**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**
**ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS**
**INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS**
**INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

PATRICIA COELHO LOMBARDO

# *Fotooxidação do Compósito Poli (óxido de etileno)/Montmorilonita. Influência da Argila e de Fotoestabilizantes*

São Carlos
2012

PATRICIA COELHO LOMBARDO

# *Fotooxidação do Compósito Poli (óxido de etileno)/Montmorilonita. Influência da Argila e de Fotoestabilizantes*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós–Graduação Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo para obtenção do título Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.
Orientadora: Profa. Dra. Carla Cristina Schmitt Cavalheiro.

Versão Revisada

São Carlos
2012

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.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

Lombardo, Patrícia Coelho.

L842f Fotooxidação do compósito poli (óxido de etileno)/ montmorilonita : influência da argila e de fotoestabilizantes / Patrícia Coelho Lombardo ; orientador Carla Cristina Schmitt Cavalheiro. -- São Carlos, 2012.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Interunidades Ciência e Engenharia dos Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais)-- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2012.

1. Poli(óxido de etileno). 2. Montmorilonita. 3. Compósitos. 4. Degradação fotooxidativa. 5. Estabilizantes. I. Título.

*"Este exemplar foi revisado e alterado em relação ao original seguindo as orientações da comissão julgadora, sob a exclusiva responsabilidade do autor."*

*São Carlos, 10 de Abril de 2012.*

***Dedicatória***

*Aos meus pais, José e Cacilda Mara, e aos meus irmãos, Solange e Alexandre, pelo carinho, apoio e incentivo na realização de mais um sonho.*
*Ao meu namorado e amigo Mateus, pelo amor, carinho e pelo grande companheiro que tenho ao meu lado e desejo ter por muitos e muitos anos da minha vida.*

# AGRADECIMENTOS

A Profa. Dra. Carla Cristina Schmitt Cavalheiro pela orientação, confiança, amizade e oportunidade de trabalho junto ao Grupo de Fotoquímica.

A Dra. Alessandra Lima Poli Leves ao total apoio durante o meu mestrado.

Ao Prof. Dr. Miguel Guillermo Neumann pela oportunidade e apoio no desenvolvimento do trabalho.

Aos colegas do Grupo de Fotoquímica pela amizade e convivência diária. Especialmente à Letícia Abdias que se revelou uma grande amiga, e ao Willy Glen pelo incentivo e amizade durante o desenvolvimento desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Eder Tadeu Gomes Cavalheiro pelo suporte e atenção na realização dos experimentos de análise térmica.

À todas as pessoas que de alguma maneira colaboraram para a execução desse trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais pela oportunidade de desenvolver o mestrado.

À CAPES pela bolsa concedida.

À Universidade de São Paulo.

# SUMÁRIO

**RESUMO** ..... **XIII**

**ABSTRACT** ..... **XV**

**ÍNDICE DE FIGURAS** ..... **XVII**

**ÍNDICE DE TABELAS** ..... **XIX**

**ÍNDICE DE ESQUEMAS** ..... **XXI**

**LISTA DE ABREVIATURAS** ..... **XXIII**

**APRESENTAÇÃO** ..... **25**

**INTRODUÇÃO** ..... **27**

1.1. POLÍMEROS ..... 27

1.2. DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS ..... 28

1.3. FOTODEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS ..... 31

1.4. CARACTERIZAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS ..... 32

1.5. ADITIVOS DE POLÍMEROS . ..... 33

*1.5.1. Estabilizantes* ..... *34*

*1.5.2. Fotoestabilizantes* ..... *35*

1.6. ARGILAS ..... 39

*1.6.1. Estrutura Cristalina e Classificação de um Argilomineral* ..... *40*

*1.6.2. Propriedades de um argilomineral* ..... *41*

1.7. NANOCOMPÓSITOS DE POLÍMERO ..... 43

1.8. FOTODEGRADAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS ..... 47

**OBJETIVOS** ..... **49**

**PARTE EXPERIMENTAL** ..... **50**

3.1. REAGENTES UTILIZADOS ..... 50

3.2. EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS UTILIZADOS ..... 51

3.3. PROCEDIMENTOS ..... 52

*3.3.1. Purificação da argila ..... 52*

*3.3.2. Preparo dos filmes de Poli (óxido de etileno) PEO e dos compósitos de PEO / argila montmorilonita SWy-1 ..... 53*

*3.3.3. Preparo das amostras de PEO e compósitos de PEO/SWy-1 para análises térmicas. ..... 54*

*3.3.4. Preparo dos filmes de PEO e compósitos de PEO/SWy-1 5,0 % na presença dos estabilizantes 2-Hidroxibenzofenona e Tinuvin 770 ..... 55*

*3.3.5. Irradiação dos filmes ..... 56*

3.4. TÉCNICAS UTILIZADAS ..... 57

*3.4.1. Difração de raios X (DRX) ..... 57*

*3.4.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) . 58*

*3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ..... 58*

*3.4.4. Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC) ..... 59*

*3.4.5. Termogravimetria (TG) ..... 60*

*3.4.6. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) ..... 62*

**RESULTADOS E DISCUSSÕES ..... 64**

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE PEO E COMPÓSITOS DE PEO/SWY-1 PREPARADOS EM ÁGUA E PREPARADOS EM ACETONITRILA CONTENDO OU NÃO OS ESTABILIZANTES 2-HIDROXIBENZOFENONA E TINUVIN 770. ..... 64

*4.1.1. Caracterização por Difração de raios X (DRX). ..... 64*

*4.1.2. Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). ..... 68*

*4.1.3. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ..... 71*

4.2. ENSAIOS TERMOANALÍTICOS ..... 73

*4.2.1. Termogravimetria (TG) ..... 74*

*4.2.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) ..... 79*

4.3. ESTUDOS DA DEGRADAÇÃO FOTOOXIDATIVA DOS FILMES DE PEO E COMPÓSITOS DE PEO/SWY-1 PREPARADOS EM ÁGUA .....83

*4.3.1. Degradação fotooxidativa acompanhada por Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC).....86*

*4.3.2. Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) dos filmes com estabilzantes.....92*

4.3.2.1. Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) dos filmes com 2-hidroxibenzofenona. .....92

*4.3.2.2. Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) dos filmes com Tinuvin 770.....96*

**CONCLUSÕES .....101**

**REFERÊNCIAS.....103**

# RESUMO

LOMBARDO, P. C. (2012). **Fotooxidação do Compósito Poli(óxido de etileno)/Montmorilonita. Influência da argila e de fotoestabilizantes.** 2012. 108 p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil.

Compósitos de Poli (óxido de etileno) (PEO) com diferentes concentrações de argila montmorilonita SWy-1 foram preparados pelo método de intercalação em solução. Os filmes obtidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrocopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os resultados de DRX mostraram que os compósitos obtidos foram do tipo intercalados. As imagens de MEV indicaram a existência de agregados de argila SWy-1 dispersos na matriz polimérica. A influência da argila na estabilidade térmica e na cristalização do PEO foi estudada por termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). As curvas TG mostraram que a temperatura inicial de degradação térmica ($T_i$) diminui com o aumento da concentração de SWy-1. Além disso, uma pequena diminuição na amplitude do pico de fusão do PEO foi observado nos resultados de DSC. Os filmes de PEO e dos compósitos de PEO/SWy-1 foram irradiados com luz UV e a fotooxidação foi acompanhada por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC). Os resultados de SEC mostraram que a taxa de oxidação do PEO puro foi mais rápida em comparação aos compósitos de PEO/SWy-1. Nesse caso a argila pode ser considerada como um estabilizante contra a irradiação UV. O efeito de estabilizantes do tipo absorverdores de UV (moléculas derivadas da 2-hidroxibenzofenona) e do tipo HALS (Tinuvin 770), quando adicionados ao PEO e ao compósito de PEO/SWy-1, também foi analisado por SEC após a fotooxidação dos filmes. Os resultados mostraram que a adição do estabilizante Tinuvin 770 proporcionou maior estabilidade a matriz polimérica durante o processo degradativo, comparado ao estabilizante 2-hidroxibenzofenona.

**Palavras-chave:** Poli (óxido de etileno), montmorilonita, compósitos, degradação fotooxidativa, estabilizantes.

# ABSTRACT

LOMBARDO, P. C. (2012). **Photo-oxidation of Poly (ethylene oxide)/Montmorillonite composites. Influence of the clay and photostabilizers.** 2012. 108 p. Dissertation (Master degree) - Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil.

Poly(ethylene oxide) (PEO) composites with different concentrations of SWy-1 montmorillonite clay were prepared by solution intercalation method. The thin films obtained were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electronic microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The XRD results showed that the composites obtained were of the type intercalated. The SEM images have indicated that there are SWy-1 clay aggregates scattered in the polymer matrix. The influence of clay on thermal stability, melting and polymer crystallization processes was studied by thermogravimetric analysis (TG) and differential scanning calorimetric (DSC). The TG curves showed that the initial thermal degradation temperature ($T_i$) decrease with increasing concentration of SWy-1. Besides, a small decrease in the amplitude of the melting peak of PEO was observed in the DSC results. The thin films of PEO and PEO/SWy-1 composites were exposed to UV irradiation and the photodegradation was accompanied by size exclusion chromatography (SEC). The SEC results showed that the rate of oxidation of pristine PEO was faster compared to PEO/SWy-1 composites. In this case the clay can be considered as a stabilizer against UV irradiation. The effect of UV absorbers (2-hydroxybenzophenone derivated molecules) and HALS (Tinuvin 770) stabilizers, when added to PEO and PEP/SWy-1 composites, also were studied by SEC after the thin films photodegradation. The results allowed to conclude that the polymer matrix became more stable for degradation with adition of Tinuvin 770 stabilizer when compared to 2-hydroxybenzophenone.

**Keywords:** Poly (ethylene oxide), montmorillonite, composites, photo-oxidative degradation, stabilizers.

## ÍNDICE DE FIGURAS

**Figura 1:** Técnicas utilizadas para caracterização da degradação de polímeros. 33

**Figura 2:** Espectro de absorção UV para solução de 2-hidroxibenzofenona em acetonitrila ($2\times10^{-3}$ mol $L^{-1}$). 37

**Figura 3:** Espectro de absorção UV para solução de Tinuvin em acetonitrila ($1\times10^{-3}$ mol $L^{-1}$). 38

**Figura 4:** Estrutura do tipo 2:1 da montmorilonita. 40

**Figura 5:** Formas de associação entre partículas de argila em solução aquosa. 43

**Figura 6**: Ilustração de um compósito **(A)** convencional, **(B)** nanocompósito intercaldo e **(C)** nanocompósito esfoliado. 46

**Figura 7:** Prensa hidráulica utilizada para obtenção dos filmes. 54

**Figura 8:** Vista frontal do fotorreator com as lâmpadas apagadas. 57

**Figura 9:** Mecanismo de separação por SEC. 60

**Figura 10**: Diagrama esquemático de uma termobalança. 61

**Figura 11:** (A) diagrama esquemático do compartimento da amostra na análise DSC; (B) Diagrama em blocos de DSC. 63

**Figura 12:** Difratogramas de raios x para argila SWy-1, PEO e compósitos preparados em água. 65

**Figura 13:** Difratogramas de raios x da argila SWy-1, PEO e PEO/SWy-1/estabilizantes preparados em acetonitrila. 65

**Figura 14:** Esquema da intercalação das cadeias de PEO entre as galerias da argila. (a) zigzag planar (b) helicoidal. 67

**Figura 15:** Espectro FTIR da argila SWy-1 pura. 69

**Figura 16:** Espetros de FTIR do PEO e compósito de PEO/SWy-1 0,5%. 70

**Figura 17:** Micrografias dos compósitos de PEO/SWy-1 **(A)** 0,5% e **(B)** 5% de argila. Aumento de 3K. 72

**Figura 18:** Micrografia da espessura do filme. 73

**Figura 19:** Curvas TG e DTG da argila SWy-1 pura obtidas à 10 $^{o}$C $min^{-1}$ sob atmosfera dinâmica de ar (100 mL $min^{-1}$) e razão de aquecimento de 10 $^{o}$C $min^{-1}$. 75

**Figura 20:** Curvas TG e DTG para o PEO puro ($m_{inicial}$ = 3,6 mg) obtida sob atmosfera dinâmica de ar (100 mL $min^{-1}$) e razão de aquecimento de 10 $^{o}$C $min^{-1}$. 76

**Figura 21:** Curvas TG das amostras de PEO, PEO/SWy-1 0,5%, PEO/SWy-1 2,5%, PEO/SWy-1 5% e PEO/SWy-1 45% obtidas sob atmosfera dinâmica de ar (100 mL $min^{-1}$) e razão de aquecimento de 10 $^{o}C$ $min^{-1}$. 77

**Figura 22:** Curva DSC para o polímero PEO puro (m=1,8 mg) obtida em atmosfera de $N_2$ (50 mL $min^{-1}$) com razão de aquecimento/resfriamento de 10 $^{o}C$ $min^{-1}$. 80

**Figura 23:** Curvas DSC de aquecimento (40 - 80 ºC ) para as amostras de PEO e compósitos de PEO/SWy-1 0,5%, PEO/SWy-1 2,5% e PEO/SWy-1 5% obtidas sob atmosfera de $N_2$ (50 mL $min^{-1}$), razão de aquecimento/resfriamento de 10 $^{o}C$ $min^{-1}$.81

**Figura 24:** Curvas DSC de resfriamento (60 – 20 ºC ) para as amostras de PEO e compósitos de PEO/SWy-1 0,5%, PEO/SWy-1 2,5% e PEO/SWy-1 5% obtidas sob atmosfera de $N_2$ (50 mL $min^{-1}$), razão de aquecimento/resfriamento de 10 $^{o}C$ $min^{-1}$.82

**Figura 25:** Espectro de emissão da lampâda UV utilizada na irradiação dos filmes.84

**Figura 26:** Espectros de FTIR do filme do compósito de PEO/SWy-1 5% em função do tempo de irradiação. 85

**Figura 27:** Evolução da massa molar ponderal média ($\overline{M}_w$) dos filmes de PEO e compósitos PEO/SWy-1 durante a irradiação. 87

**Figura 28:** Cromatogramas de SEC do PEO antes e após a irradiação. 88

**Figura 29:** Variação do número médio de quebra de cadeia por molécula (S) para os filmes de PEO e compósitos de PEO/SWy-1 durante todo o processo fotooxidativo. 90

**Figura 30:** (A) Variação do [$\overline{M}_n(0)/\overline{M}_n(t)$] - 1 vs. tempo de irradiação para degradação do PEO e compósitos de PEO/SWy-1; (B) detalhes dos tempos iniciais de degradação. 91

