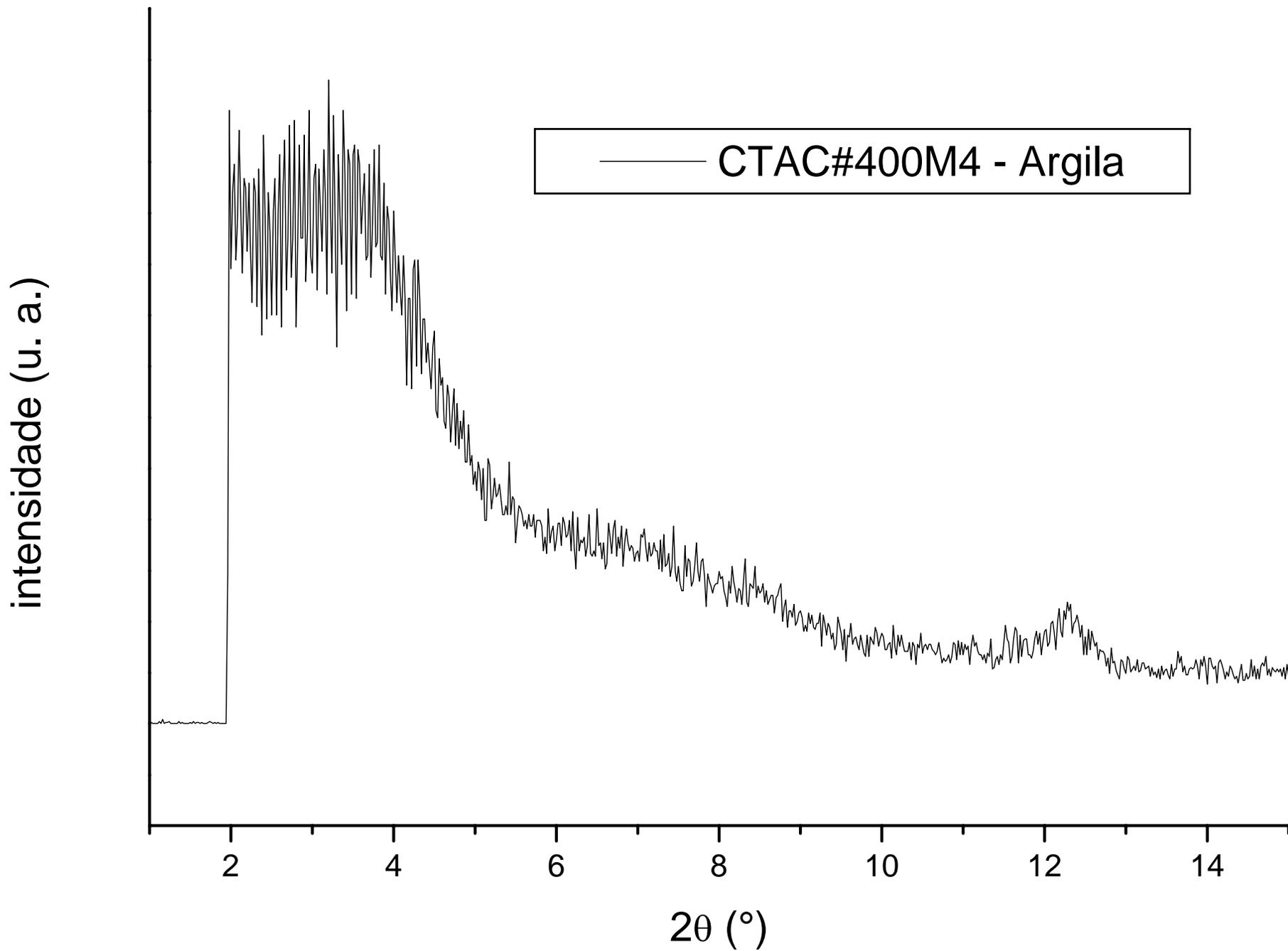
**DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DE
ARGILAS E DE MATERIAIS HÍBRIDOS
OBTIDOS APÓS A POLIMERIZAÇÃO –
ESTUDO DO EFEITO DO MÉTODO DE
MODIFICAÇÃO ORGÂNICA DA ARGILA**

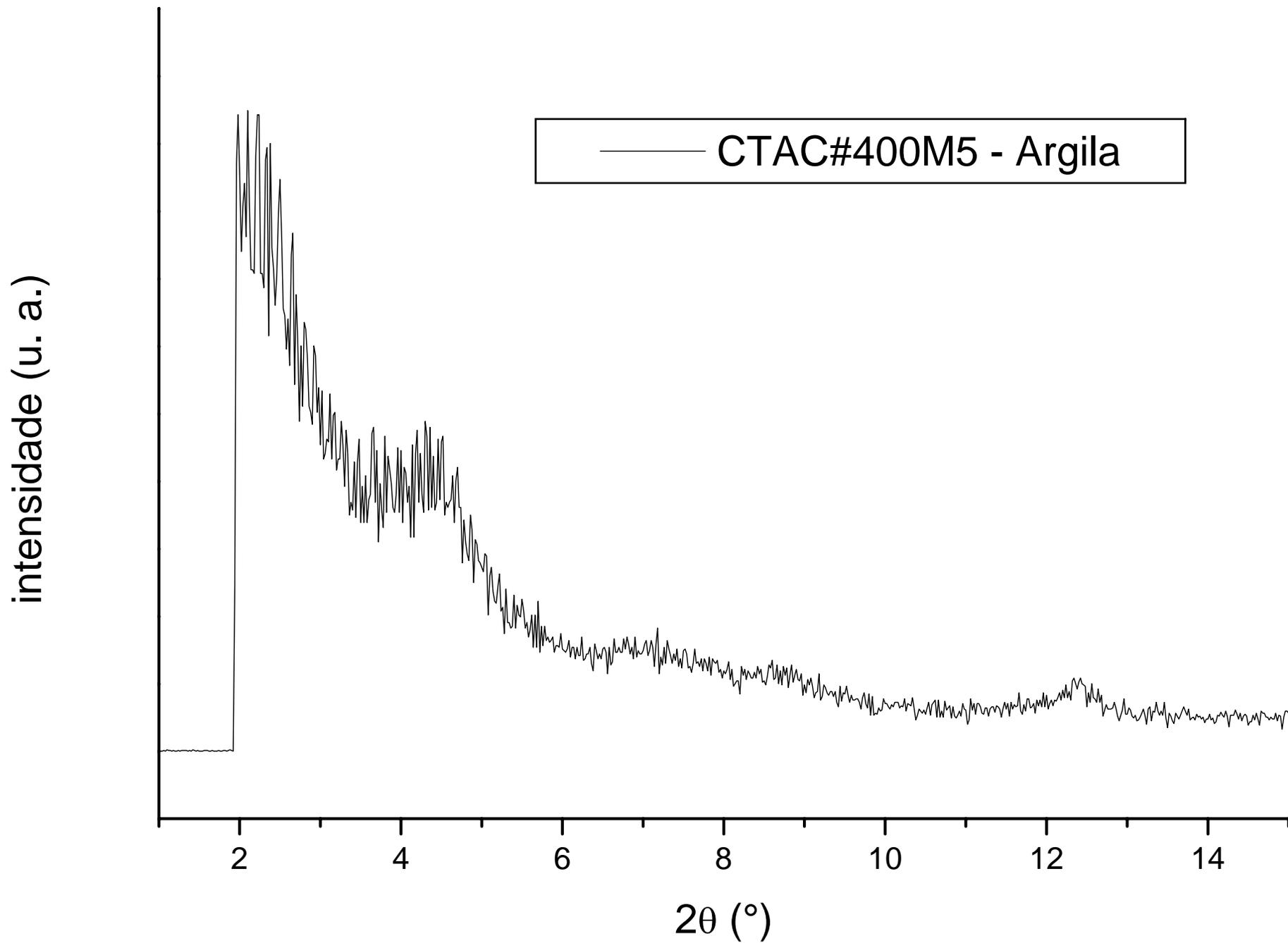


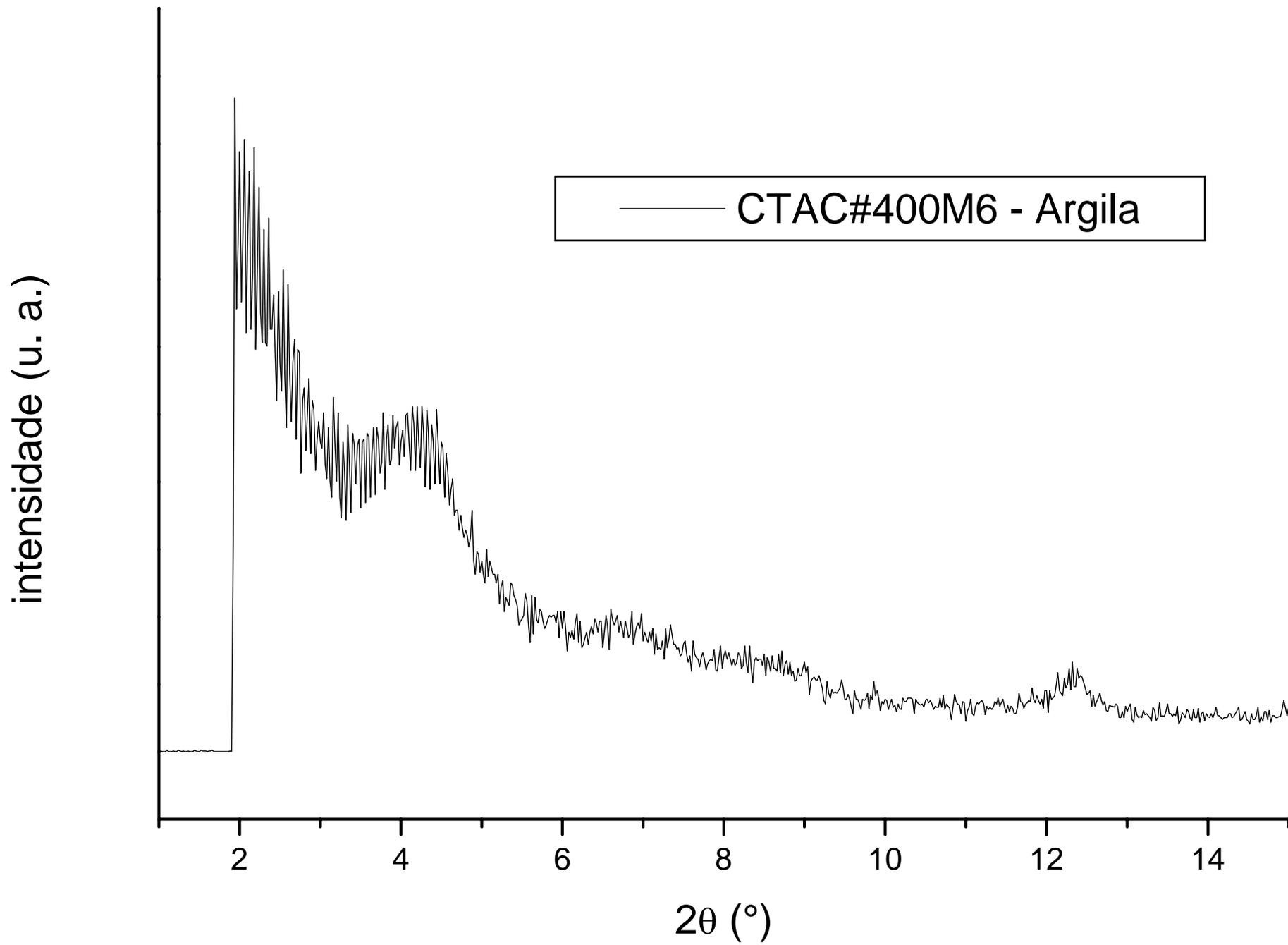


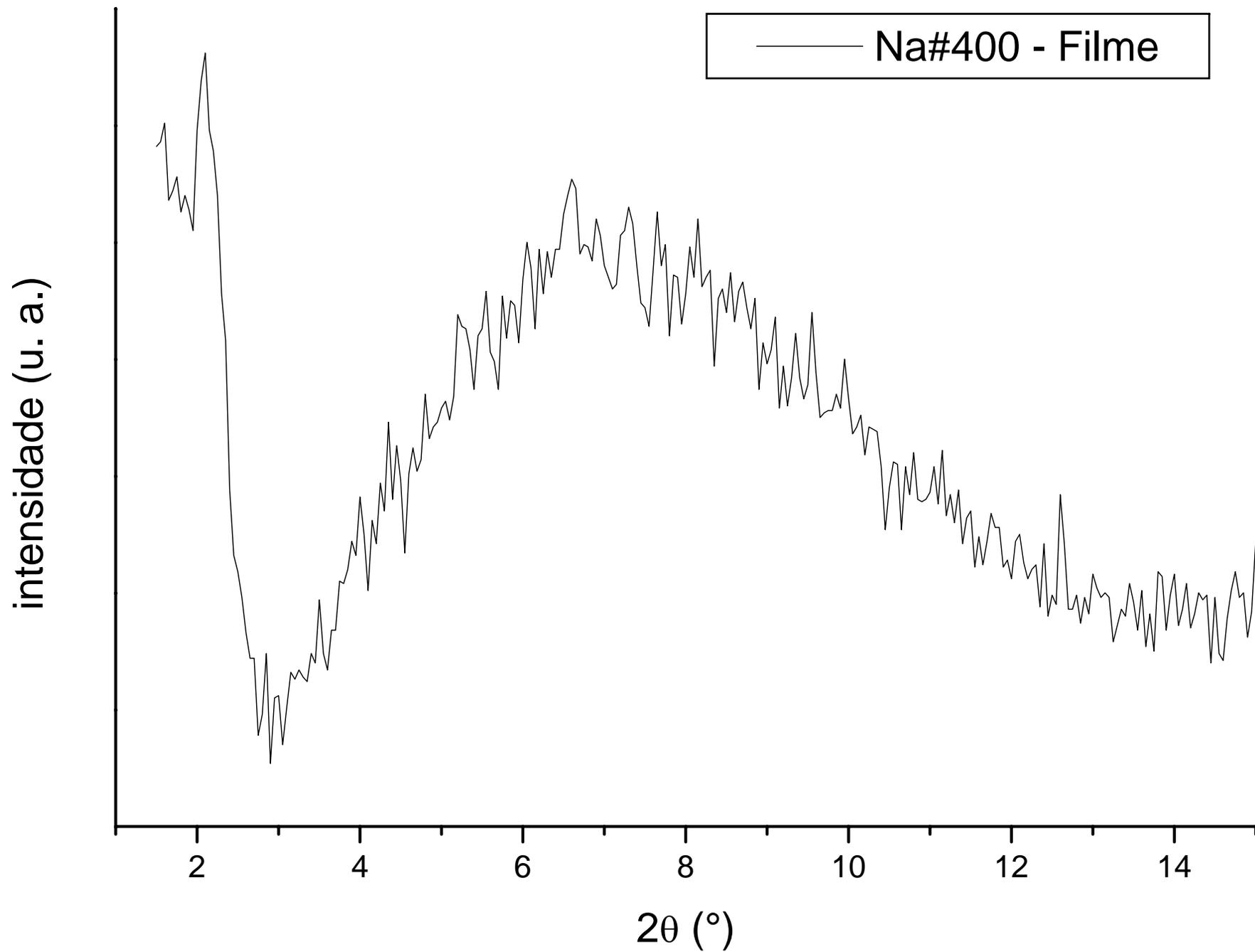












CTAC#400M1 - Filme

intensidade (u. a.)