**Figura 31:** Espectros de emissão da irradiação da lâmpada e espectros de absorção dos filmes de PEO, compósito de PEO/SWy-1 5%. 92

**Figura 32:** Variação da massa molar ponderal média dos filmes de PEO, PEO / 2-HB e compósitos de PEO / SWy-1 5% e PEO / SWy-1 2-HB. 93

**Figura 33:** (A) Variação do [$\overline{M}_n(0)/\overline{M}_n(t)$] - 1 vs. tempo de irradiação para degradação do PEO, PEO/2-HB, PEO/SWy-1 e PEO/SWy-1/2-HB (B) detalhes dos tempos iniciais de degradação. 95

**Figura 34:** Variação da massa molar ponderal média dos filmes de PEO, PEO / Tn 770 e compósitos de PEO / SWy-1 5% e PEO / SWy-1 Tn 770. 97

**Figura 35:** (A) Variação do [$\overline{M}_n(0)/\overline{M}_n(t)$] - 1 vs. tempo de irradiação para degradação do PEO, PEO/2-HB, PEO/SWy-1 e PEO/SWy-1/2-HB (B) detalhes dos tempos iniciais de degradação. 99

# ÍNDICE DE TABELAS

**Tabela 1:** Famíla dos argilominerais 1:1 e 2:1 41

**Tabela 2:** Principais reagentes utilizados 50

**Tabela 3:** Propriedades do argilomineral SWy-1 51

**Tabela 4:** Composição do argilomineral SWy-1 51

**Tabela 5:** Composição das amostras com 2-HB 56

**Tabela 6:** Composição das amostras com Tn 770 56

**Tabela 7:** Distância interlamelar e valores de 2θ para a argila SWy-1 e compósitos. 66

**Tabela 8:** Distância interlamelar e valores de 2θ para a argila SWy-1 e compósitos de PEO/SWy-1/estabilizantes 66

**Tabela 9:** Temperaturas iniciais de degradação térmica ($T_i$) para as amostras liofilizadas de PEO e compósitos 78

**Tabela 10:** Temperaturas de fusão, cristalização do PEO e compósitos 82

**Tabela 11:** Evolução do número médio de quebra de cadeia por molécula (S) e da polidispersidade depois da irradiação 89

**Tabela 12:** Massa molar numérica média inicial ($\overline{M_n}(0)$) e coeficiente de degradação ($k_d$) para os filmes de PEO e compósitos de PEO/SWy-1. 91

**Tabela 13:** Evolução do número médio de quebra de cadeia por molécula (S) e da polidispersidade depois da irradiação para as amostras com 2-HB 94

**Tabela 14:** Massa molar numérica média inicial ($\overline{M_n}$ (0)) e coeficiente de degradação ($k_d$) para os filmes com 2-HB 95

**Tabela 15:** Evolução do número médio de quebra de cadeia por molécula (S) e da polidispersidade depois da irradiação para as amostras com Tn 770. 98

**Tabela 16:** Massa molar numérica média inicial ($\overline{M_n}$ (0)) e coeficiente de degradação ($k_d$) para os filmes com Tinuvin 770 99

# ÍNDICE DE ESQUEMAS

**Esquema 1:** Mecanismo de oxidação de alguns polímeros. 30

**Esquema 2**: Uso de estabilizantes no processo de auto-oxidação de polímeros.35

**Esquema 3:** Mecanismo de absorção de luz da molécula de 2-hidroxibenzofenona. 37

**Esquema 4:** Proposta de mecanismo de ação estabilizante dos HALS. 39

**Esquema 5:** Mecanismo geral de degradação fotooxidativa do poli(óxido de etileno) (PEO). 86

# LISTA DE ABREVIATURAS

DRX - Difração de raios X

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

MEV - Microscopia eletrônica de Varredura

EDX - Fluorescência de raios X por energia dispersiva

SEC - Cromatografia de Exclusão por Tamanho

TG - Termogravimetria

DTG - Derivada termogravimétrica

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

AFM - Microscopia de força atômica

SEM - Microscopia eletrônica de transmissão

UV-Vis- Espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível

RMN - Ressonância magnética nuclear

PEO - Poli(óxido de etileno)

SWy-1 - argilomineral montmorilonita-SWy-1

2-HB - estabilizante 2-hidroxibenzofenona

Tn 770 – estabilizante Tinuvin 770

PEO/SWy-1 - compósitos de Poli(óxido de etileno)/argila montmorilonita SWy-1

PEO / 2-HB - filme de Poli(óxido de etileno) / 2-hidroxibenzofenona

PEO / Tn 770 - filme de Poli(óxido de etileno) / Tinuvin 770

PEO / SWy-1 / 2-HB - filme de compósitos de poli(óxido de etileno) com 5% de argila montmorilonita SWy-1 e 2-hidroxibenzofenona

PEO / SWy-1 / Tn 770 - filme de compósitos de poli(óxido de etileno) com 5% de argila montmorilonita SWy-1 e Tinuvin 770

CTC - capacidade de troca catiônica

$\overline{M_n}$ - massa molar numérica média

$\overline{M_n}(0)$ - massa molar númerica média antes da irradiação

$\overline{M_n}(t)$ - massa molar númerica média após irradiação

$\overline{M_w}$ - massa molar ponderal média

$\overline{M_w}/\overline{M_n}$ - polidispersidade

S - número médio de cisões de cadeia por molécula

$\Delta d_L$ - aumento da distância interlamelar

$T_c$ - temperatura de cristalização

$T_f$ - temperatura de fusão

$T_i$ - temperatura inicial de degradação térmica

$\Delta H_f$ - entalpia de fusão

$\Delta H_f^o$ - entalpia de fusão de uma amostra 100% cristalina

$X_c$ - grau de cristalinidade

$k_d$ - coeficiente de degradação

# APRESENTAÇÃO

Este trabalho está organizado da seguinte forma: CAPÍTULO 1 destina a introdução e justificativa do trabalho desenvolvido; CAPÍTULO 2 são apresentados os objetivos do trabalho; CAPÍTULO 3 são apresentados os reagentes, equipamentos, procedimentos experimentais utilizados no decorrer do trabalho; CAPÍTULO 4 são apresentados os resultados e suas discussões; e no CAPÍTULO 5 são apresentadas as conclusões. Por fim são apresentadas as REFERÊNCIAS que serviram de apoio para desenvolvimento e elaboração do trabalho.

# INTRODUÇÃO

## 1.1. Polímeros

Polímeros são macromoléculas de grande massa molar ($10^4$ e $10^6$ g $mol^{-1}$) que possuem unidades químicas que estão ligadas entre si através de ligações covalentes. Essas unidades são chamadas de *mero* e se repetem ao longo de toda a cadeia para formar a estrutura polimérica do polímero. O número de meros que compõem a cadeia do polímero é denominado como grau de polimerização. Os seguimentos de baixa massa molar ($10^3$ g $mol^{-1}$) são denominados oligômeros e são em geral materiais viscosos (MANO; MENDES, 1999).

Os polímeros podem ser divididos em dois grandes grupos: (1) os naturais que ocorrem naturalmente e que são derivados de plantas e animais, como por exemplo, a madeira, a borracha, o algodão, a lã, o couro e a seda; (2) e os sintéticos que são obtidos através de processos industriais e possuem como matéria prima moléculas de baixo massa molar (monômeros), como por exemplo, polietileno de alta densidade (HDPE), poliestireno (PS), poli(metacrilato de metila) (PMMA), poli(cloreto de vinila) (PVC), poli(tereftalato de etileno) PET, entre outros (MANO; MENDES, 1999; LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

Nesse trabalho foi utilizado o polímero poli(óxido de etileno) PEO que é um polímero sintético, semicristalino formado por unidades repetidas de óxido de etileno ($-CH_2-CH_2-O-$). O PEO é um polímero biodegradável, flexível, não tóxico e solúvel em água e pode ser utilizado em diferentes aplicações, como por exemplo: agente solubilizante de drogas, mucoadesivo, dispersante, hidrogel, tensoativo, solvente de eletrólito em células de polímero de lítio, bem como em floculação e controle de agentes de reologia, tintas a base de água, revestimento de papel, fibras têxteis e componente de embalagem de nanomateriais. O PEO é um dos primeiros polímeros e mais estudado na construção de eletrólitos sólidos de polímero que são aplicados em: baterias sólidas de polímero, capacitores e dispositivos eletrônicos. (KACZMAREK et al, 2007; PIELICHOWISK; FLEJTUCH, 2005).

Nas décadas de 60 e 70 devido a crise do petrólero os materiais poliméricos tiveram seus preços elevados. Para reduzir um pouco os custos de fabricação desses materiais, adotou-se um procedimento antigo como meio de viabilização econômica, a utilização de cargas minerais de baixo custo como aditivos em plásticos e borrachas com fins não reforçantes. Essa necessidade despertou o interesse maior pelo uso técnico de cargas, levando a grandes desenvolvimentos nessa área, de modo que hoje as cargas constituem o aditivo mais utilizado nos plásticos. Com o passar do tempo a utilização do uso de cargas com a função de enchimento ficou ultrapassada, devido a possibilidade de alterações nas propriedades dos materiais ao qual foram adicionadas (RABELLO, 2000).

De maneira geral, as cargas são materiais sólidos (orgânico ou inorgânico), não solúveis que são adicionadas aos polímeros com o objetivo de diminuir os custos e/ou alterar as propriedades físicas do material. De acordo com a capacidade de reforço pode-se classificar as cargas como carga ativa ou reforçante e carga inerte ou enchimento. As cargas inertes podem proporcionar ao polímero maior estabilidade dimensional, maior rigidez, maior dureza, maior densidade, menor custo, etc. Já com a adição de cargas ativas é esperado uma melhora nas propriedades mecânicas do material (RABELLO, 2000).

Devido às suas diferentes propriedades, facilidade de manuseio e baixo custo, os polímeros são matrizes comumente usadas na preparação de compósitos. Os polímeros podem ser preenchidos com diferentes cargas inorgânicas naturais ou sintéticas, formando compósitos. Há, atualmente, grande interesse no estudo das propriedades do material resultante desta mistura, pois eles podem apresentar desempenho superior em relação ao polímero puro.

## 1.2. Degradação de polímeros

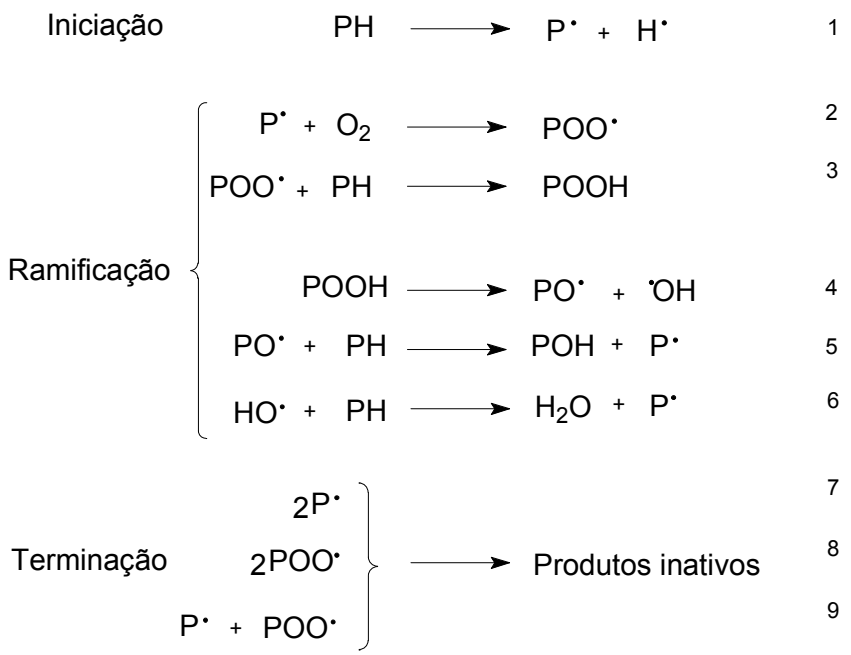
Degradação é qualquer reação química (intra ou intermolecular) que irá ocasionar qualquer alteração nas propriedades de interesse de um polímero ou material polimérico. A degradação de polímeros pode ser classificada em relação aos tipos de reações que ocorrem no início e durante o processo de degradação

(cisão de ligações na cadeia principal ou em grupos laterais, reticulação, eliminação ou substituição de cadeias laterais, reações intramoleculares, auto-oxidação e despolimerização) ou pelo processo de iniciação dessas reações (térmica, fotoquímica, mecânica, radiação de alta energia, química ou *stress-cracking*) (DE PAOLI, 2008).

De maneira geral, a degradação de polímeros tem início com o rompimento de uma ligação covalente localizada na cadeia principal ou lateral do polímero. Essa quebra da ligação covalente dará origem a espécies reativas que serão responsáveis pela propagação do processo degradativo do material. Para que ocorra a formação dessas espécies reativas é necessário fornecer energia para o rompimento da ligação covalente que pode ser na forma de calor, luz, radiação de alta energia, mecânica, termo-mecânica entre outras (DE PAOLI, 2008).

Os polímeros sofrem degradação em vários ambientes fazendo com que seu tempo de uso seja limitado. A combinação de efeitos fotofísicos, fotoquímicos dos fótons da radiação solar juntamente com os efeitos oxidativos do oxigênio atmosférico e os efeitos hidrolíticos da água, além dos efeitos da temperatura são fatores que irão determinar o tempo de vida útil dos materias orgânicos.

Em atmosfera que contém moléculas de oxigênio, os polímeros podem sofrer ataque do oxigênio em reações autocatalíticas. Reações de oxidação se inicial lentamente , seguido de um aumento na velocidade da reação devido a aumento de espécies reativas formadas no meio reacional. O processo de autooxidação de polímeros ocorre em 4 etapas: iniciação, propagação e terminação (Esquema 1) (RANBY; RABEK, 1975).




**Esquema 1:** Mecanismo de oxidação de alguns polímeros. (RANBY; RABEK, 1975).

Na primeira etapa ocorre a formação de radicais de polímero. Essa reação pode ser iniciada por fatores físicos, radiação, impurezas metálicas, calor, tratamentos mecânicos entre outros.

Grupos hidroperóxidos são formados na etapa de propagação. Macroradicais de polímero ($P^{\bullet}$) formados durante a iniciação reagem facilmente com moléculas de oxigênio formando macrorradicais peroxila ($POO^{\bullet}$) por adição. Os macrorradicais peroxila podem abstrair um átomo de hidrogênio de outra molécula de polímero para formar hidroperóxidos (POOH).

A terminação da reação de oxidação envolve reações de combinação de radicais em que produtos inativos são formados. Quando a concentração de oxigênio é alta a etapa de terminação será através da reação 8. Quando há deficiência de oxigênio, a reação de terminação que predominará será a equação 9. Radicais de polímero podem se ligar mutuamente, reação 7, como também formar ligações cruzadas com os macrorradicais peroxila na etapa de terminação. Esses processos dependem da estrutura química e física dos polímeros. (RANBY; RABEK, 1975).

## 1.3. Fotodegradação de polímeros

A luz solar após ser filtrada pela camada de ozônio, pelo ar úmido e os gases presentes na atmosfera, chega a superfície da Terra com comprimento de onda de 290 nm. A absorção dessa radição pelas moléculas de polímeros por grupos expecíficos ocasiona um aumento na excitação eletrônica do polímero e consequentemente uma quebra de cadeias iniciando o processo fotodegradativo.

Para que ocorra a fotodegradação é preciso que ocorra primeiramente absorção da luz pelo sistema. Os grupos responsáveis pela absorção de luz nas macromoléculas de polímeros são denominados cromóforos. Podemos classificar os grupos cromóforos em dois tipos: intrínsecos e extrínsecos. Os intrínsecos são cromóforos pertencentes a cadeia do polímero, ou seja, o polímero possui em sua estrutura grupamentos químicos responsáveis pela absorção da luz solar. No caso dos cromóforos extrínsecos, estes não pertencem a estrutura polimérica, dessa forma, a absorção da luz solar ocorre devido contaminações e imperfeições na cadeia do polímero (DE PAOLI, 2008).

Na maioria das vezes a absorção da luz causa a quebra de ligações C-C e C-H dos polímeros através de um processo homolítico que originará radicais livres como primeiros fotoprodutos. Esse evento pode ocorrer com ou sem a participação do oxigênio e pode ocasionar uma série de modificações químicas, como por exemplo, quebra de cadeia, ligações intermoleculares, formação de ligações duplas na cadeia principal, despolimerização e fotólise. (SANTOS, 2008).

Fraisse e colaboradores realizaram estudos teóricos e experimentais com sistemas PEO/água. A influência da água na fotodegradação do PEO foi analisada em diferentes pH. Os estudos mostraram que a queda do $\overline{M_w}$ é mais acentuada em condições ácidas (FRAISSE et al, 2006).

## 1.4. Caracterização da degradação de polímeros

A fotodegradação pode causar alterações tanto no comprimento das cadeias como no comportamento mecânico dos polímeros. Alterações como quebra da cadeia principal podem ocasionar uma diminuição na massa molar ponderal média do polímero, enquanto que quando ligações cruzadas entre cadeias poliméricas são formadas durante o processo de fotodegradação é observado a formação de um gel insolúvel acompanhado de um aumento da massa molar ponderal média (BAMFORD; TIPPER, 1975).

A massa molar numérica média ($\overline{M_n}$) é definida como sendo a média de massa molar de todas as cadeias poliméricas conforme a Equação 1.

$$\overline{M_n} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \qquad (1)$$

onde $\sum N_i M_i$ é a massa total do sistema polimérico e $\sum N_i$ corresponde ao número total de moléculas do sistema.

A massa molar ponderal média de polímeros ($\overline{M_w}$) depende do número e da massa das moléculas presentes na solução de polímero. Nesse caso o cálculo da média total depende de cada fração de massa ($w_i$) das moléculas de uma determinada massa molecular ($M_i$), e pode ser obtida pela Equação 2.

$$\overline{M_w} = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \qquad (2)$$

A distribuição das massas molares, ou polidispersidade, pode ser definada através da razão entre $\overline{M_w}/\overline{M_n}$

As alterações em ($\overline{M_n}$) e ($\overline{M_w}$) podem ser acompanhadas durante o processo de degradação fotooxidativa. Uma das técnicas utilizadas que permite acompanhar a variação dos valores de $\overline{M_n}$ e $\overline{M_w}$ durante a fotodegradação de

polímeros é a cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) (SANTOS, 2008; CANEVAROLO, 2004).

Além da SEC outras técnicas são usadas para caracterização da degradação de polímeros, a Figura 1 apresenta algumas das mais utlizadas.

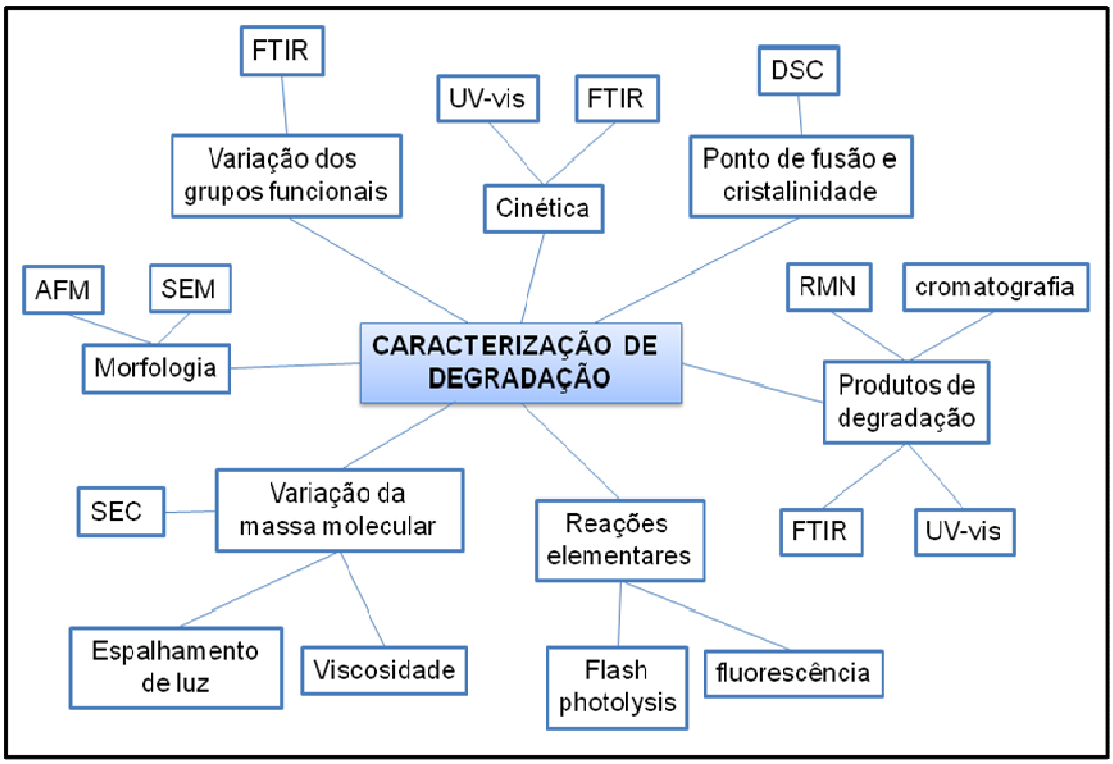



**Figura 1:** Técnicas utilizadas para caracterização da degradação de polímeros (SANTOS, 2008).

## 1.5. Aditivos de polímeros (RABELLO, 2000).

Em geral, praticamente todos os tipos de materiais poliméricos recebem algum tipo de aditivo. Os aditivos têm a finalidade de melhorar ou alterar as propriedades do material, como por exemplo tornando-o mais rígido, mais flexível ou até mesmo mais barato.

Os aditivos mais utilizados são:

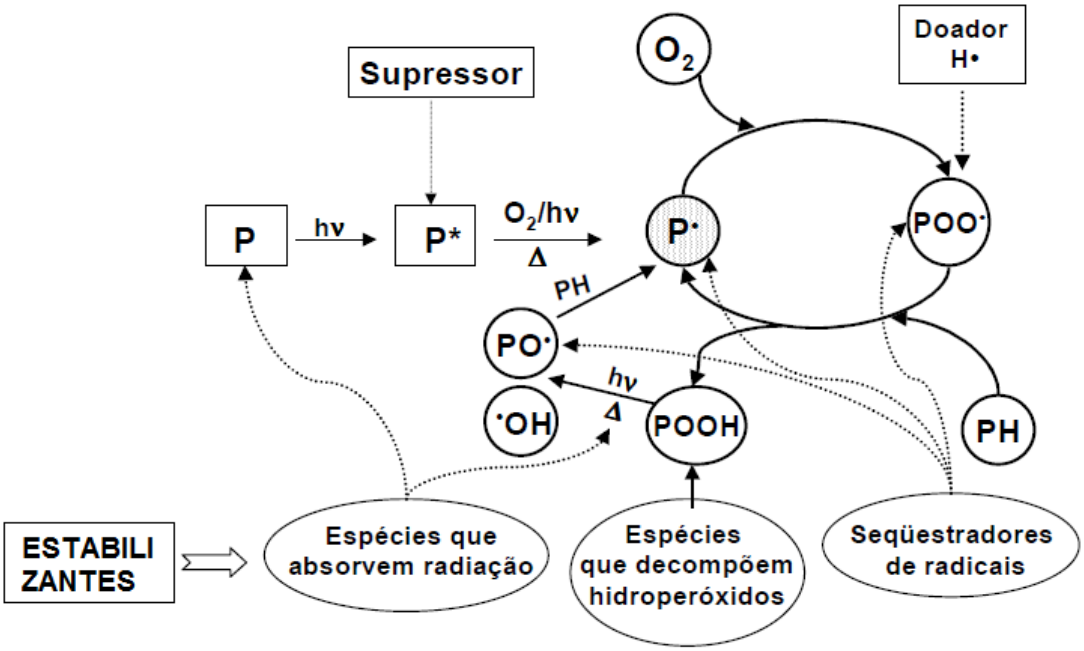
- plastificantes
- estabilizantes
- cargas
- antiestáticos
- nucleantes
- lubrificantes
- pigmentos
- espumantes
- retardantes de chama
- modificadores de impacto

O tipo de aditivos e a quantidade a ser adicionada dependem do tipo de polímero, o modo de processamento e a aplicação a que se destina o produto final.

### 1.5.1. Estabilizantes

O uso de aditivos estabilizantes em polímeros não é recente, pois a necessidade de estabilizar para prevenir a degradação é tão antiga quanto a descoberta destes materiais. Os processos de degradação em polímeros deverão ocorrer em maior ou menor intensidade, independentemente do tipo e do uso do polímero. Portanto será sempre necessário utilizar aditivos para retardar por certo tempo o processo de degradação. Estes aditivos poderão atuar desativando os produtos reativos da degradação ou consumindo os produtos da reação de iniciação, impedindo a sua propagação. Em qualquer um dos casos, o aditivo age retardando o processo de degradação e não o eliminando. O mecanismo de degradação da maioria dos polímeros implica inicialmente na formação de radicais livres, que reagem com oxigênio formando hidroperóxidos. Dessa forma, os estabilizantes que atuam diretamente na desativação de radicais livres são chamados de "estabilizantes primários" e os que atuam na desativação ou decomposição de hidroperóxidos são chamados de estabilizantes secundários (DE PAOLI, 2008).

Os estabilizantes podem ser classificados de acordo com seu modo de ação: seqüestradores de radicais livres, espécies que decompõem hidroperóxidos, desativadores de metal, supressores de estados ativados e espécies que absorvem a radiação (MOURA; OLIVEIRA-CAMPOS; GRIFFITHS, 1997), como indicados no Esquema 2.




**Esquema 2:** Uso de estabilizantes no processo de auto-oxidação de polímeros.(SANTOS, 2008).

### 1.5.2. Fotoestabilizantes (DE PAOLI, 2008)

A maioria dos polímeros pode ter seu processo de degradação iniciado através da absorção da luz. Para tentar minimizar os efeitos degradativos causados pela longa exposição dos polímeros a radiação luminosa, são adicionados aos polímeros fotoestabilizantes.

Os fotoestabilizantes são divididos em 4 grupos de acordo com seu modo de atuação:

**Filtros**: atuam filtrando comprimentos de ondas que possam causar alguma alteração fotoquímica na superfície do polímero. Eles evitam que a luz chegue no polímero, evitando assim, que as reações de formação de radicais livres inicie. Como exemplo podemos citar o negro de fumo, que possui coloração preta e absorve toda luz incidente que estiver na faixa de comprimento de onda do visível.

**Supressores de estado excitado ou *quencher***: nesse caso para que ocorra a fotoestabilização será necessário que ocorra transferência de energia da molécula

de polímero no estado excitado para o supressor. Para que isso ocorra o supressor tem que apresentar energia mais baixa que os estados excitados localizados nos polímeros. O estado excitado do polímero é desativo pela transferência de energia entre o supressor e o estado excitado do polímero.

**Absorvedores de UV**: atuam absorvendo a energia luminosa na região do UV, com forte absorção em comprimentos entre 230 e 330 nm. A energia absorvida é dissipada na forma de calor fazendo com que a molécula retorne ao seu estado fundamental. As principais moléculas usadas como absorvedores de UV são 2-hidroxibenzofenona, 2-hidroxilbenzofenonas, 2-hidroxifenilbenzotriazol e 2-hidroxifenil-s-triazinas. Essas moléculas convertem a energia de excitação em energia térmica que faz com que a molécula volte ao seu estado fundamental.

A molécula 2-hidroxibenzofenona é considerada a molécula base para a maioria dos estabilizantes absorvedores de UV (DE PAOLI, 2008). O espectro de absorção da molécula de 2-hidroxibenzofenona é apresentado na Figura 2. Pode-se observar que a 2-hidroxibenzofenona apresenta absorção na região do ultravioleta.

A molécula 2-hidroxibenzofenona e seus derivados apresentam em sua estrutura uma ligação intramolecular de hidrogênio envolvendo a hidroxila fenólica o qual está relacionado com a origem de sua ação estabilizante. O mecanismo de estabilização para a 2-hidroxibenzofenona está apresentado no Esquema 3.