2

4

6

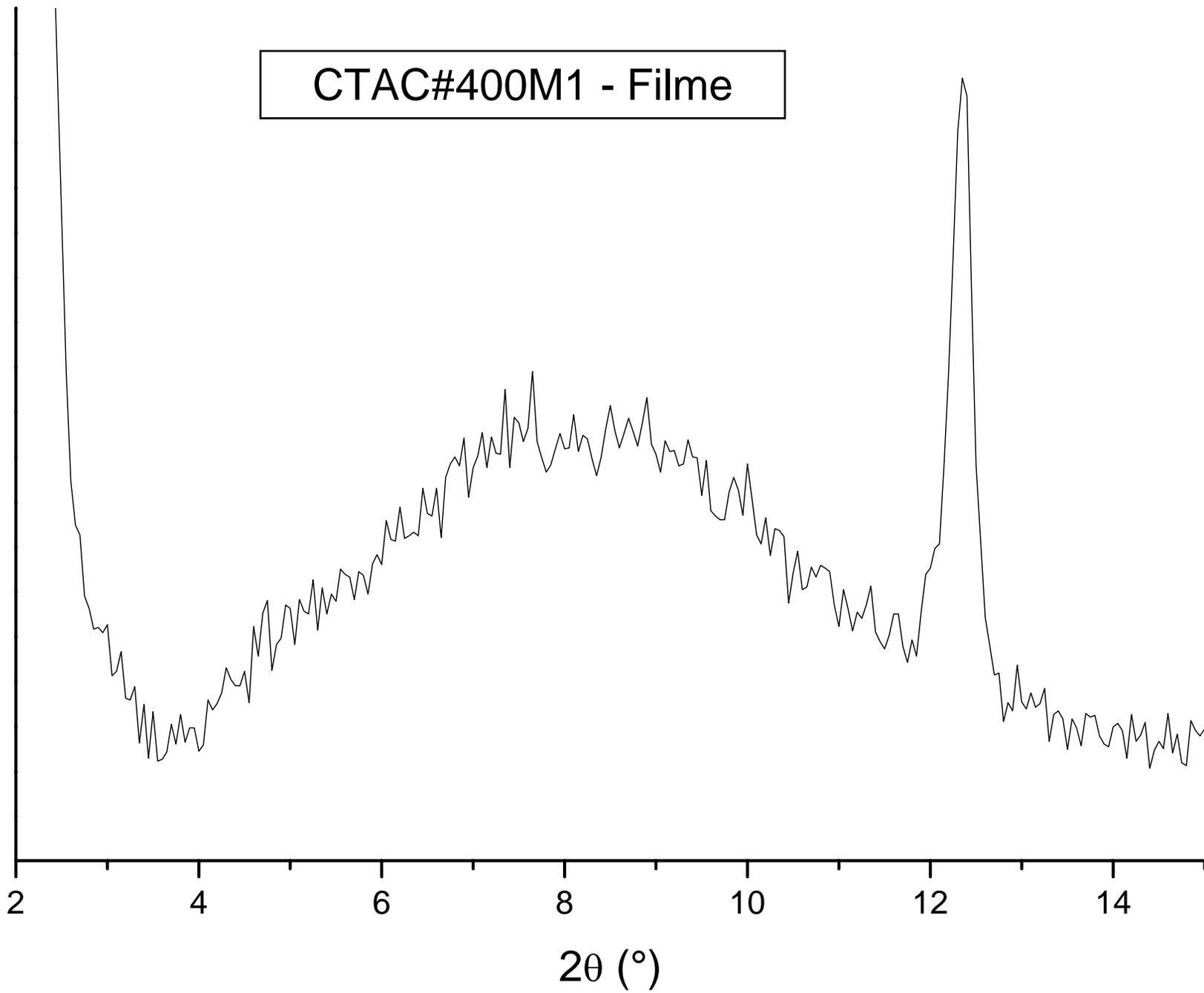
8

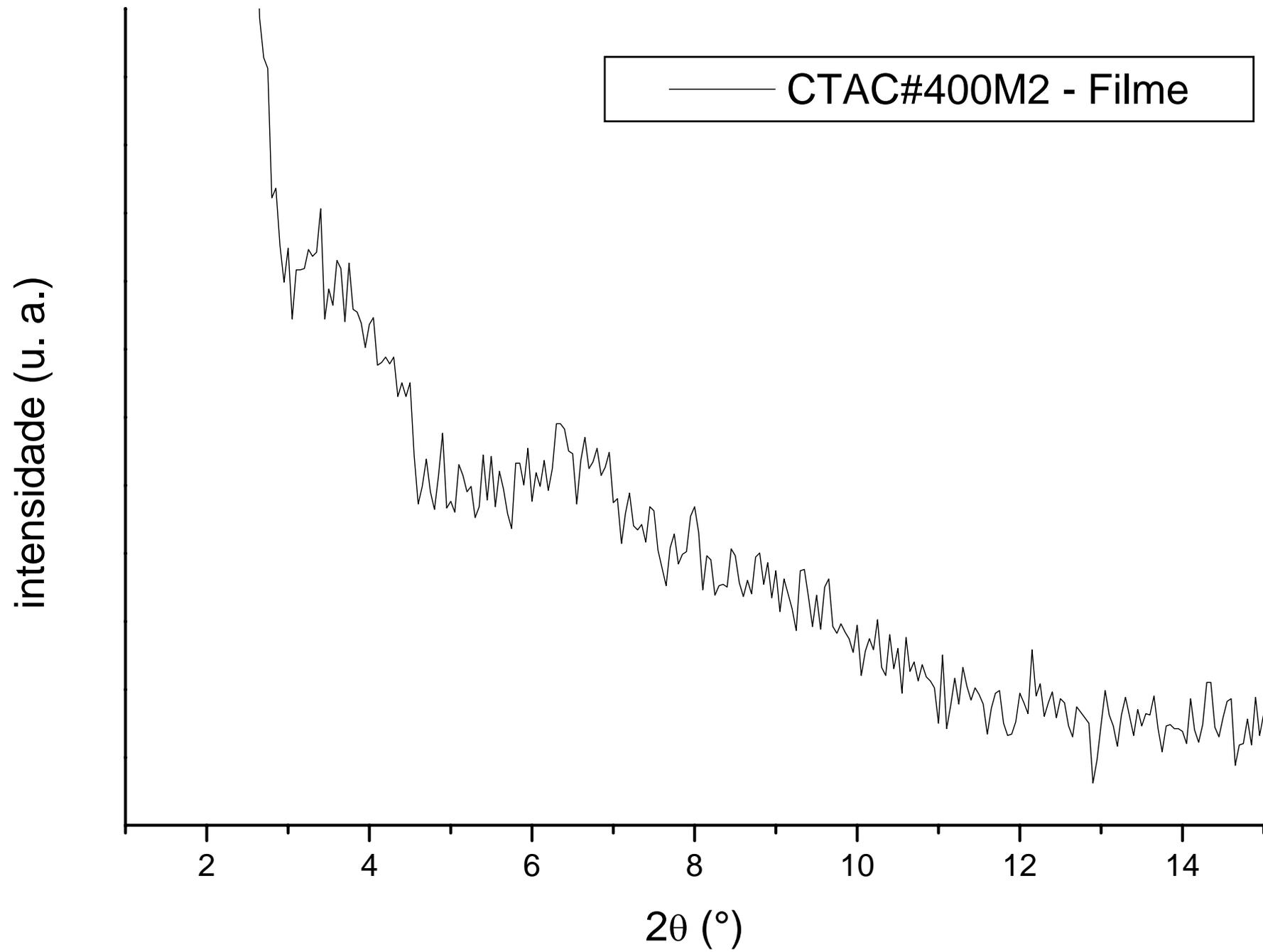
10

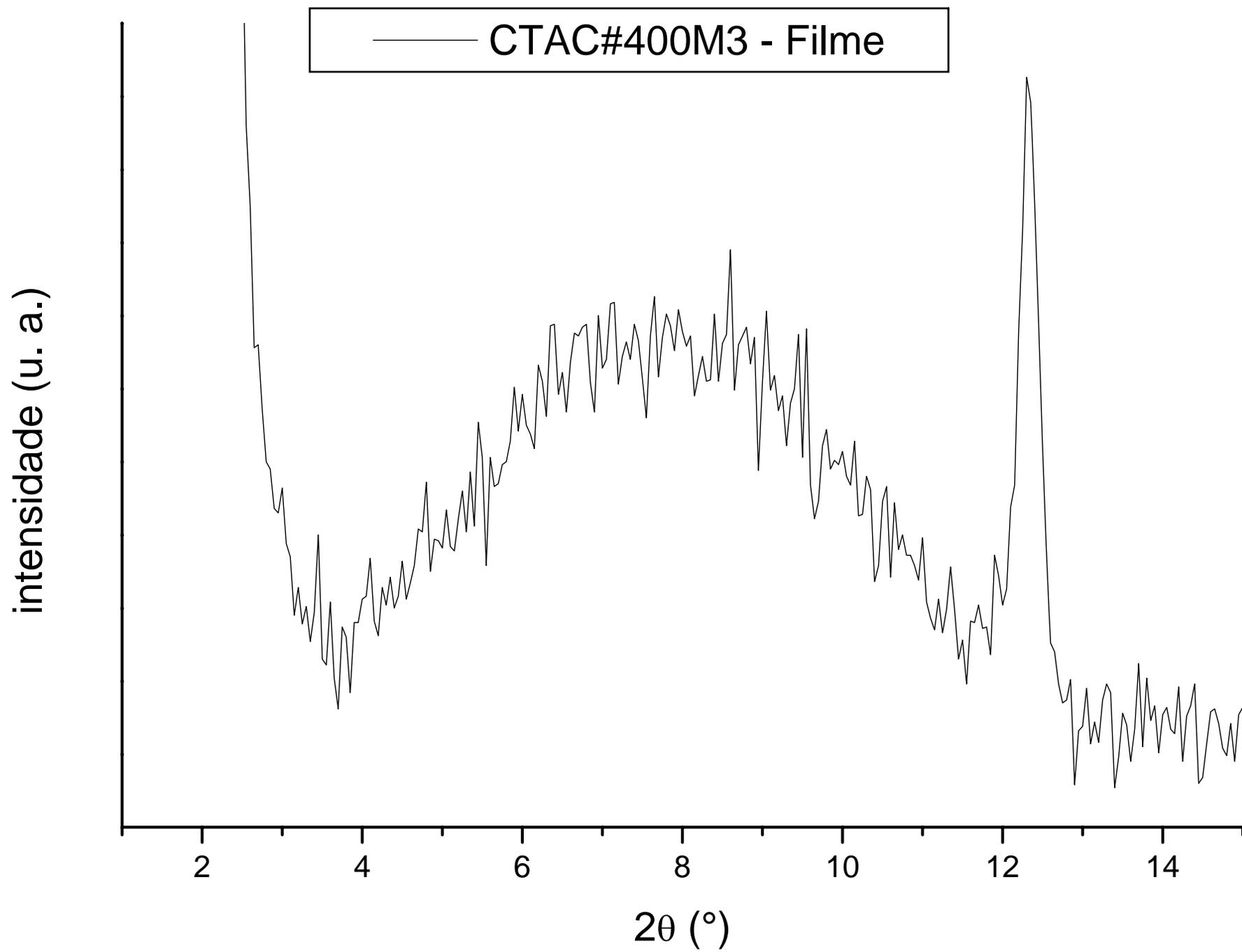
12

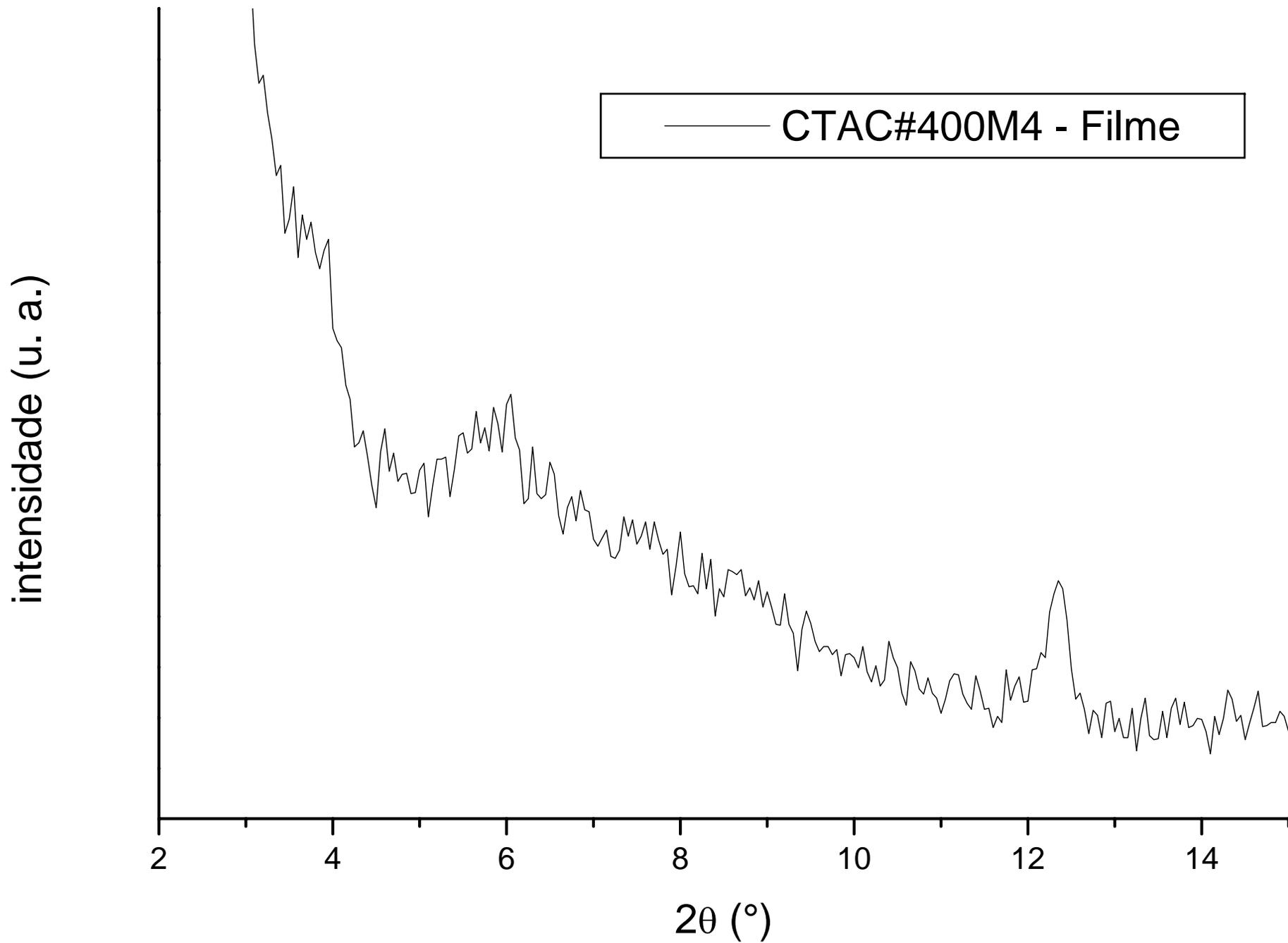