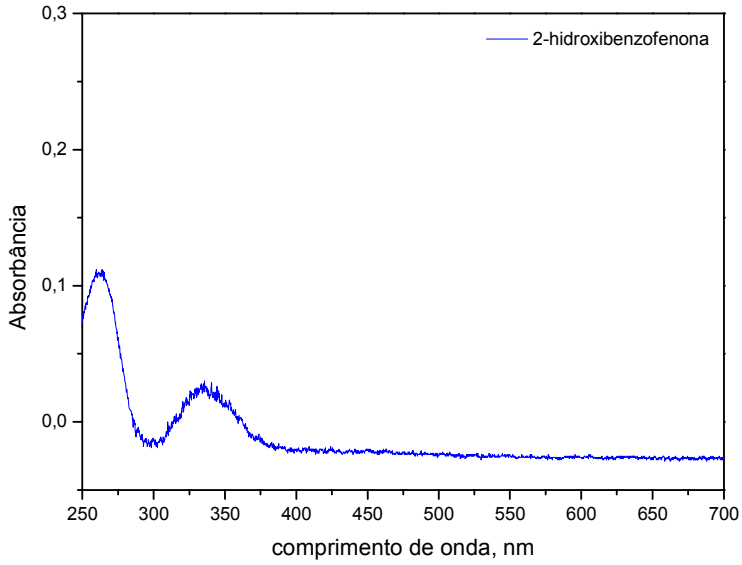
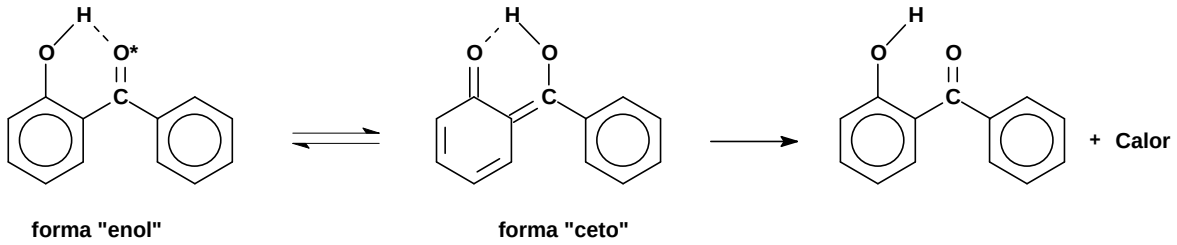



**Figura 2:** Espectro de absorção UV para solução de 2-hidroxibenzofenona em acetonitrila ($2\times10^{-3}$ mol $L^{-1}$).




**Esquema 3:** Mecanismo de absorção de luz da molécula de 2-hidroxibenzofenona (BAMFORD; TIPPER, 1975).

A absorção da luz faz com que ocorra a formação de um estado excitado tripleto localizado na carbonila. No estado excitado pode ocorrer a reação de formação do “enol”, no entanto, a forma “enol” é menos estável termodinamicamente que a forma cetona, ocorrendo a sua regeneração para o estado eletrônico fundamental com a liberação de energia na forma de calor.

**Os fotoestabilizantes do tipo HALS (do inglês *hindered amine light stabilizer*, ou estabilizantes à luz tipo aminas impedidas):** são aminas estericamente impedidas cuja ação estabilizante é ativada por uma reação fotoquímica. O mecanismo de estabilização é auto-regenerativo. Como exemplo, pode-se citar o Tinuvin®. Os estabilizantes do tipo HALS podem ser de dois tipos:

estabilizantes do tipo HALS convencionais que são moléculas com baixa massa molecular e, HALS poliméricos que possuem alta massa molecular e baixo coeficiente de difusão na massa polimérica.

O Tinuvin 770 é um estabilizante do tipo HALS convencional, esse impedimento estérico da amina é exercido pelos quatro grupos metila situados nos carbonos adjacentes a ela. A molécula de Tinuvin 770 apresenta absorção UV somente para comprimentos de onda abaixo de 250 nm como mostra a Figura 3.

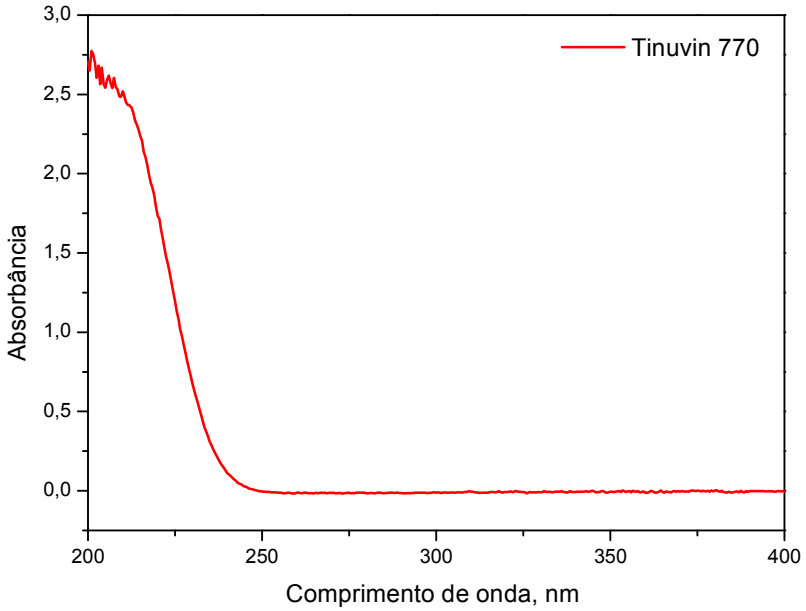
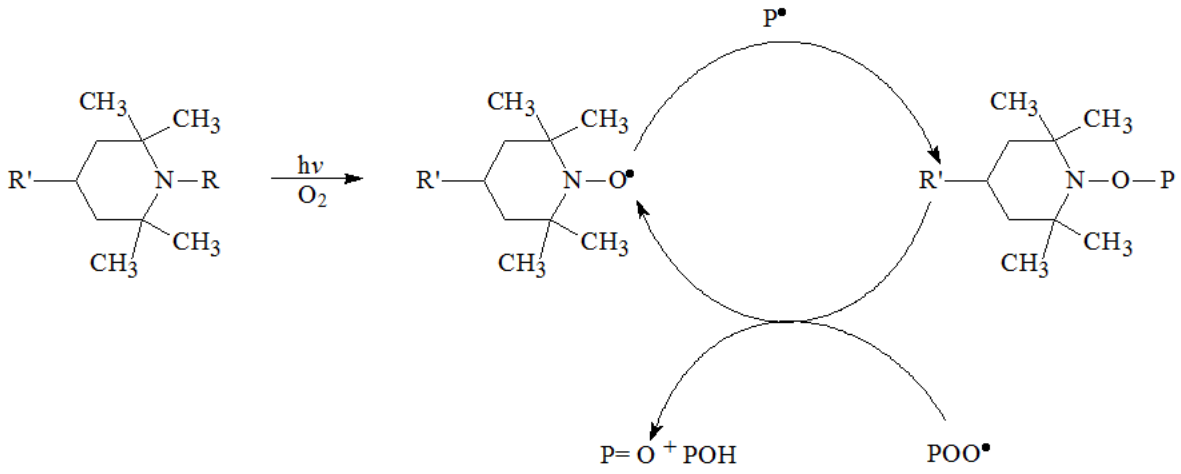



**Figura 3:** Espectro de absorção UV para solução de Tinuvin 770 em acetonitrila ($1\times10^{-3}$ mol $L^{-1}$) (YANG et. al, 1983).

Sua ação estabilizante é ativada por uma reação fotoquímica e sua eficiência como estabilizante é devido a sua habilidade de formar radicais nitroxilas estáveis. O mecanismo de estabilização é auto-regenerativo, como mostra o Esquema 2. Nesta proposta de mecanismo radical nitroxila ($NO^{\cdot}$) é gerado pela oxidação da amina secundária ($>NH$) que é um eficiente sequestrados de radicais alquila. Os radicais nitroxilas formados sequestram os radicais alquila do polímero ($P^{\cdot}$) produzidos durante a fotodegradação do polímero. Esses radicais nitroxilas estáveis podem sequestrar radicais alquila e radicais poliméricos alquila. A reação com radicais peroxilas faz com que ocorra a regeneração da nitroxila, fazendo com que o ciclo seja reiniciado. Esse mecanismo com radicais nitroxilas é conhecido como ciclo de

Denisov. (GIJSMAN; HENNEKENS; TUMMERS, 1993; DE PAOLI, 2008; YANG et al, 1983; VINK; WISSE, 1982; ALLEN; PADRON; APPLEYARD, 1984; ALLEN, 1981).




**Esquema 4:** Proposta de mecanismo de ação estabilizante dos HALS. (DE PAOLI, 2008)

## 1.6. Argilas (GOMES, 1986; SANTOS,1989).

A definição de argila pode apresentar diferentes sentidos e interpretações de acordo com os setores científicos e tecnológicos que utilizam este material. Por exemplo, para um ceramista a argila é um material que ao ser misturado com água o resultado é uma pasta plástica; para um sedimentologista argila se refere a um termo granulométrico que abrange todo o sedimento em que dominam partículas com diâmetro esférico equivalentes ou menores que 2 µm; já para o petrologista o termo argila se refere a uma rocha composta por partículas finas de minerais.

A definição clássica denomina argila como sendo um material natural, terroso, com granulação fina, que adquire certa plasticidade quando umedecido com água. Os minerais constituintes das argilas são os argilominerais. Esses são silicatos hidratados de alumínio e ferro, com estrutura em camadas constituídas por folhas contínuas formadas por tetraedros de silício (ou alumínio) e oxigênio, e folhas formadas por octaedros de alumínio (magnésio ou ferro), oxigênio e hidroxilas.

### 1.6.1. Estrutura Cristalina e Classificação de um Argilomineral (SANTOS,1989; GOMES, 1986).

Existem vários tipos de argilominerais que estão organizados em folhas (lamelas) e camadas. Os argilominerais também são conhecidos como filossilicatos (do grego phyllon, folha). Os argilominerais estão divididos em duas classes gerais: a) silicatos cristalinos com estrutura em camada ou lamelar e b) silicatos cristalinos com estrutura fibrosa.

Os silicatos cristalinos com estrutura lamelar podem ser classificados em grupos ou famílias de acordo com a maneira que as folhas tetraédricas estão ligadas as octaédricas: **a)** camadas 1:1 ou difórmicos e **b)** camadas 2:1 ou trifórmicos. Por exemplo, quando o argilomineral é formado pela combinação de uma folha octaédrica com uma folha tetraédrica forma-se um argilomineral do tipo 1:1, no entanto, quando ocorre à combinação de uma folha octaédrica com duas folhas tetraédricas, como um sanduíche, origina-se um argilomineral do tipo 2:1. A Figura 4 representa a combinação das camadas de um argilomineral do tipo 2:1.

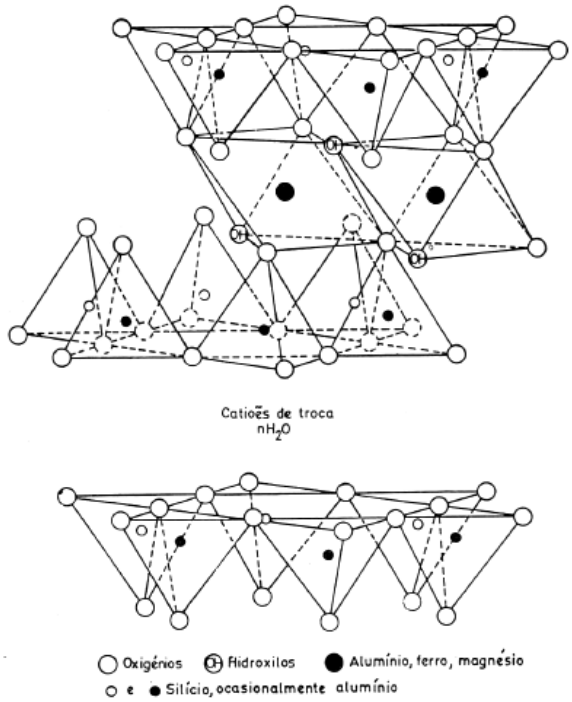



**Figura 4:** Estrutura do tipo 2:1 da montmorilonita (GOMES, 1986).

Tabela 1 apresenta o nome de alguns argilominerais do tipo 1:1 e 2:1 estruturados em camadas ou lamelares.

**Tabela 1:**
Família dos argilominerais 1:1 e 2:1

| Classe geral | Família | Nome do grupo | Argilominerais do grupo |
|---|---|---|---|
| Silicatos em camadas ou lamelares | 1:1 | Caulinita | Caulinita, Nacrita, Diquita, Haloisita |
| | | Serpentina | Antigorita, Crisotila, Amesita, etc |
| Silicatos em camadas ou lamelares | 2:1 | Esmectita | Montmorilonita, Saponita, Hectorita, etc. |
| | | Vermiculita | Vermiculita |
| | | Micas hidratadas ou hidromicas | Flogopita, Talco, Pirofilita, Celadonita, etc |

A forma de classificar as argilas está relacionada com as possíveis combinações de suas folhas octaédricas e tetraédricas, como descrito anteriormente. Outra forma de classificação está relacionada ao cátion que pode ocupar a folha octaédrica. Se o cátion da folha octaédrica for divalente, $Mg^{2+}$, por exemplo, todos os sítios octaédricos estarão ocupados e o mineral será classificado como sendo do tipo trioctaédrico. Para íons trivalentes ($Al^{3+}$), só 2/3 dos sítios estarão ocupados, resultando em um silicato dioctaédrico.

### 1.6.2. Propriedades de um argilomineral

Algumas das propriedades das argilas advém do fato de apresentarem uma carga líquida negativa em suas camadas, também chamadas de lamelas. A

substituição de átomos de $Si^{4+}$ das folhas tetraédricas por átomos de Al trivalentes ou nas folhas octaédricas, a substituição de $Al^{3+}$ por $Mg^{2+}$, resulta em um excesso de carga negativa. Esse excesso de carga negativa é compensado pela adsorção de cátions nas superfícies externas das camadas. A extensão da substituição isomórfica, que corresponde à magnitude das cargas nas camadas, é medida pela quantidade de cátions adsorvidos necessária para neutralizar as cargas negativas nas camadas do material, chamada de capacidade de troca catiônica (CTC). A CTC das argilas do tipo esmectitas (montmorilonitas e hectoritas), está entre 40 e 150 meq/100g de argila (SANTOS,1989; GOMES, 1986).

Outra característica importante das argilas está relacionada ao processo pelo qual o espaçamento basal ($d_{001}$) se expande além do seu limite original, como resultado da adsorção de moléculas de água nos espaços interlamelares. Este processo é chamado inchamento (swelling) (SANTOS, 1989). O grau de inchamento depende de várias condições, entre elas, a carga da partícula de argila, natureza do contra-íon, energias de hidratação envolvidas, força iônica do meio e a água total contida.

A dispersão de argila em água é governada por um equilíbrio de ionização, estabelecido entre os cátions adsorvidos e as superfícies das partículas (GOMES, 1986).

Se a argila se ionizar fortemente, o equilíbrio é deslocado no sentido da dissociação do cátion da argila e, como conseqüência, a carga resultante negativa das partículas de argila em suspensão será predominante, favorecendo a repulsão entre elas, e evitando a aproximação e aglomeração das partículas (floculação). Esse fato faz com que a suspensão adquira maior estabilidade. Atuando sobre as partículas não existem apenas forças de natureza repulsiva, mas também as de natureza atrativa, como forças de van der Walls, ligações de hidrogênio e forças eletrostáticas. A intensidade destas forças atrativas é maior quando as partículas de argila estão muito próximas entre si, e isso é observado quando se trabalha com suspensões mais concentradas (NEUMANN et al, 2000).