14

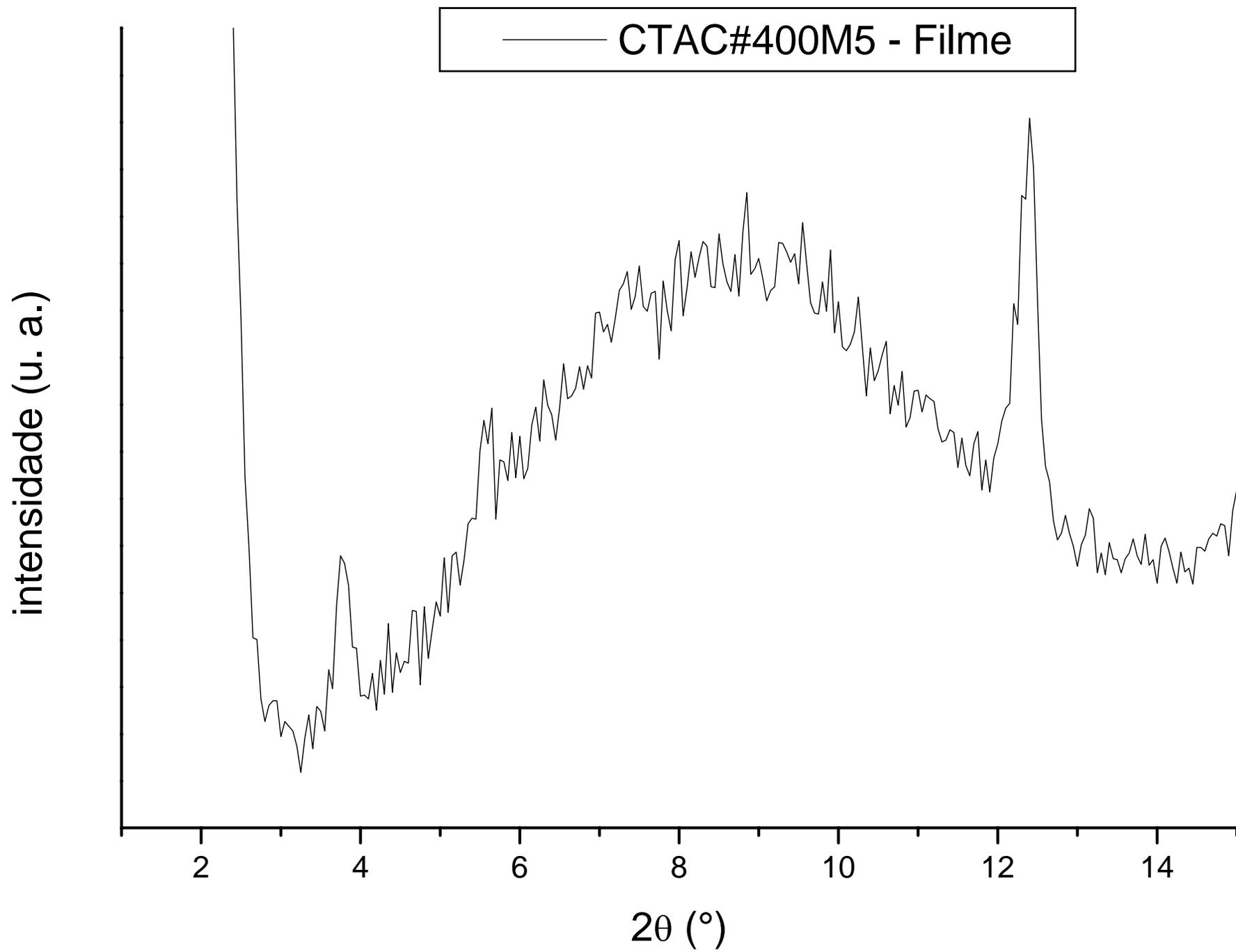
2θ (°)





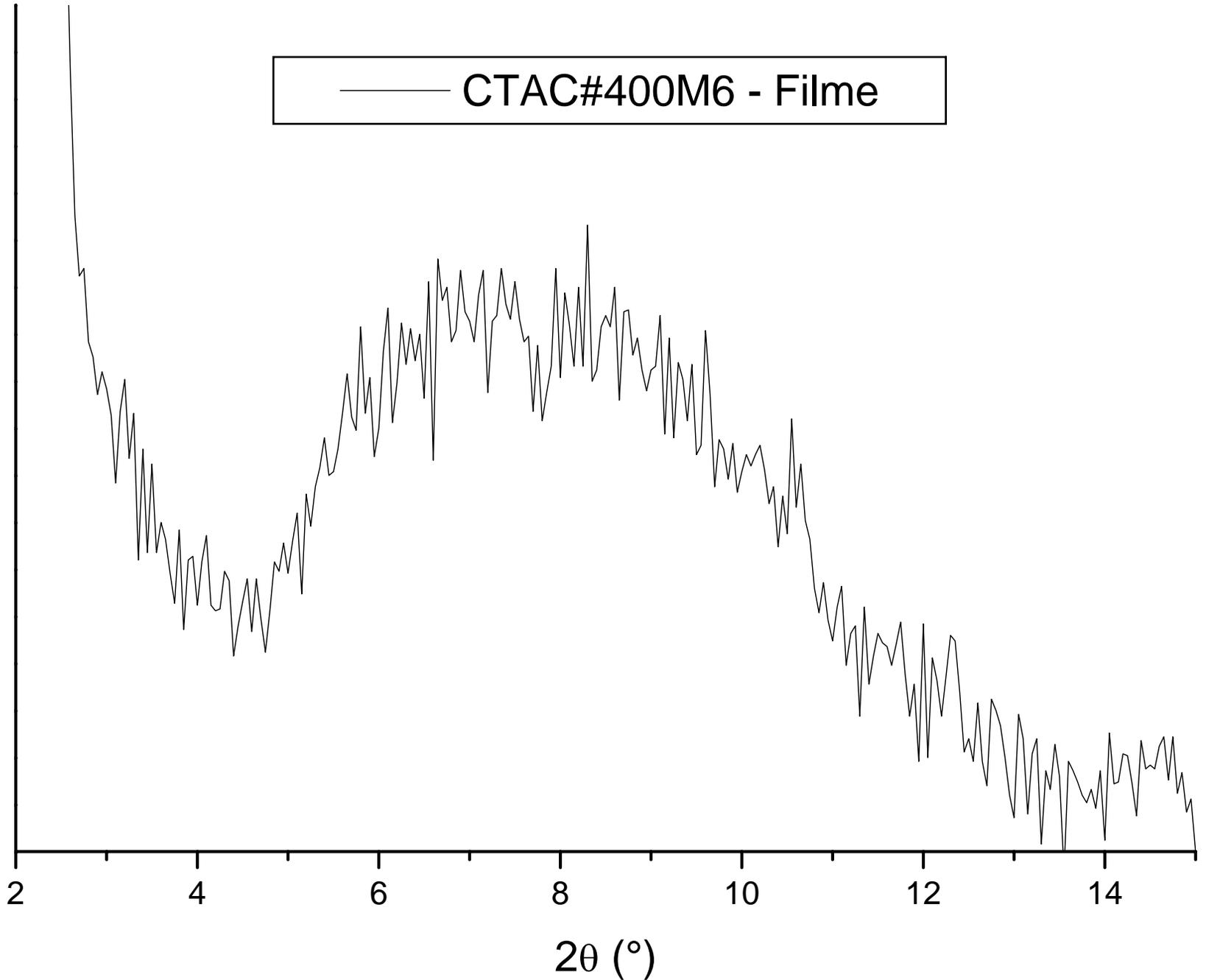






CTAC#400M6 - Filme

intensidade (u.a.)

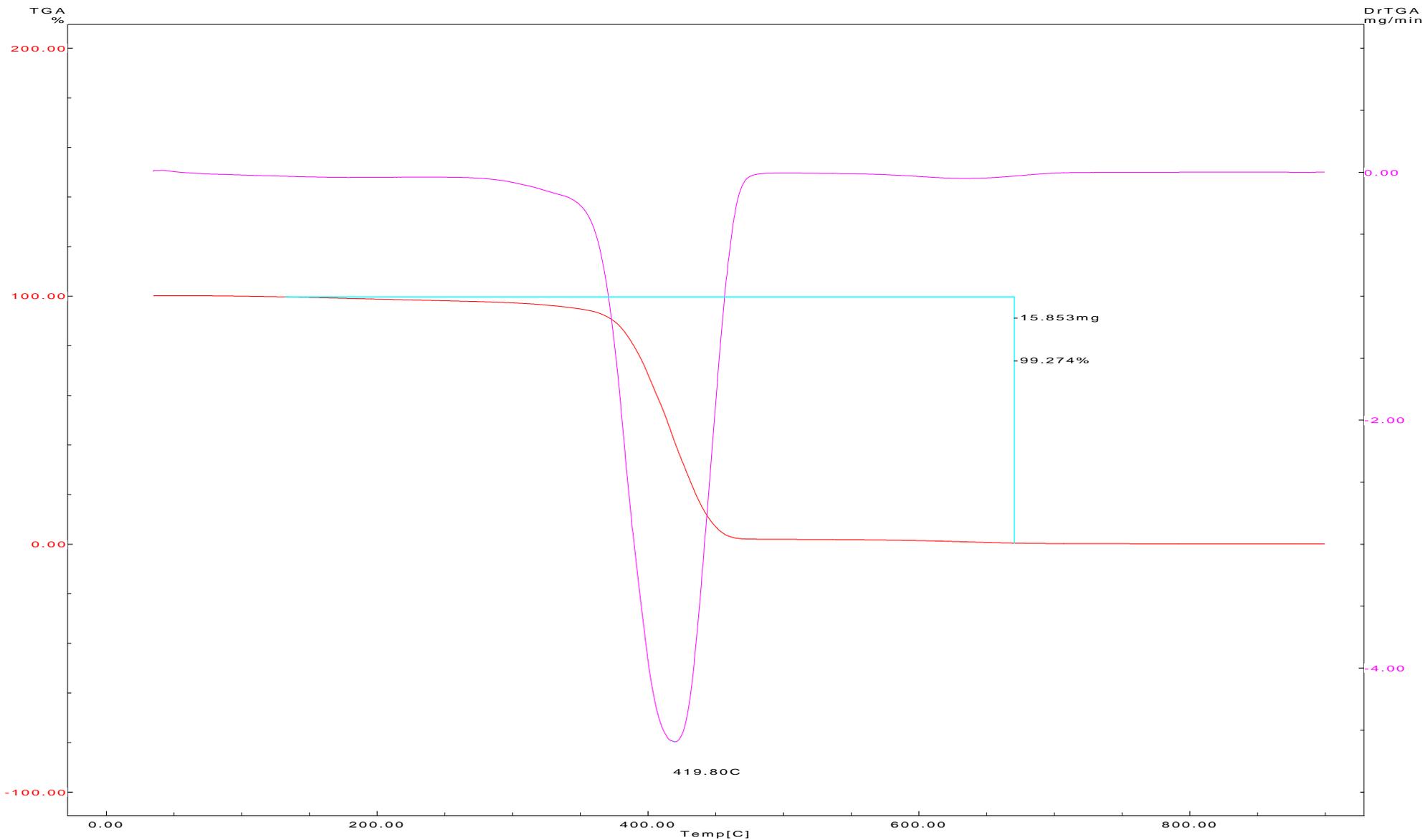


ANEXO 2

ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS – ESTUDO DO EFEITO DA GRANULOMETRIA DA ARGILA

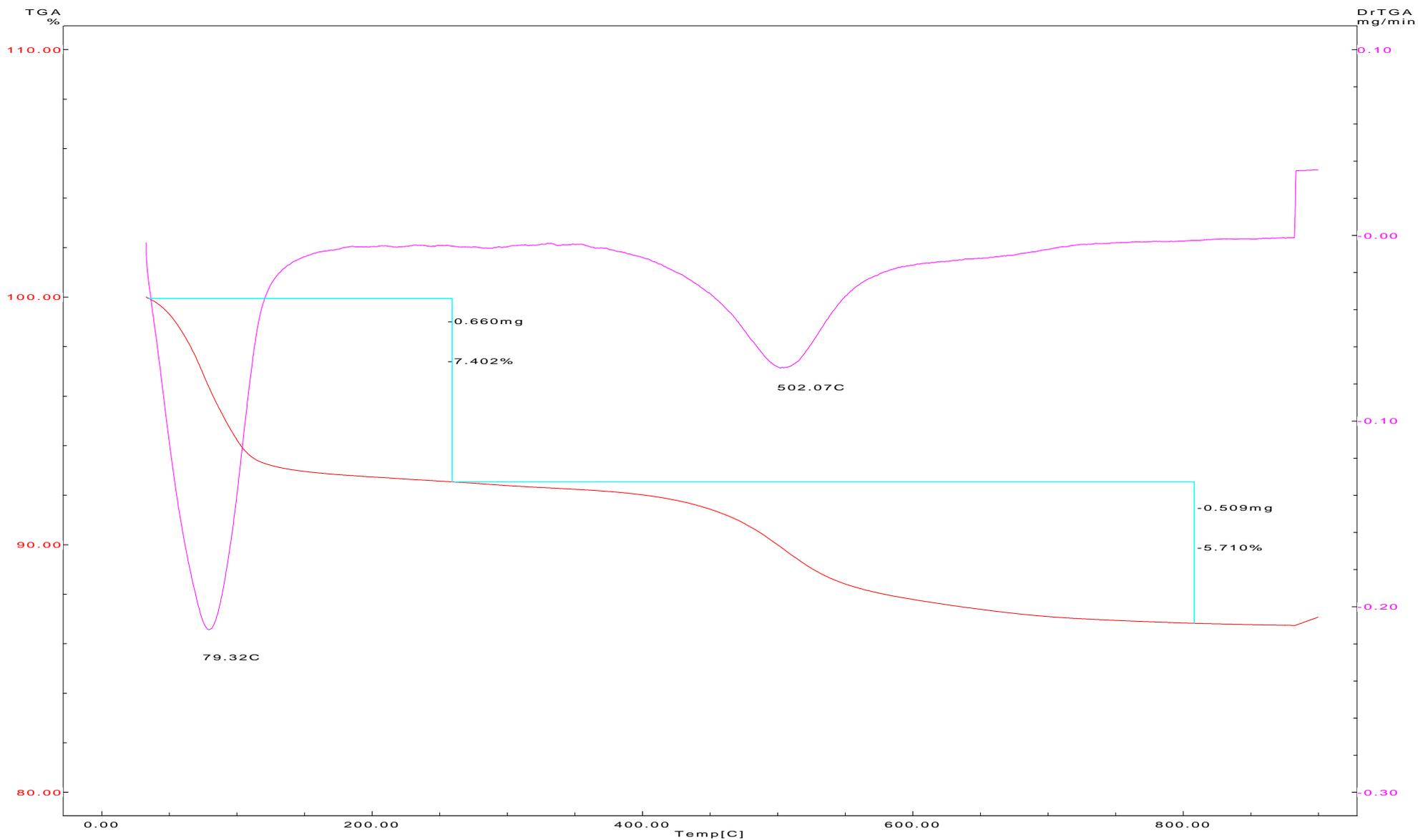
Temp Program
 Rate [C/min] Hold Temp [C] Hold Time [min]
 20.0 900.0 0.0

File Name: BR1.D60
 Detector Type: Shimadzu TGA-50H
 Acquisition Date: 07/06/12
 Acquisition Time: 15:34:04
 Sample Name: branco1 Raul
 Weight: 15.97[mg]
 Cell: Platinum
 Atmosphere: Nitrogen
 Rate Flow: 20.00[ml/min]
 Operator: maria lucia



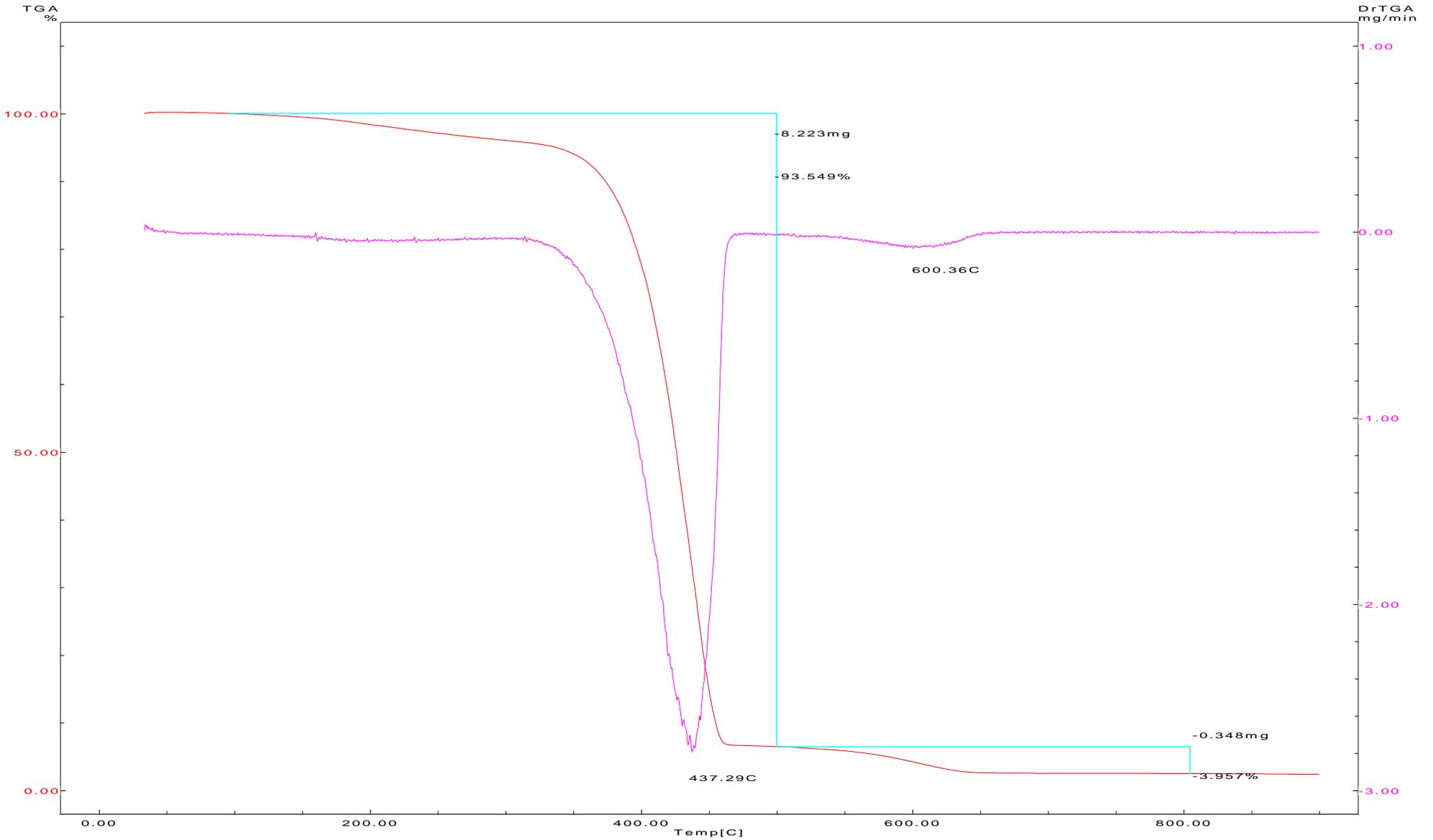
Temp Program
 Rate [C/min] Hold Temp [C] Hold Time [min]
 20.0 900.0 0.0

File Name: NA200.D60
 Detector Type: Shimadzu TGA-50H
 Acquisition Date: 07/07/11
 Acquisition Time: 10:18:00
 Sample Name: Na200meshargila
 Weight: 8.913[mg]
 Cell: Platinum
 Atmosphere: Nitrogen
 Rate Flow: 20.00[ml/min]
 Operator: maria lucia



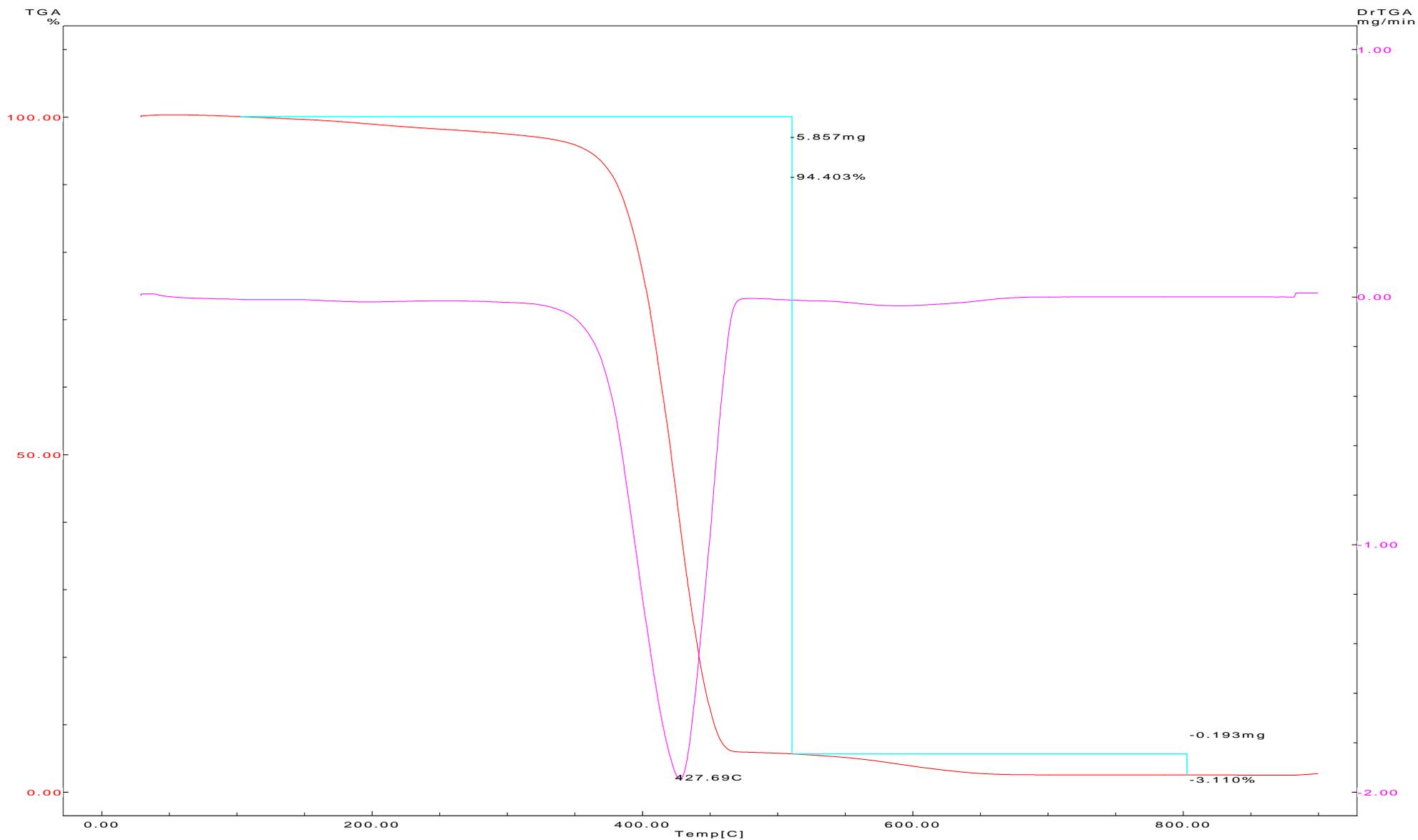
Temp Program
 Rate [C/min] Hold Temp [C] Hold Time [min]
 20.0 900.0 0.0