Existem várias formas pelas quais as partículas de argila podem se associar entre si, quando em suspensão aquosa, como mostra a Figura 5.

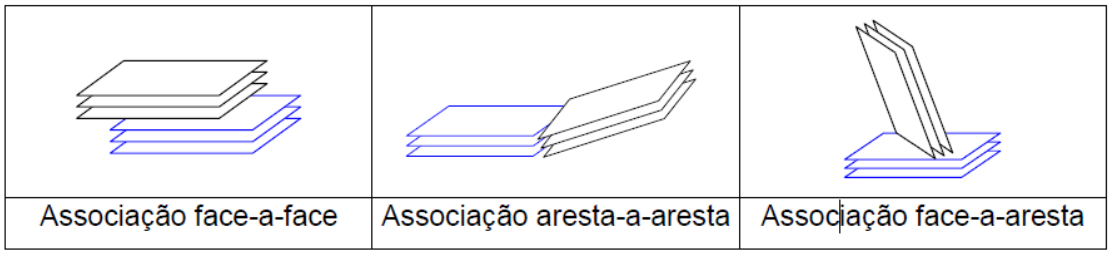



**Figura 5:** Formas de associação entre partículas de argila em solução aquosa. (CAVALHEIRO, 1995)

Quando as partículas de argila interagem face-a-face, elas produzem pilhas, nas quais as dimensões maiores são semelhantes as das partículas não associadas, sendo que a diferença está na espessura da pilha que resulta da associação das partículas.

Em um segundo tipo de interação, as partículas podem interagir aresta-aresta, levando as diferentes formas para as partículas associadas, tanto estruturas lamelares, como estruturas chamadas de "*card-house*", que resultam em volumosos flocos.

Finalmente a associação face-a-aresta, difere das duas anteriores porque a interação predominante é eletrostática, nas quais as camadas difusas têm cargas opostas. Através das associações face-a-aresta, em altas concentrações de argilas, formam-se géis.

## 1.7. Nanocompósitos de Polímero

Compósitos são materiais que contém pelo menos duas fases (fase contínua (matriz polimérica) e uma fase descontínua denominada carga (*filler*). Essas fases possuem natureza e características próprias que, ao se unirem em único material, apresentam propriedades resultantes diferentes dos materiais originais (DE PAOLI, 2008). Mais recentemente, uma nova classe de materiais foi desenvolvida pela utilização de mistura de silicatos e polímeros em escala nanométrica. Existe um grande interesse nesses materiais por apresentarem

características físicas e químicas distintas dos materiais de partida (RABELLO, 2000; LEVY; PARDINI, 2006).

As propriedades físicas, químicas e mecânicas do polímero de partida podem ser significativamente melhoradas com a adição de pequenas quantidades de argila (< 5% da massa do polímero). Em geral, os nanocompósitos podem apresentar melhores propriedades de barreira de gás, aumento da estabilidade térmica, maior condutividade elétrica, maior rigidez e retardância de chama entre outras propriedades (LEI; HOA; TON-THAT, 2006; BOTTINO et.al, 2009; NESE et al, 2006; ALEXANDRE; DUBOIS, 2000; QIN et.al, 2005; .RAY et.al, 2003).

A adição de silicatos em matrizes de polímero é conhecida a mais de 50 anos. Os primeiros estudos feitos a respeito da incorporação de camadas de argila com uma macromolécula foi em 1949, quando Bower mostrou a absorção de moléculas de DNA pela argila montmorilonita. No entanto, foi com os estudos realizados pelos persquisadores da Toyota que os nanocompósitos começaram a ser estudados mais amplamente pela academia científica, indústrias e governo. Os pesquisadores da Toyota mostraram que nanocompósitos de poliamida-6 reforçados com 5% de argila montmorilonita apresentaram melhores propriedades físicas, mecânicas e térmicas PAVLIDOU; PAPASPYRIDES, 2008; DE PAOLI, 2008; BOTTINO ET AL, 2009).

Os nanocompósitos podem ser preparados por três principais rotas de acordo com o material de partida e as técnicas de processamento:

- Polimerização *in situ*: nesse método ocorre a intercalação de monômeros e subseqüente polimerização entre as folhas do silicato;

- Intercalação do polímero pelo método em solução: que é o método empregado para polímeros solúveis em água. Esse método está baseado em um sistema de solvente em que tanto o polímero é solúvel como também as camadas de silicatos poderão ser expandidas. Dessa maneira, quando o polímero é misturado à solução de silicato expandido ocorre a troca do solvente que está entre as camadas do silicato pelas cadeias do polímero.

- Intercalação do polímero por fusão (*melt method*), nesse caso o silicato é adicionado ao polímero fundido. Esse método apresenta grande vantagem

em termos ambientais porque evita o uso de solventes orgânicos, além de permitir o uso de técnicas de extrusão e injeção em moldes que são processos industriais. Por outro lado, o método de intercalação em solução envolve o uso de grandes quantidades de solventes orgânicos, o que é uma desvantagem em relação ao meio ambiente, motivo pelo qual não é considerado um método ideal para preparação de nanocompósitos em escala comercial. Entretanto, o método em solução fornece um bom controle da homogeneidade dos constituintes, ajudando no entendimento dos processos de intercalação e morfologia dos nanocompósitos (RAY; OKAMOTO, 2003).

Os compósitos de polímero-argila dividem-se em três categorias (Figura 6): compósitos convencionais (microcompósitos), nos quais o polímero não penetra na região interlamelar; nanocompósito esfoliado (ou delaminado), em que as lamelas individuais da argila estão dispersas como lamelas individuais dentro da matriz polimérica; nanocompósitos intercalados, nos quais o polímero é inserido na estrutura interlamelar, devido ao inchamento regular dos espaços entre as lamelas (BOURBIGOT et al, 2003). Estruturas intercaladas são bem ordenadas em multicamadas, onde as cadeias do polímero estendidas estão inseridas nos espaços interlamelares (GILMAN, 1999).

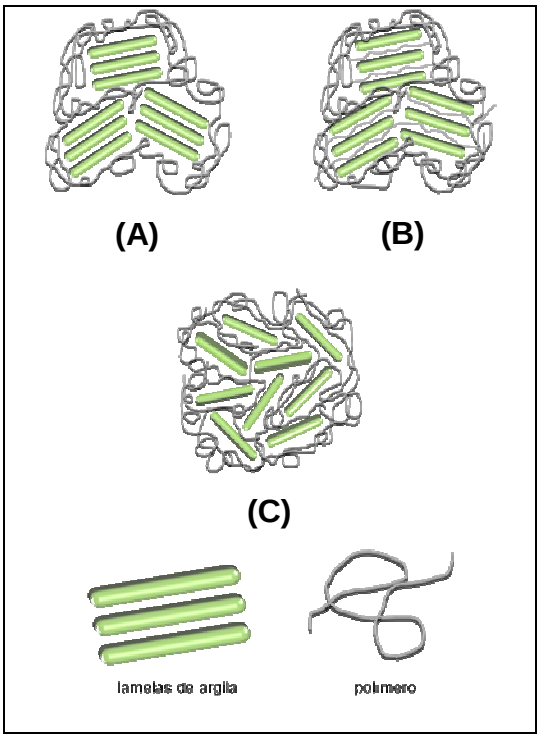



**Figura 6**: Ilustração de um compósito **(A)** convencional, **(B)** nanocompósito intercaldo e **(C)** nanocompósito esfoliado (COELHO, 2008).

O silicato mais utilizado na preparação de nanocompósitos é a argila da classe das montmorilonitas, isso decorre pois as montmorilonitas são encontradas facilmente na natureza, são solúveis em água (hidrofílicas) e apresentam, estrutura lamelar que pode ser "esfoliada". (NESE et.al, 2006; DE PAOLI, 2008).

A montmorilonita pertence aos argilominerais do grupo das esmectitas, sua estrutura é do tipo 2:1, ou seja, formada por duas folhas tetraédricas de sílica e uma folha central octaédrica de magnésio ou alumínio (Figura 4). Substituições isomórficas que ocorrem nas camadas (por exemplo: $Al^{3+}$ trocado por $Mg^{2+}$ ou $Fe^{2+}$) geram um excesso de carga negativa que é compensada por cátions trocáveis ($Na^{+}$, $Li^{+}$, $Ca^{2+}$) localizados no espaço interlamelar da argila

Entre as camadas estruturais do argilomineral existem cátions trocáveis que estão coordenados através de moléculas de água com arrajos orientados e regulares. Esses cátions trocáveis podem ser substituídos por moléculas orgânicas. (BOTTINO et.al, 2009; ARANDA; RUIZ-HITZKY, 1992; MANIAS ET AL, 2001).

## 1.8. Fotodegradação de nanocompósitos

Nas últimas três décadas, os estudos de nanocompósitos de polímero-argila atraíram a atenção tanto de pesquisadores na área acadêmica como da indústria. Estes materiais apresentam excelentes propriedades mecânicas, térmicas e uma série de outras que são descritas na literatura (OLIVEIRA et.al 2008). Contudo, pouco é conhecido do comportamento desses materiais quando expostos a radiação UV (MORLAT et.al, 2005). Em algumas aplicações não é desejável que o nanocompósito degrade rapidamente, entretanto, em outros casos a fotodegradação rápida pode ser necessária. Nos dois casos, o conhecimento sobre o mecanismo de fotodegração desses materiais é importante para se conhecer sua vida útil.

Huaili e colaboradores estudaram a degradação fotooxidativa de nanocompósitos de polietileno e montmorilonita e de polietileno nas mesmas condições e encontraram que o processo de degradação é maior no caso de nanocompósitos do que no polímero puro (QIN et.al, 2003).

Processos fotooxidativos de nanocompósitos de polipropileno (PP) foram estudados por Morlat e colaboradores (MORLAT et.al, 2005). Nestes estudos foi investigado o efeito de agentes compatibilizantes nos processos fotooxidativos de nanocompósitos e polímeros puros. Os autores encontraram que os processos fotooxidativos foram sempre mais rápidos nos nanocompósitos do que no polímero. Gardette e colaboradores estudaram os mesmos sistemas investigando o efeito de dois tipos de estabilizantes (antioxidante fenólico e antioxidante redox) seus estudos indicaram que a interação do estabilizante e argila poderia acelerar o consumo do aditivo. Gregoriou e colaboradores estudaram o efeito da concentração de argila nos processos fotooxidativos de nanocompósitos de PP/MMT e observaram um aumento da fotodegradação com o aumento da concentração de argila (KANDILIOTI et.al, 2006).

Quin e colaboradores estudaram a degradação fotooxidativa de nanocompósitos polietileno/MMT, analisando a influência de íons amônio na região interlamelar da argila. Os estudos indicaram que os sítios ácidos presentes na região interlamelar da argila podem acelerar a degradação da matriz polimérica. Estes sítios ácidos podem aceitar elétrons de moléculas doadoras com baixo potencial de

ionização, induzindo a formação de radicais livres com a irradiação. A geração de radicais livres provoca oxidação e quebra da cadeia molecular (QIN et.al. 2004).

A complexa estrutura cristalográfica e o comportamento das argilas resultam em sítios catalíticos ativos: grupos levemente ácidos SiOH e grupos hidroxila fortemente ácidos presentes nas camadas da argila que atuam como sítios ácidos de Bronsted.

Policarbonatos (PC) expostos a radiação UV mostraram aumento na cisão de cadeia e a adição de argila mostrou promover o aumento da taxa de cisão. Além disso, a cisão de carbonatos produz amarelamento do policarbonato que restringe sua aplicação onde a clareza óptica é exigida (PANDEY et.al, 2005).

Desta forma a maioria dos trabalhos descreve que a velocidade de degradação fotooxidativa de nanocompósitos polímero/argila é muito maior que do polímero puro (QIN et.al, 2004; TIDJANI; WILKIE, 2001, QIN et.al, 2005).

Tem sido mencionado que a presença da argila é um parâmetro chave para a aceleração da degradação, o grau de dispersão da argila tem pouca influência (KANDILIOTI et.al, 2006) e microcompósitos convencionais com argila apresentam (BOURBIGOT et.al, 2003) velocidades de oxidação similares as velocidades dos materiais nanocompósitos.

Nos estudos do efeito da radiação UV nas propriedades do compósito PVAL/MMT (poli álcool vinílico/montmorilonita) foi observado por SEC que a presença da MMT no PVAL acelera a quebra da cadeia principal. A ligação cruzada induzida pela irradiação não ocorreu no PVAL puro (KACZMAREK; PODGÓRSKI, 2007). Por outro lado, recentemente, Oliveira e colaboradores estudaram a fotoestabilidade de nanocompósitos de poliestireno (PS)/argilas. A adição de argila aumentou a fotoestabilidade de todos os compósitos provavelmente devido ao efeito de filtro contra a radiação UV e efeito de barreira contra a difusão de oxigênio promovida pelas camadas do silicato (OLIVEIRA et.al, 2008).

Neste sentido, estudos de fotooxidação dos nanocompósitos poli(óxido de etileno) (PEO)/argila serão enfocados no presente projeto. Assim como, serão investigados o efeito da adição da argila montmorilonita SWy-1 nos processos de fotooxidação nos nanocompósitos. Também será investigada influência de estabilizantes absorvedores de UV (2-hidroxibenzofenona) bem como o efeito do estabilizante tipo HALS, Tinuvin 770.

# OBJETIVOS

Os objetivos principais desse trabalho são listados abaixo:

1. Obtenção de filmes dos compósitos poli(óxido de etileno) (PEO)/argila pelo método de intercalação em solução.

2. Caracterização dos filmes por meio das diferentes técnicas: difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e técnicas termoanalíticas.

3. Acompanhar a cinética de fotooxidação dos compósitos poli(óxido de etileno) (PEO)/argila (SWy-1) utilizando-se a técnica de cromatografia de exclusão por tamanho (SEC).

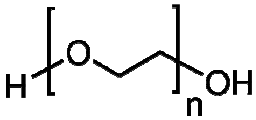
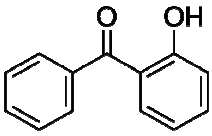
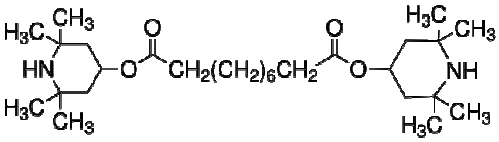
4. Obtenção e caracterização dos filmes de PEO e compósito de PEO/SWy-1 na presença de estabilizantes e avaliação do processo de degradação desses materiais.