File Name: NA200RP.D40
 Detector Type: Shimadzu TGA-50H
 Acquisition Date: 07/07/17
 Acquisition Time: 09:59:22
 Sample Name: Na200meshrepetição
 Weight: 8.790[mg]
 Cell: Platinum
 Atmosphere: Nitrogen
 Rate Flow: 20.00[ml/min]
 Operator: maria lucia



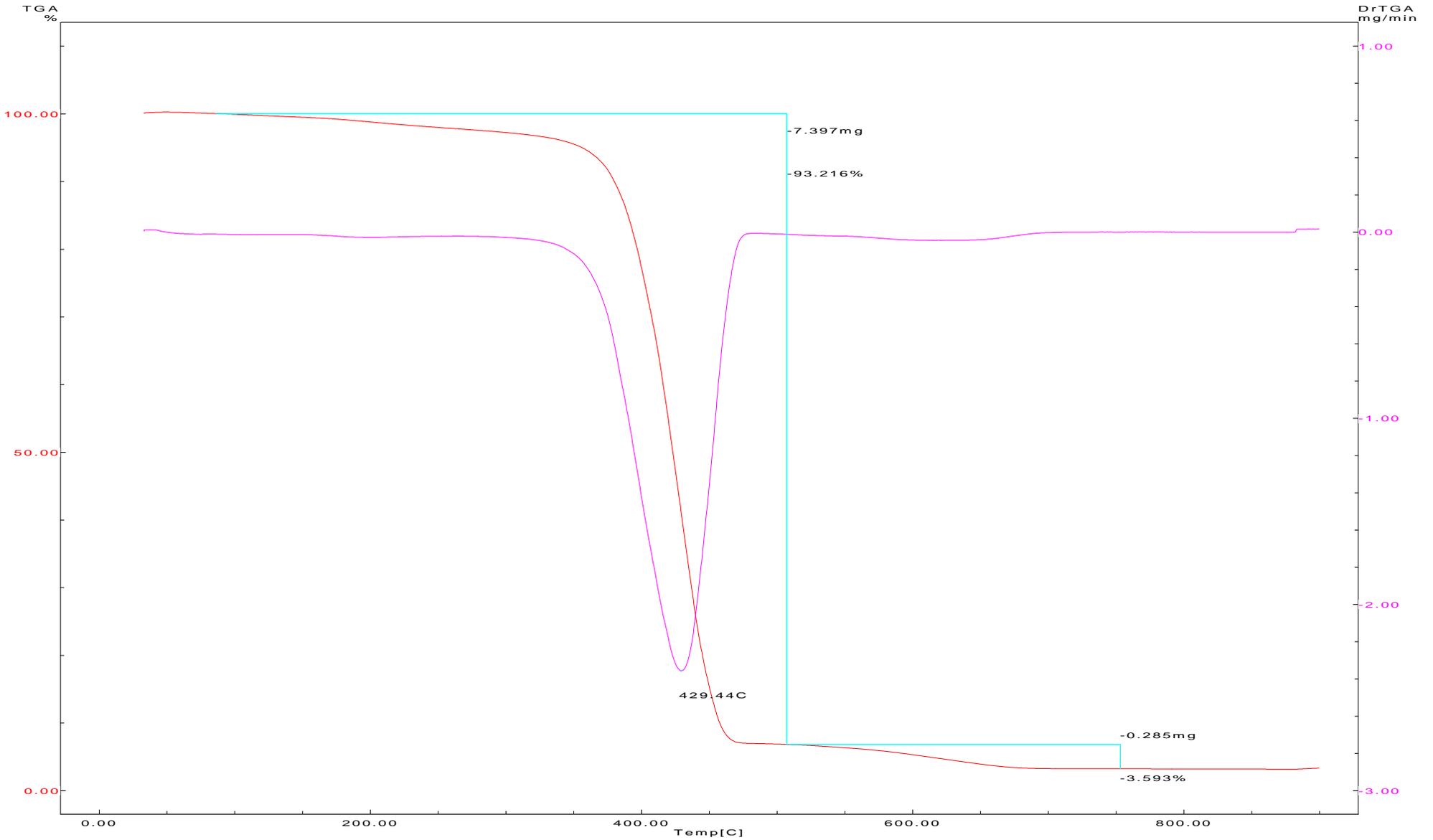
Temp Program
 Rate [C/min] Hold Temp [C] Hold Time [min]
 20.0 900.0 0.0

File Name: RP4.D60
 Detector Type: Shimadzu TGA-50H
 Acquisition Date: 07/06/13
 Acquisition Time: 14:05:35
 Sample Name: Na270
 Weight: 6.205[mg]
 Cell: Platinum
 Atmosphere: Nitrogen
 Rate Flow: 20.00[ml/min]
 Operator: maria lucia



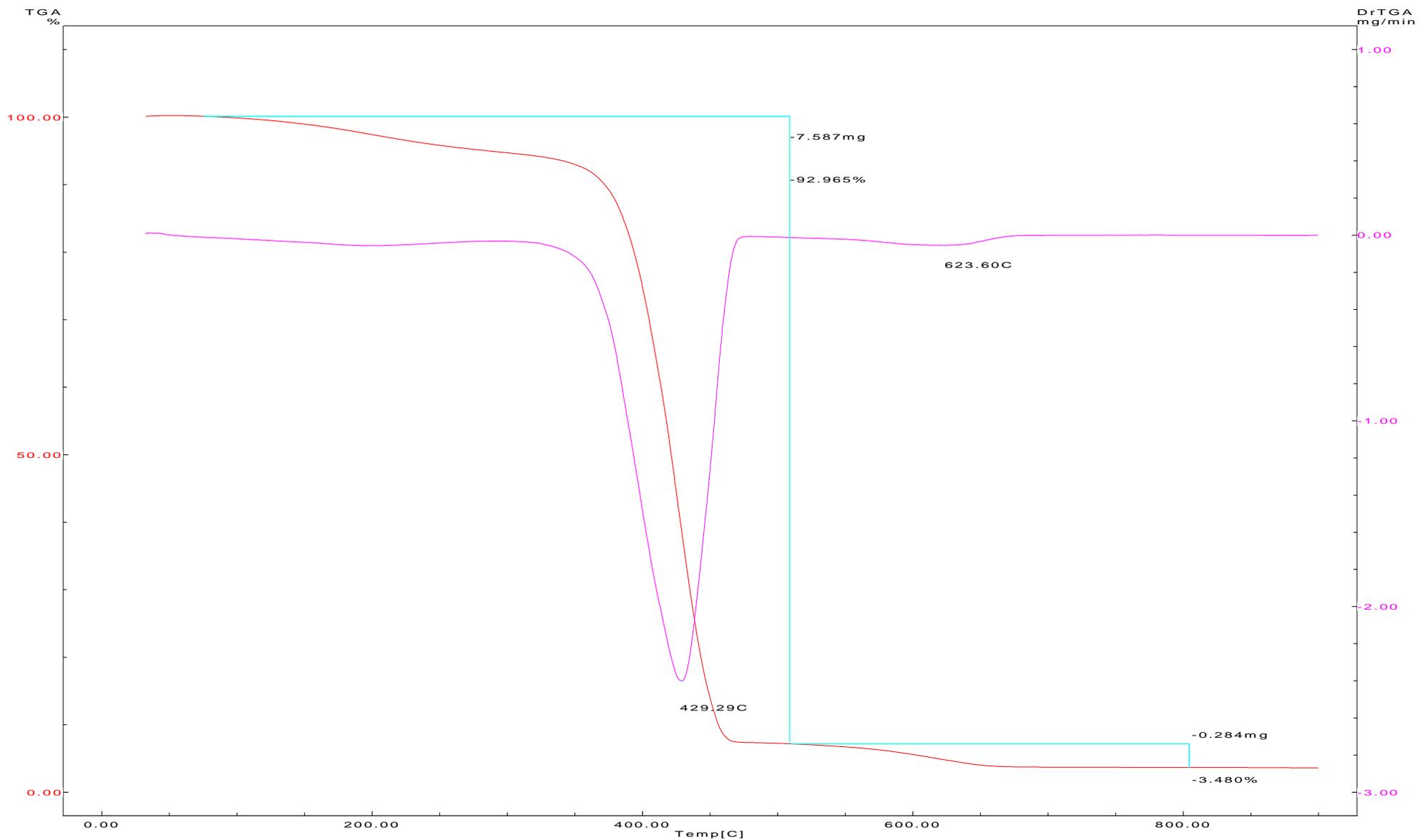
Temp Program
 Rate [C/min] Hold Temp [C] Hold Time [min]
 20.0 900.0 0.0

File Name: RP5.D60
 Detector Type: Shimadzu TGA-50H
 Acquisition Date: 07/06/13
 Acquisition Time: 15:37:01
 Sample Name: Na325
 Weight: 7.935[mg]
 Cell: Platinum
 Atmosphere: Nitrogen
 Rate Flow: 20.00[ml/min]
 Operator: maria lucia