## 3.1. Reagentes utilizados

A Tabela 2 apresenta os principais reagentes utilizados para o desenvolvimento do presente trabalho.

**Tabela 2:**

*Principais reagentes utilizados*

| ***Reagentes*** | ***Estrutura*** | ***MM (g mol$^{-1}$)*** | ***Procedência*** |
|---|---|---|---|
| Poli (óxido de etileno) (CAS: 25322-68-3) |  | 100.000 | Sigma Aldrich |
| 2-Hidroxibenzofenona (CAS: 117-99-7) |  | 198,22 | Sigma Aldrich |
| Bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) sebacate: Tinuvin 770 (CAS: 52829-07-9) |  | 480,72 | Sigma Aldrich |
| Montmorilonita (SWy-1) | - | - | Source Clays |

O argilomineral utilizado na preparação dos compósitos foi adquirido da Source Clays, Clay Minerals Society, Universidade de Missouri, Columbia, MO. Algumas propriedades do argilomineral (montmorilonita - SWy-1) são apresentadas abaixo:

**Tabela 3:**

Propriedades do argilomineral SWy-1

(CAVALHEIRO, 1995)

| | |
|---|---|
| **Tipo** | Montmorilonita natural |
| **Origem** | Wyoming, U.S.A |
| **CTC** | 76,4 meq/100g |
| **Área** | 31,82 $m^2/g$ |

**Tabela 4:**

Composição do argilomineral SWy-1

(CAVALHEIRO, 1995)

| ***Composição*** | ***Teor (%)*** | ***Composição*** | ***Teor (%)*** |
|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 62,9 | CaO | 1,68 |
| $Al_2O_3$ | 19,6 | $Na_2O$ | 1,53 |
| $TiO_2$ | 0,09 | $K_2O$ | 0,53 |
| $Fe_2O_3$ | 3,35 | $Li_2O$ | - |
| FeO | 0,32 | $P_2O_5$ | 0,049 |
| MnO | 0,006 | S | 0,05 |
| MgO | 3,05 | F | 0,111 |

Outros reagentes utilizados: Acetonitrila (HPLC, Tedia). A água utilizada para a preparação das soluções foi destilada, deionizada e passada em sistema de purificação Easypure® RoDi.

## 3.2. Equipamentos e acessórios utilizados

Os principais equipamentos utilizados nesse trabalho foram:

- DRX Rigaku Rotaflex modelo RU 200B com anodo de Cu (λ= 0,154 nm) operando à 50 kV e 100 mA.
- Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier, Bomem - MB 100.
- Acessório de Refletância Total Atenuada (ATR).
- Espectrofotômetro UV-vis Shimadzu 2550.
- Espectrômetro por Dispersão de Energia de Raios X modelo ZEISS LEO 440 (Cambridge, England) da OXFORD acoplado ao detector de fluorescência de raios X por energia dispersiva.
- Termobalança da TA Instruments, modelo SDT - 600.
- Calorímetro Diferencial de Varredura da TA Instruments, modelo DSC-Q 10.
- Câmara de irradiação contínua TECNAL TE-383, com 16 lâmpadas germicidas de UV com emissão em 254 nm de 6W cada.
- Cromatógrafo líquido de alta eficiência modelo LC-10 AD com um detector de índice de refração Shimadzu RID-6A.
- Prensa Hidráulica MARCONI - MA 098/A10 IQ.
- Liofilizador Thermo Electron Corporation, modelo MODULYOD-115 acoplado a bomba Thermo Electron Corporation RV8A65413906.
- Centrífuga HITACHI, modelo CR22GIII.
- Estufa a vácuo da MARCONI - MA 030/12, acoplada a bomba de vácuo MARCONI - MA-058.
- pHmetro digital DENVER Instrument.

## 3.3. Procedimentos

### 3.3.1. Purificação da argila

Em 1,5 L de água destilada dispersou-se 30,0 g da argila montmorilonita SWy-1 que permaneceu sob agitação constante durante 2 horas. Com agitação constante adicionou-se HCl 2,0 mol $L^{-1}$ até pH 3,5 para remoção de carbonatos.

Após 20 minutos a solução foi centrifugada com velocidade de 10.000 rpm, temperatura de 25 ºC por 30 minutos. O procedimento foi repetido por mais duas vezes para eliminar sais solúveis. O sedimento centrifugado foi ressuspendido em 1,5 L de água destilada e sob agitação constante foi adicionado NaOH até se obter pH 8,0. A suspensão foi deixada em repouso por 12 horas. O sobrenadante foi sifonado e guardado em béquer. O sedimento depositado foi ressuspendido novamente em pH 8,0. Esse procedimento foi repetido até que o sobrenadante se tornou claro, sem material em suspensão. Quando o sobrenadante se tornou claro, o material depositado no fundo do béquer foi descartado. Sob agitação constante foi adicionado HCl ao sobrenadante sifonado até atingir pH 3,5, em seguida foi adicionado solução saturada de NaCl para deixar a argila na forma homoiônica (argila – $Na^+$). A solução permaneceu em repouso por aproximadamente 12 horas até floculação total da argila. Após floculação rejeitou-se o sobrenadante, e a argila foi dializada em água deionizada e passada em sistema de purificação Easypure® RoDi até teste negativo para íons cloreto com $AgNO_3$ 0,1 M. A argila purificada foi liofilizada. O produto final obteve coloração clara e consistência parecida com algodão. (CAVALHEIRO, 1995; GESSNER; SCHMITT; NEUMANN, 1994)

### 3.3.2. Preparo dos filmes de Poli (óxido de etileno) PEO e dos compósitos de PEO / argila montmorilonita SWy-1

Os filmes foram preparados pelo método de intercalação em solução. Suspensões com diferentes concentrações de argila (0,5%, 1,0%, 2,5% e 5,0%) foram suspensas em aproximadamente 10,0 mL de água deionizada e passada em sistema de purificação Easypure® RoDi e permaneceram sob agitação constante por 24 horas. Em seguida, uma solução de PEO, também preparada com aproximadamente 10,0 mL de água deionizada e passada em sistema de purificação Easypure® RoDi , foi adicionada as suspensões de argila e o volume foi completado para 25,0 mL de água de modo que a concentração final do polímero seja de 1% m/v. O material foi distribuído em placas de Petri e seco em estufa à 37 ℃. O material seco foi então pressionado em uma prensa hidráulica (Figura 7) entre

camadas de papel alumínio por 1 minuto à 100 ºC com carga constante de 3,5 TON (203,5 kgf $cm^{-2}$). Os filmes obtidos foram destacados do alumínio e armazenados.

**Figura 7**: Prensa hidráulica utilizada para obtenção dos filmes.

Os filmes de PEO puro e dos compósitos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

Os filmes de PEO puro e dos compósitos PEO/SWy-1 com diferentes concentrações de argila foram irradiados em 254 nm, numa câmara de irradiação contínua. A cinética de degradação foi acompanhada por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC).

### 3.3.3. Preparo das amostras de PEO e compósitos de PEO/SWy-1 para análises térmicas

Os compósitos foram preparados pelo método de intercalação em solução como citado anteriormente. No entanto, após a preparação as amostras de PEO

(10 g $L^{-1}$) e dos compósitos de PEO/SWy-1 (0,5%, 1,0% , 2,5% e 5,0%) foram liofilizadas.

As amostras foram analisadas por termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). As análises foram feitas no Laboratório de Análise Térmica, Eletroanalítica e Química de Soluções (LATEQS) do Instituto de Química de São Carlos.

### 3.3.4. Preparo dos filmes de PEO e compósitos de PEO/SWy-1 5,0 % na presença dos estabilizantes 2-Hidroxibenzofenona e Tinuvin 770

Foram preparados filmes de PEO e compósitos de PEO/SWy-1 5,0% na presença do estabilizante 2-hidroxibenzofenona (2-HB). O solvente utilizado na preparação dos filmes foi a acetonitrila. Preparou-se uma solução estoque de 2-hidroxibenzofenona ($8,4\times10^{-2}$ g $L^{-1}$) em acetonitrila e uma solução de PEO (10 g $L^{-1}$). A argila SWy-1 (5,0% em relação a massa do polímero) e hidroxibenzofenona (0,1% e 0,25% em relação a massa do polímero) foram adicionadas a esta solução de PEO sob agitação constante até evaporação da acetonitrila. O material seco foi então pressionado entre camadas de papel alumínio por 1 minuto à 100 ºC com carga constante de 3,5 TON (203,5 kgf $cm^{-2}$). Desta mesma forma foram preparados os filmes sem a adição do estabilizante.

No caso do Tinuvin 770 (Tn 770), os filmes foram preparados conforme procedimento descrito acima, utilizando-se uma solução estoque de Tinuvin 770 (0,4 g $L^{-1}$) em acetonitrila.

Os filmes foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Os filmes foram irradiados em câmara de irradiação constante ($\lambda_{Emissão}$= 254 nm) e a cinética de degradação foi acompanhada por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC).

A Tabela 5 abaixo apresenta as diferentes composições dos filmes preparados com o estabilizante 2-hidroxibenzofenona.

**Tabela 5:**

Composição das amostras com 2-HB

| Amostras | SWy-1 (%) | 2-HB (%) |
|---|---|---|
| PEO | 0,0 | 0,00 |
| PEO / 0,1% 2-HB | 0,0 | 0,10 |
| PEO / 0,25% 2-HB | 0,0 | 0,25 |
| PEO / SWy-1 | 5,0 | 0,00 |
| PEO / SWy-1 / 0,1% 2-HB | 5,0 | 0,10 |
| PEO / SWy-1 / 0,25% 2-HB | 5,0 | 0,25 |

A Tabela 6 apresenta as composições dos filmes preparados com Tinuvin 770.

**Tabela 6**

Composição das amostras com Tn 770

| Amostras | SWy-1 (%) | Tinuvin 770 (%) |
|---|---|---|
| PEO | 0,0 | 0,00 |
| PEO / 0,1% Tn 770 | 0,0 | 0,10 |
| PEO / 0,25% Tn 770 | 0,0 | 0,25 |
| PEO / SWy-1 | 5,0 | 0,00 |
| PEO / SWy-1 / 0,1% Tn 770 | 5,0 | 0,10 |
| PEO / SWy-1 / 0,25% Tn 770 | 5,0 | 0,25 |

### 3.3.5. Irradiação dos filmes

Os filmes foram irradiados em câmara de irradiação contínua (TECNAL TE–383) (Figura 8), com 16 lâmpadas germicidas de UV com emissão em 254 nm de 6 W cada, totalizando 96 W. A irradiação foi realizada com temperatura constante de 40 $^{o}$C.

A formação dos produtos resultantes do processo da degradação UV foi acompanhada por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Os espetros de FTIR dos compósitos foram obtidos no início da irradiação e após cada intervalo de tempo determinado.

A variação da massa molar ponderal média ($\overline{M_w}$) foi acompanhada por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) Foram utilizadas três colunas em série (Shodex-OHPAK KB-806M). O fluxo máximo foi de 1 mL $min^{-1}$, a temperatura, 35 ºC e a fase móvel foi uma solução de água. A curva de calibração foi construída utilizando-se padrões de PEO com 15.120 à 895.500 g $mol^{-1}$. As amostras foram filtradas em filtro de celulose regenerada (0,45 µm) e então analisadas.

**Figura 8:** Vista frontal da câmara de irradiação com as lâmpadas apagadas.

## 3.4. Técnicas utilizadas

### 3.4.1. Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica muito utilizada na determinação da estrutura cristalina ou fração cristalina de diversos materiais, como metais, materiais poliméricos e outros sólidos (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002; CALLISTER JR, 2002). No presente trabalho a técnica foi utilizada com o objetivo de determinar a

distância interlamelar do argilomineral nos compósitos, e assim, determinar o tipo de compósito obtido. Para isso foi utilizado um difratômetro de raios X Rigaku Rotaflex modelo RU 200B (radiação de cobre, λ=0,154 nm

### 3.4.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica que pode fornecer informações qualitativas e quantitativas a respeito de várias espécies moleculares. Através da técnica é possível a identificação de espécies orgânicas, inorgânicas e biológicas que absorvem na região do infravermelho. Um acessório que pode ser utilizado para se obter espectros de IR com maior qualidade é o ATR (Refletância Total Atenuada). O ATR é principalmente utilizado para amostras na forma de filmes, folha plana, chapa plana, líquido ou em solução e a amostra deve apresentar perfeito contato físico com a superfície do cristal (SKOOG, 2002).

A caracterização e a formação dos produtos resultantes do processo da degradação UV dos filmes foi acompanhada por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) com acessório de Refletância Total Atenuada (ATR). Os espetros de FTIR dos filmes foram obtidos no início da irradiação e após cada intervalo de tempo determinado.

### 3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica que fornece informações estruturais a respeito da superfície de amostras que contém dimensões relativamente grandes. As imagens formadas apresentam alta resolução e podem ser capazes de fornecer grandes detalhes a respeito da superfície da amostra em estudo (CANEVAROLO JR, 2003).

No presente estudo as imagens de MEV foram obtidas na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC/USP) em um equipamento ZEISS LEO 440 (Cambridge, England) com detector OXFORD. As amostras foram recobertas com 10 nm de ouro em um metalizador Coating System BAL-TEC MED 020 ( BAL-TEC, Liechtenstein) e mantidas em dessecador até o momento da análise.

O objetivo das análises de MEV foi de verificar a espessura e a morfologia dos filmes de compósitos de PEO/SWy-1 com diferentes concentrações de argila.

### 3.4.4. Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC)

A Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC) é uma técnica de separação, em que o polímero a ser analisado é separado em um número grande de frações com massas moleculares diferentes. A separação ocorre quando uma solução do polímero é bombeada através de uma coluna recheada com um gel poroso, com dimensões conhecidas e regulares. As cadeias poliméricas menores ficam retidas nesses poros e podem permanecer retidas por mais tempo, enquanto que as cadeias poliméricas maiores não sofrem retenção. Ao final da coluna de separação são as cadeias poliméricas maiores que são excluídas primeiro. Por último são excluídas as cadeias menores, pois como ficaram retidas entre os poros, tiveram que percorrer um caminho maior que as cadeias maiores e atrasam-se em relação a estas (Figura 9). Com a cromatografia de exclusão por tamanho é possível determinar de maneira rápida a massa molecular ou a distribuição da massa molecular de polímeros maiores. Nesse caso é preciso comparar as soluções das amostras a serem estudas com uma série de soluções de compostos-padrão. Com isso, é feito uma curva de calibração com padrões conhecidos antes de iniciar as análises (SKOOG, 2002; CANEVAROLO JR, 2003.).

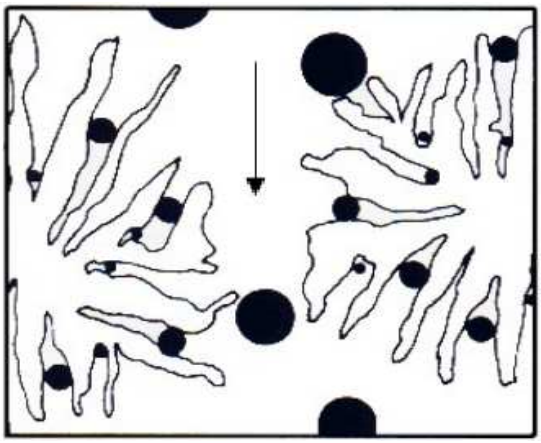


**Figura 9:** Mecanismo de separação por SEC (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001)

A variação da massa molar ponderal média ($\overline{M_w}$) durante a degradação dos filmes de PEO puro e compósitos foram acompanhadas por SEC e os cromatogramas foram obtidos em um sistema cromatográfico da Shimadzu modelo LC–10 AD com um detector de índice de refração Shimadzu

### 3.4.5. Termogravimetria (TG)

Termogravimetria (TG) é uma técnica de análise térmica que permite estudar as alterações na massa (perda ou ganho) de uma determinada amostra durante aquecimento controlado. Essas alterações podem ser determinadas em função do tempo ou em função da temperatura. Existem três modos de TG que são usados: a) TG isotérmica, onde o estudo da variação da massa da amostra é registrado em função do tempo à temperatura constante; b) TG quase-isotérmica, nesse caso a amostra é submetida a uma razão de aquecimento linear enquanto não ocorre variação na massa, no momento em que a balança detecta alterações na massa, a temperatura permanece constante até que a massa da amostra se torne constante novamente, e assim sucessivamente; c) dinâmica ou convencional, nesse caso a amostra é aquecida ou resfriada sob uma taxa de aquecimento/resfriamento linear. Os resultados da curva de variação de massa em função da temperatura podem fornecer informações a respeito da estabilidade térmica e composição da amostra inicial, composição de produtos intermediários formados e de resíduos se houver (CANEVAROLO JR, 2003; WENDLANDT, 1986). Estudos da variação da massa em

função da temperatura de uma determinada amostra são executados em uma termobalança (associação forno-balança) (Figura 10).

A termobalança permite que a análise possa ser feita em várias condições experimentais, tais como: variadas taxas de aquecimento ou condições isotérmicas em temperaturas específicas, diferentes atmosferas gasosas, diferentes massas de amostras entre outras.

Dentre as diversas aplicações presentes da termogravimetria as principais são:

- Decomposição térmica de moléculas inorgânicas, orgânicas e poliméricas.
- Corrosão de metais em várias atmosferas sob temperaturas elevadas.
- Reações no estado sólido.
- Destilação e evaporação de líquidos.
- Calcinação e torrefação de minerais.
- Pirólise de carvão, petróleo e madeira.
- Determinação de umidade, voláteis e teores de cinzas.
- Taxas de evaporação e sublimação.

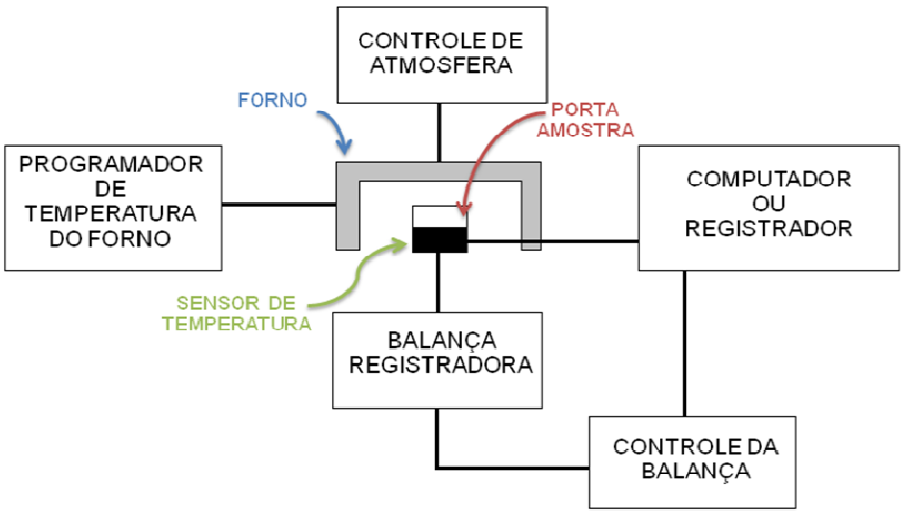



**Figura 10**: Diagrama esquemático de uma termobalança (WENDLANDT, 1985).

No presente trabalho os estudos de perda de massa das amostras foram realizados em função da temperatura em um equipamento da TA Instruments, modelo SDT-Q 600. As análises foram realizadas em suporte de amostra aberto de alumína com taxa de aquecimento de 10 $^{o}$C min$^{-1}$ em atmosfera dinâmica de ar,

fluxo de 100 mL $min^{-1}$. O aquecimento foi feito a partir da temperatura ambiente até 800 $^{o}$C. O objetivo da análise foi de verificar a influência da argila no processo de degradação e estabilidade térmica do PEO.

### 3.4.6. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC, do inglês, *differential scanning calorimetry*) é uma técnica térmica na qual mede a diferença de temperatura entre a amostra e o material referência, equanto ambos são submetidos a um fluxo de calor controlado. De acordo com as configurações instrumentais, podemos classificar a técnica em dois grupos: *DSC de fluxo de calor* e *DSC de compensação de potência*. Em geral os eventos que podem ser analisados com a DSC são eventos de primeira e segunda ordem, tais como: fusão, cristalização, perda de massa da amostra (perda de água por evaporação, aditivos ou produtos voláteis ou decomposição), reações de polimerização, cura, oxidação, degradação oxidativa, transição vítrea, entre outros. As transições de primeira, diferentes das de segunda ordem, são registradas como eventos endotérmicos ($\Delta H>0$) e exotérmicos ($\Delta H<0$) (CANEVAROLO JR, 2003; IONASHIRO, 2004).

No presente estudo as análises de DSC foram realizadas em um equipamento DSC de fluxo de calor da TA Instruments, modelo DSC-Q 10. As amostras foram submetidas a 3 ciclos de resfriamento/aquecimento de -50 a 125 ºC, em atmosfera de nitrogênio (50 mL $min^{-1}$), com razão de aquecimento de 10 º$Cmin^{-1}$. O objetivo foi analisar os processos de fusão e cristalização do PEO na presença da argila SWy-1.

A Figura 11 A e B mostra um diagrama esquemático dos compartimentos da amostra (A) e referência com fontes de aquecimento individuais e um diagrama esquemático de funcionamento do DSC.

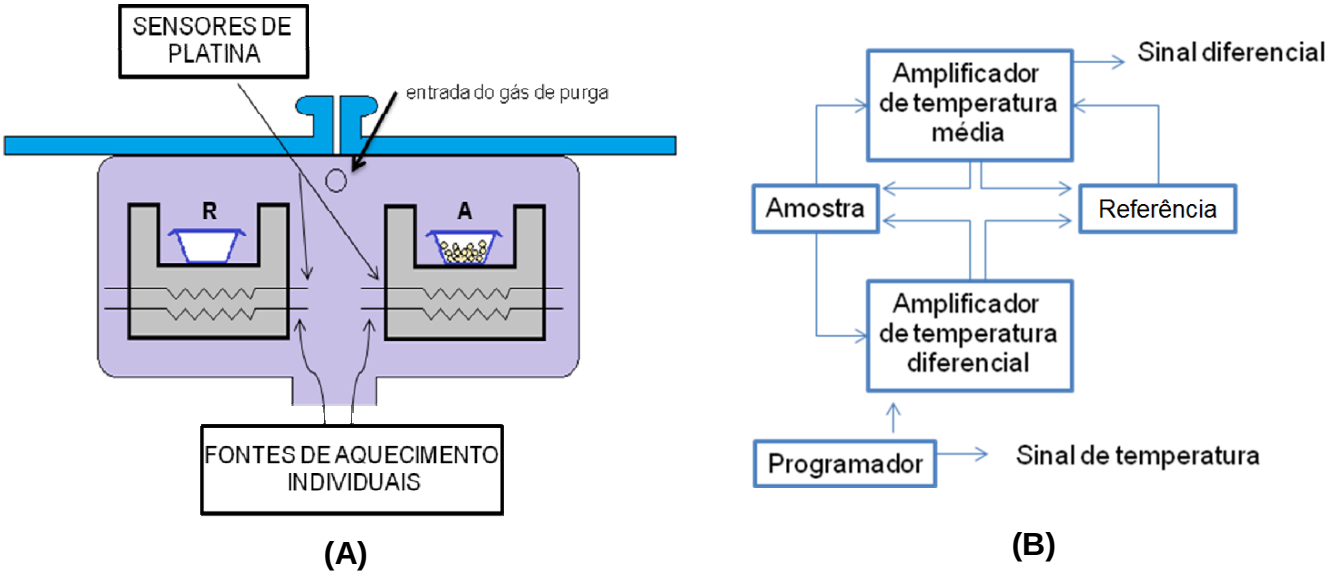



**Figura 11:** (A) Diagrama esquemático do compartimento da amostra na análise DSC; (B) Diagrama em blocos de DSC (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

## 4.1. Caracterização dos filmes de PEO e compósitos de PEO/SWy-1 preparados em água e preparados em acetonitrila contendo ou não os estabilizantes 2-Hidroxibenzofenona e Tinuvin 770

### 4.1.1. Caracterização por Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) é umas das técnicas utilizadas para estudar a estrutura de compósitos polímero-argila. Com as análises de difratogramas de raios X, podemos classificar os compósitos em convencional, intercalado ou exfoliado.

A difração de raios X foi usada com o objetivo de identificar o tipo de compósito obtido e para calcular o espaçamento interlamelar (interbasal) da argila montmorilonita SWy-1. A distância interlamelar da argila foi calculada usando a equação de Bragg (Equação 3) (CANEVAROLO, 2003)

$$n\lambda = 2d\sin\theta \qquad (3)$$

Onde *n* corresponde a ordem de difração, λ é o comprimento de onda da radiação incidente (λ=0,154 nm), θ é o ângulo de difração e *d* corresponde ao espaço interlamelar calculado. A Figura 12 mostra os difratogramas da argila SWy-1, do filme de PEO puro e dos filmes de PEO/SWy-1 com diferentes concentrações de argila.

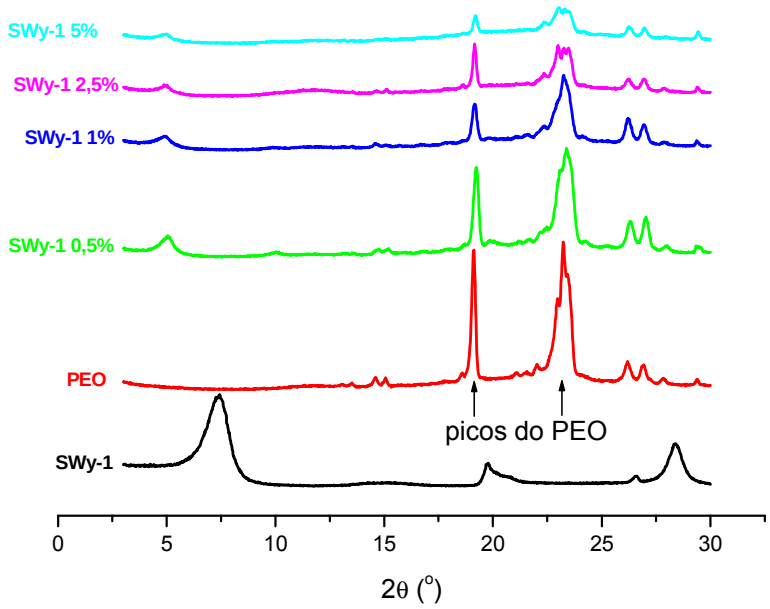



**Figura 12:** Difratogramas de raios x para argila SWy-1, PEO puro e compósitos preparados em água.

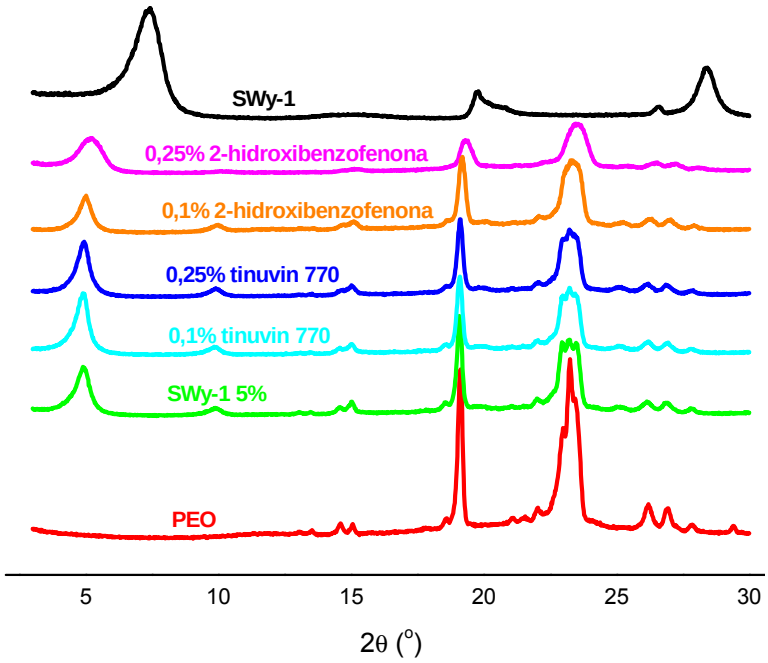



**Figura 13:** Difratogramas de raios x da argila SWy-1, PEO puro e PEO/SWy-1/estabilizantes preparados em acetonitrila.

No caso da argila SWy-1, observa-se o pico em 2θ=7,4°, dessa forma, a distância interlamelar ($d_{001}$), calculada a partir da equação de Bragg (Equação 3), é de aproximadamente 12 Å. No caso dos compósitos de PEO/SWy-1 há um

deslocamento do pico para valores menores de 2θ (2θ ~ 5°) resultando em um aumento da distância interlamelar. A Tabela 7 apresenta os valores de 2θ e das distâncias interlamelares para os compósitos de PEO/SWy-1 com diferentes concentrações da argila preparados em água.