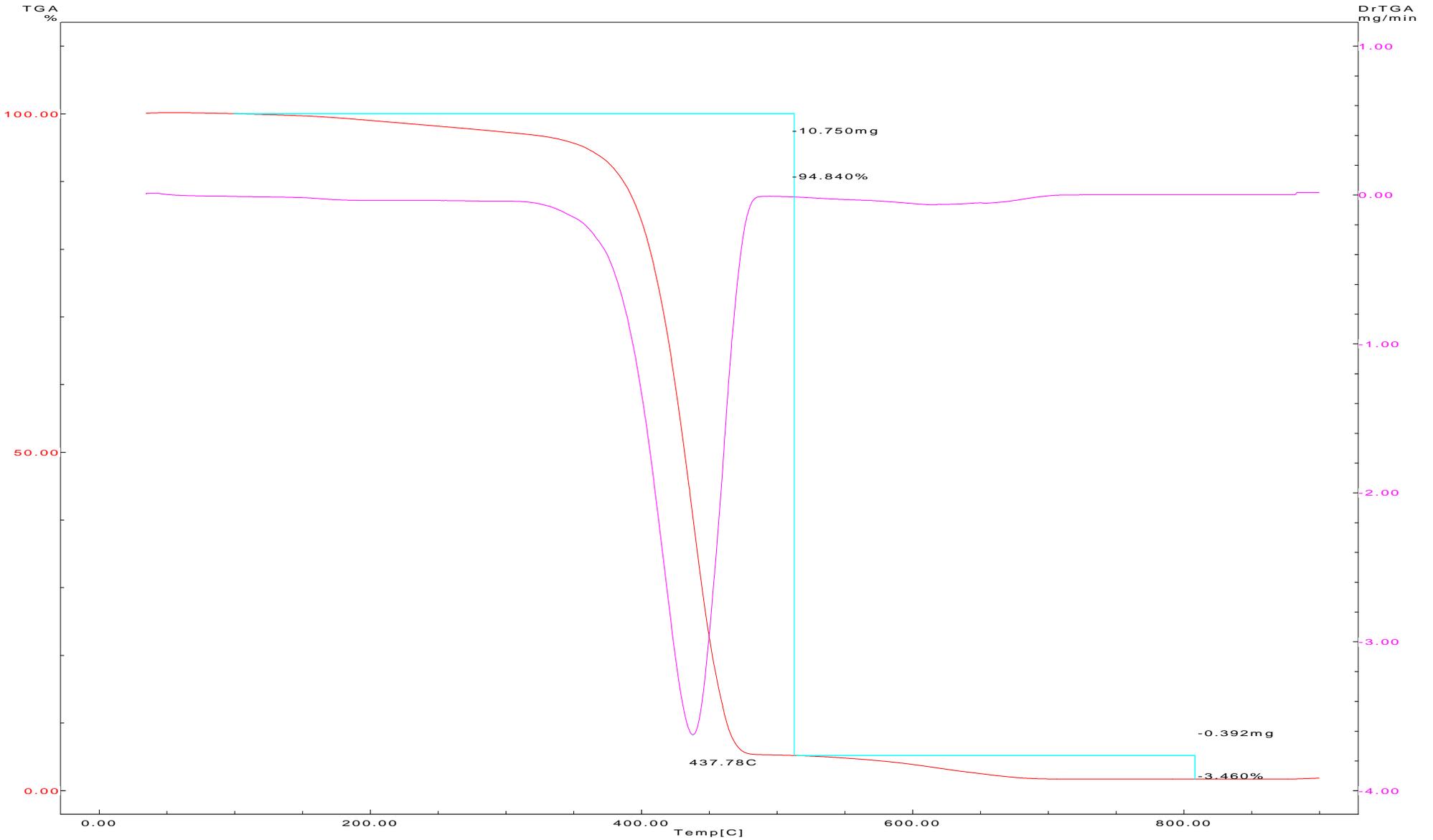
Temp Program
 Rate [C/min] Hold Temp [C] Hold Time [min]
 20.0 900.0 0.0

File Name: NA400RP.D60
 Detector Type: Shimadzu TGA-50H
 Acquisition Date: 07/07/17
 Acquisition Time: 11:25:51
 Sample Name: Na400meshrepetição
 Weight: 8.161[mg]
 Cell: Platinum
 Atmosphere: Nitrogen
 Rate Flow: 20.00[ml/min]
 Operator: maria lucia



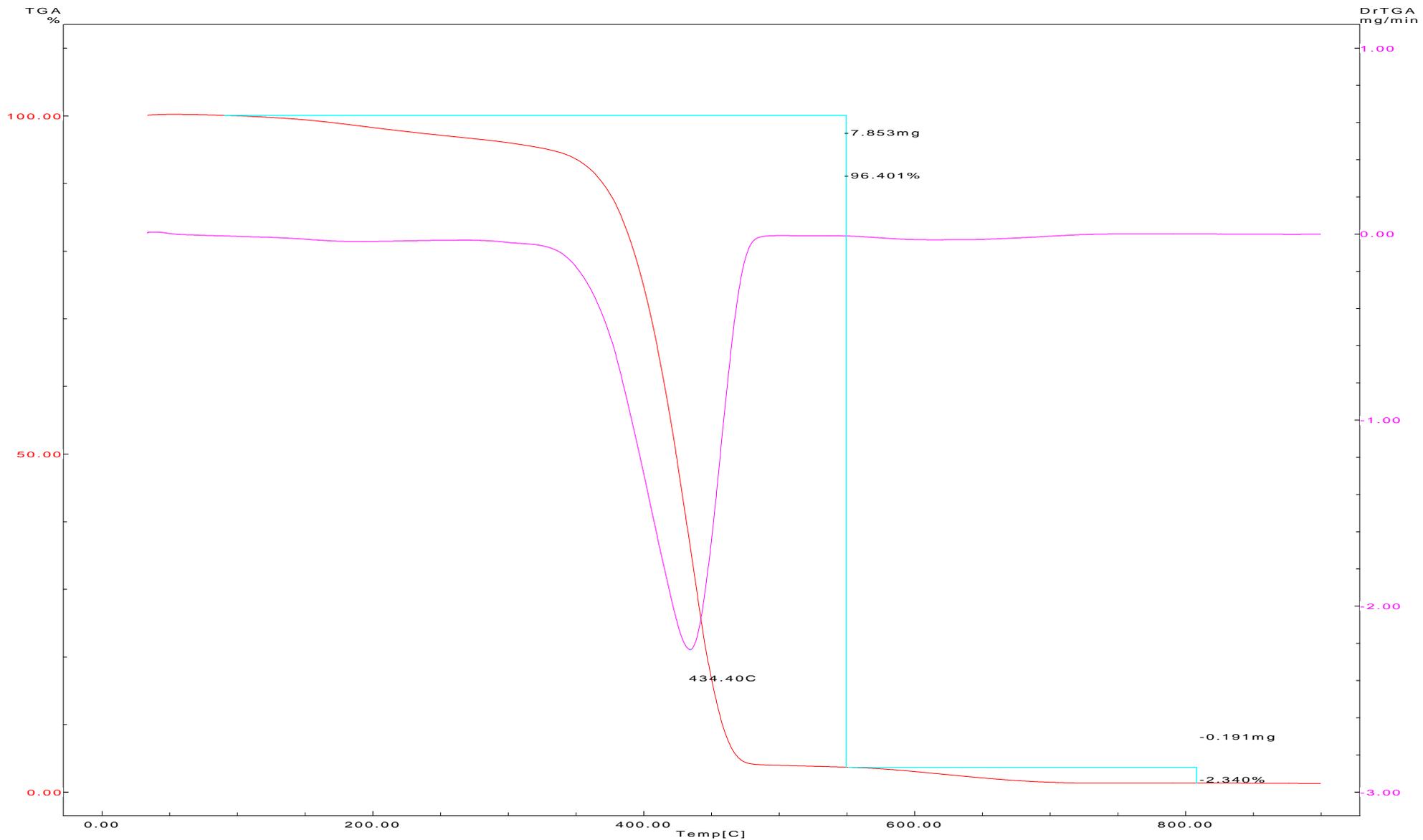
Temp Program
 Rate [C/min] Hold Temp [C] Hold Time [min]
 20.0 900.0 0.0

File Name: RP1.D60
 Detector Type: Shimadzu TGA-50H
 Acquisition Date: 07/06/13
 Acquisition Time: 09:10:56
 Sample Name: NaColoidB
 Weight: 11.33[mg]
 Cell: Platinum
 Atmosphere: Nitrogen
 Rate Flow: 20.00[ml/min]
 Operator: maria lucia



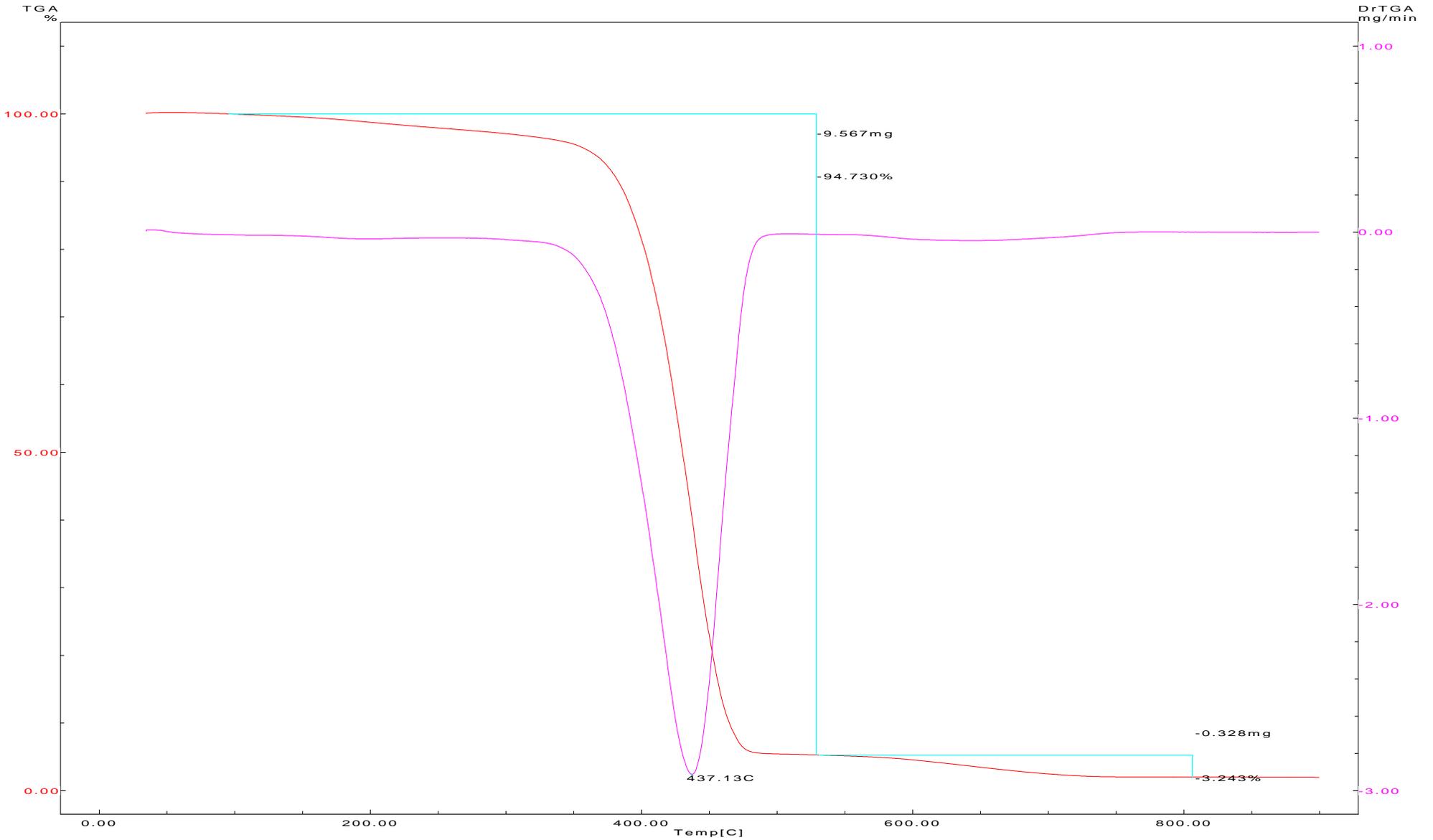
Temp Program
 Rate [C/min] Hold Temp [C] Hold Time [min]
 20.0 900.0 0.0

File Name: RP7.D60
 Detector Type: Shimadzu TGA-50H
 Acquisition Date: 07/06/14
 Acquisition Time: 10:40:26
 Sample Name: CTAC200M1
 Weight: 8.146[mg]
 Cell: Platinum
 Atmosphere: Nitrogen
 Rate Flow: 20.00[ml/min]
 Operator: maria lucia



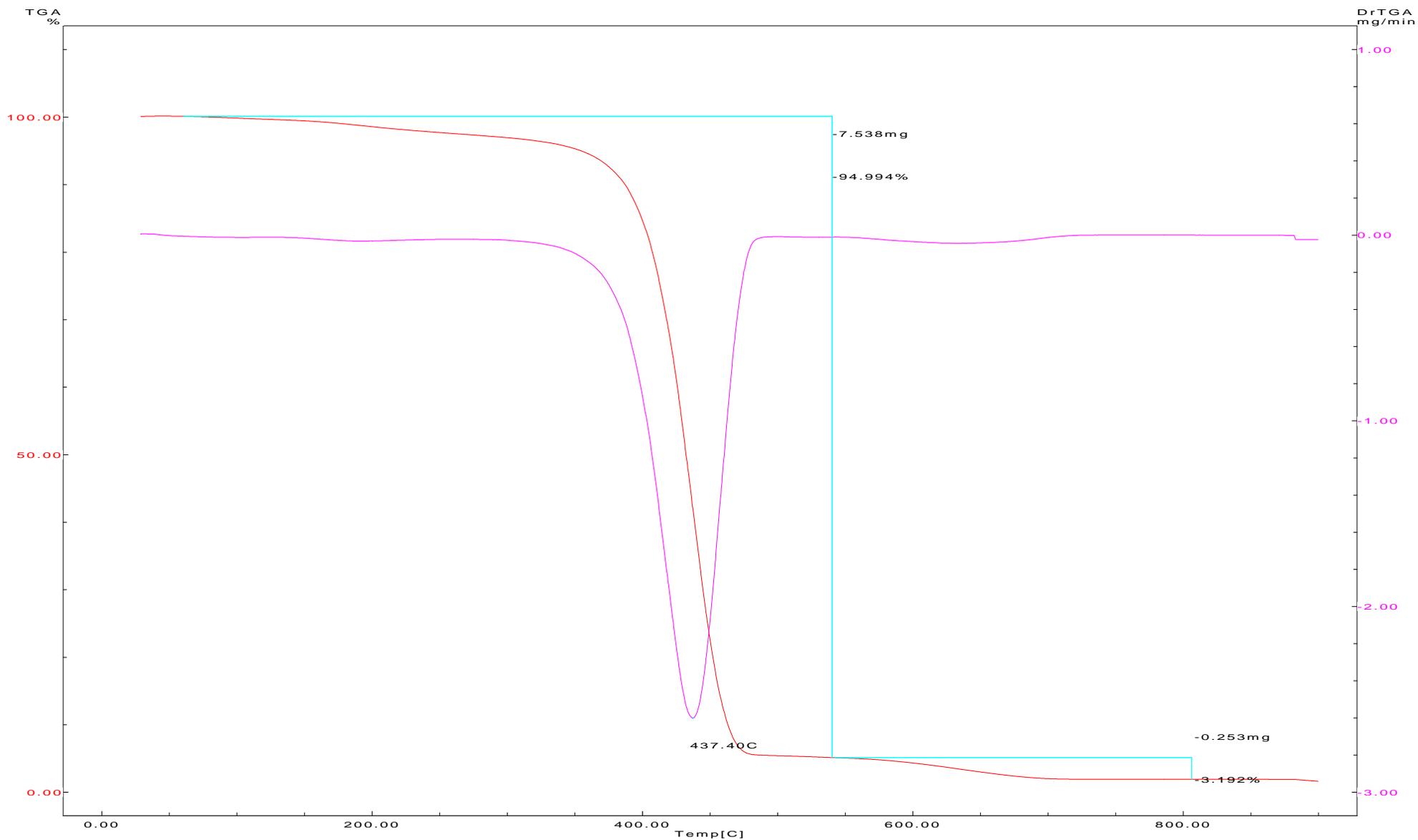
Temp Program
 Rate [C/min] Hold Temp [C] Hold Time [min]
 20.0 900.0 0.0

File Name: RP8.D60
 Detector Type: Shimadzu TGA-50H
 Acquisition Date: 07/06/14
 Acquisition Time: 11:59:48
 Sample Name: CTAC270M1
 Weight: 10.10[mg]
 Cell: Platinum
 Atmosphere: Nitrogen
 Rate Flow: 20.00[ml/min]
 Operator: maria lucia



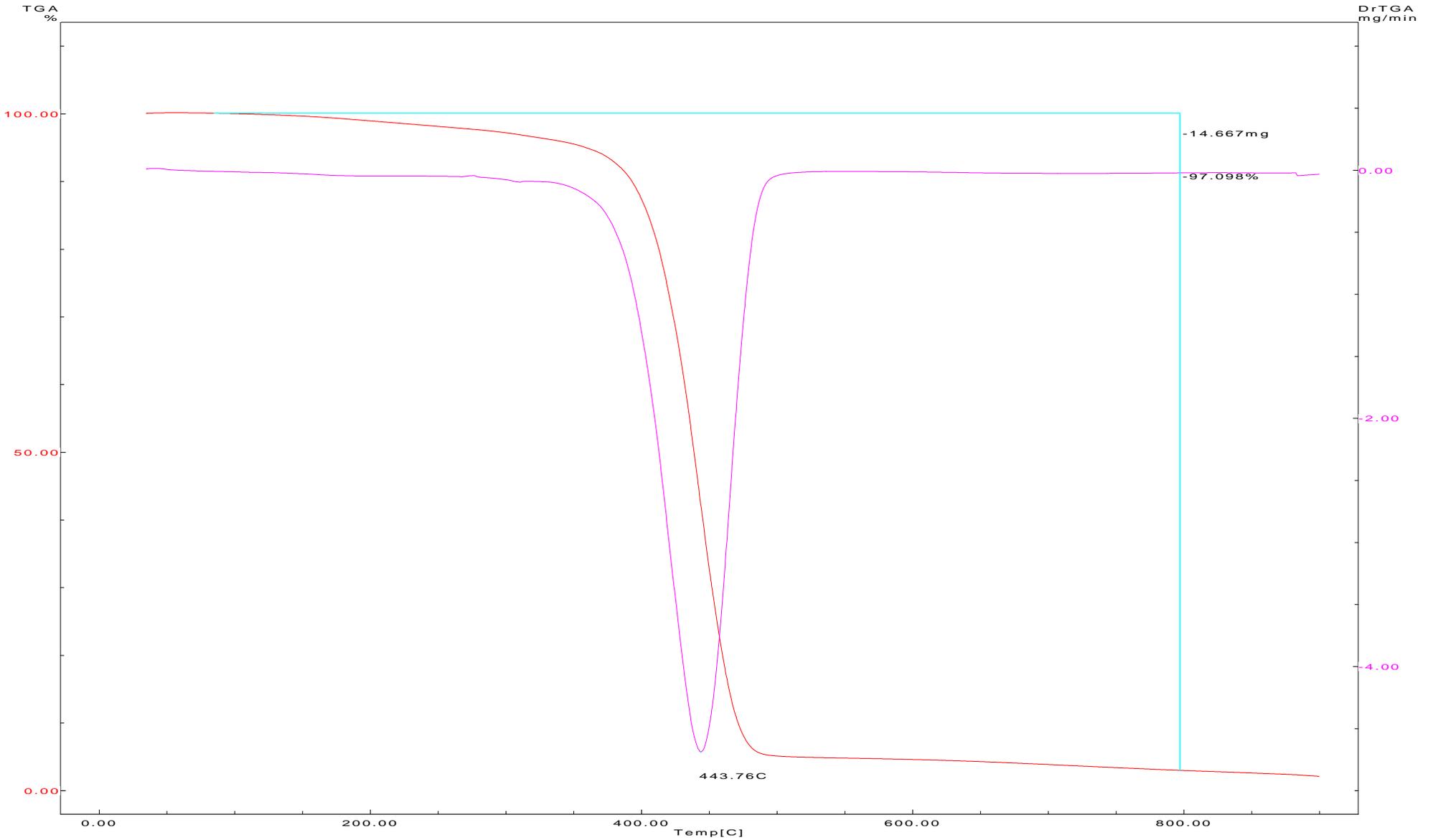
Temp Program
 Rate [C/min] Hold Temp [C] Hold Time [min]
 20.0 900.0 0.0

File Name: RP9.D60
 Detector Type: Shimadzu TGA-50H
 Acquisition Date: 07/06/14
 Acquisition Time: 14:44:00
 Sample Name: CTAC325M1
 Weight: 7.935[mg]
 Cell: Platinum
 Atmosphere: Nitrogen
 Rate Flow: 20.00[ml/min]
 Operator: maria lucia



Temp Program
 Rate [C/min] Hold Temp [C] Hold Time [min]
 20.0 900.0 0.0

File Name: RP10.D60
 Detector Type: Shimadzu TGA-50H
 Acquisition Date: 07/06/14
 Acquisition Time: 16:06:06
 Sample Name: CTAC400M1A
 Weight: 15.11[mg]
 Cell: Platinum
 Atmosphere: Nitrogen
 Rate Flow: 20.00[ml/min]
 Operator: maria lucia



Temp Program
Rate [C/min] Hold Temp [C] Hold Time [min]
20.0 900.0 0.0

File Name: RP2.D60
Detector Type: Shimadzu TGA-50H
Acquisition Date: 07/06/13
Acquisition Time: 10:32:03
Sample Name: CTACcoloidM1A
Weight: 15.89[mg]
Cell: Platinum
Atmosphere: Nitrogen
Rate Flow: 20.00[ml/min]
Operator: maria lucia