**Tabela 7:**

Distância interlamelar e valores de 2θ para a argila SWy-1 e compósitos.

| Amostras | **2θ** | **d (Å)** |
|---|---|---|
| SWy-1 | 7,4 | 12,0 |
| PEO/SWy-1 0,5% | 5,0 | 17,7 |
| PEO/SWy-1 1% | 5,0 | 17,7 |
| PEO/SWy-1 2,5% | 5,0 | 17,7 |
| PEO/SWy-1 5% | 5,0 | 17,7 |

No caso dos compósitos com estabilizantes (Tabela 8), também foi observado o mesmo aumento na distância interlamenlar, indicando que a presença dos estabilizantes não causa alteração nos valores de 2θ, portanto não altera a distância. A Figura 13 apresenta os difratogramas obtidos na presença de estabilizantes.

**Tabela 8:**

Distância interlamelar e valores de 2θ para a argila SWy-1 e compósitos de PEO/SWy-1/estabilizantes

| Amostras | **2θ** | **d (Å)** |
|---|---|---|
| SWy-1 | 7,4 | 12,0 |
| PEO/SWy-1 5% | 4,9 | 18,0 |
| PEO/SWy-1 5% + 0,25% de 2- HB | 5,2 | 17,0 |
| PEO/SWy-1 5% + 0,1% de 2- HB | 5,0 | 17,7 |
| PEO/SWy-1 5% + 0,25% de Tn 770 | 4,9 | 18,0 |
| PEO/SWy-1 5% + 0,1% de Tn 770 | 4,9 | 18,0 |

A presença do pico $d_{001}$ juntamente com o aumento na distância interlamelar da argila SWy-1 indica que ocorreu a intercalação do PEO entre as lamelas da argila SWy-1. O mecanismo da interação entre o PEO e a argila montmorilonita SWy-1

está relacionado com a formação de ligações de hidrogênio entre os grupos oxietilenos do PEO com os grupos siloxano presentes na superfície da argila ou pela interação com moléculas de água ordenadas de hidratação. Outro tipo de interação proposta é a interação do tipo íon-dipolo entre o grupo oxietileno ($CH_2$-$CH_2$-O) com os cátions trocáveis localizados entre as lamelas de argila (RUIZ-HITZKY; MEERBEEK, 2006).

Os compósitos obtidos apresentaram valores de 2θ menores, que proporciou um aumento da distância interlamelar da argila devido a intercalação das cadeias de PEO entre as lamelas de SWy-1. Para todos os filmes de compósitos PEO/SWy-1 com diferentes concentrações obteve-se compósitos do tipo intercalado. Para compósitos do tipo intercalados, onde o polímero se encontra inserido entre as galerias da argila, os valores da distância interlamelar estão próximos a 17,5 Å comparados ao valor de 12,0 Å encontrado para a amostra de argila (amostra hidratada contendo uma monocamada de $H_2O$). Dessa maneira, conhecendo-se o valor da espessura da camada do silicato (~ 9,5 Å), o aumento da distância interlamelar ($\Delta d_L$) obtido é por volta de 8 Å que está relacionado à espessura do polímero intercalado. Segundo Aranda e Ruiz-Hitzky quando se obtém valores de $\Delta d_L$ próximos de 8 Å a conformação do polímero intercalado pode ser de duas maneiras: a primeira hipótese é a conformação *zig-zag* planar (Figura 14A) do polímero, nesse caso é necessário duas camadas de polímero para que ocorra um aumento de 8 Å da distância interlamelar; já na segunda possibilidade o polímero estaria na sua forma helicoidal (Figura 14B) entre as camadas do silicato.(ARANDA; RUIZ-HITZKY,1992)

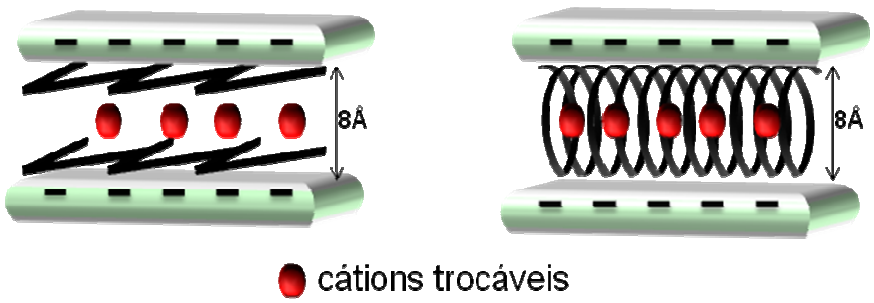



**Figura 14:** Esquema da intercalação das cadeias de PEO entre as galerias da argila. (a) *zig-zag* planar (b) helicoidal (ARANDA; RUIZ-HITZKY,1992)

Wu e Lerner em seus estudos sugerem que o aumento em torno de 4 ou 8 Å no tamanho da galeria da argila, ocorre quando mono e bi-camada de PEO na conformação *ziz-zag* planar intercala entre as galerias da montmorilonita (WU; LERNER, 1993).

O PEO cristalino apresentou picos em 20° e 23°, respectivamente (ARANDA; MOSQUEDA; PE´REZ-CAPPE; RUIZ-HITZKY, 2003). Pode-se observar na Figura 12 que para os compósitos intercalados de PEO/SWy-1 ocorreu uma diminuição dos picos referente a fase cristalina do PEO (20° e 23°) com o aumento da concentração de SWy-1. Isso ocorre devido a argila dificultar a cristalização do PEO que está inserido nas galerias da argila (HIKOSAKA; PULCINELLI; SANTILLI; DAHMOUCHE; CRAIEVICH, 2006).

### 4.1.2. Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foram utilizados para obter informações adicionais sobre a estrutura dos compósitos. A Figura 15 apresenta os espectro de FTIR da argila SWy-1 pura.

O espectro da argila SWy-1 é composto por uma banda larga na região de 3000-3600 $cm^{-1}$ devido ao estiramento da ligação O-H (hidroxila) e uma banda 1000-1200 $cm^{-1}$ característica do estiramento da ligação Si-O-Si (siloxano) (KACZMAREK; PODGÓRSKI, 2007; MORLAT-THERIAS et al, 2008).

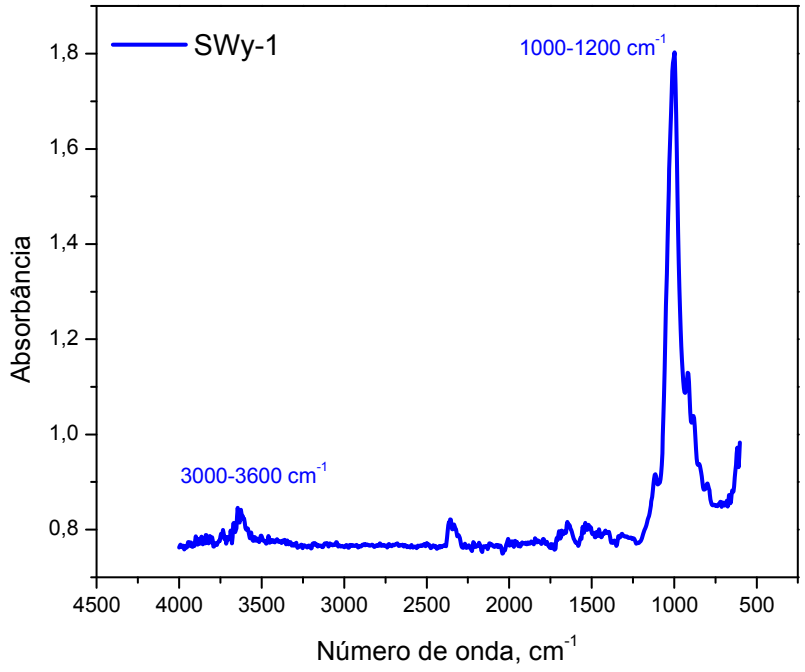



**Figura 15:** Espectro FTIR da argila SWy-1 pura.

A Figura 16 apresenta os espetros de FTIR dos filmes de PEO puro e PEO/SWy-1.

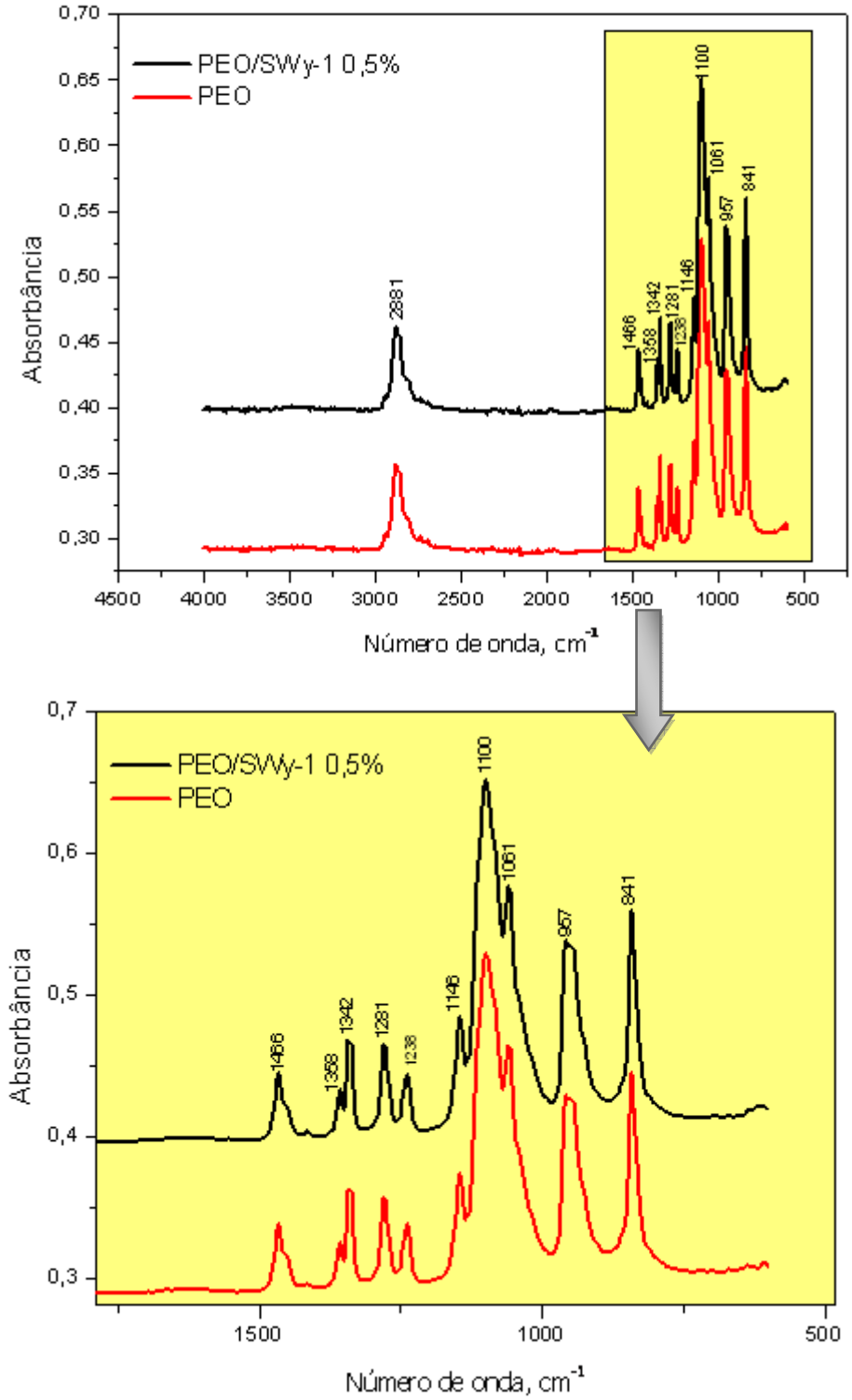



**Figura 16:** Espetros de FTIR do PEO e compósito de PEO/SWy-1 0,5%.

O PEO puro apresenta uma banda larga em 2881 $cm^{-1}$ devido ao estiramento vibracional do grupo -CH (do $CH_2$ alifático da unidade de óxido de etileno) (RATNA;

ABRAHAM; KOCSIS-KARGER, 2008; VOLEL et al, 2005). As bandas em 1466, 1358, 1342 e 957 $cm^{-1}$ correspondem às vibrações de deformação do grupo C-H. Os picos na região de 1146 à 1061 $cm^{-1}$ são atribuídos às vibrações de estiramento do grupo éter (C-O-C) na fase cristalina (KACZMAREK et al, 2007).

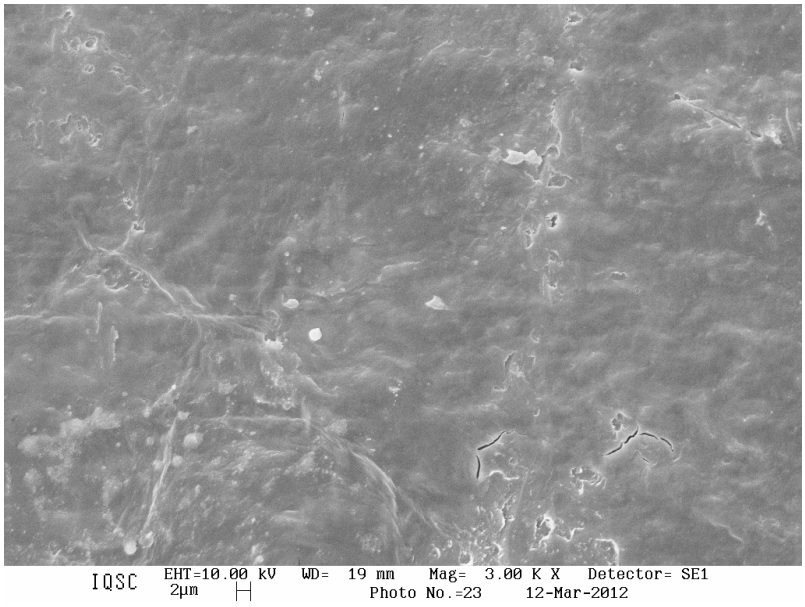
A ausência da banda em 1320 $cm^{-1}$(vibração do grupo $CH_2$ do etileno em sua corformação *trans*) e a presença do pico em 957 $cm^{-1}$ no espectro de FTIR, indica que o PEO se encontra em sua conformação helicoidal. (RATNA; ABRAHAM; KOCSIS-KARGER, 2008; BURGAZ, 2011).

Os espectros de FTIR dos filmes de compósitos de PEO/SWy-1, PEO/Tinuvin 770 e PEO/SWy-1/Tinuvin 770, PEO/2-hidroxibenzofenona e PEO/SWy-1/2-hidroxibenzofenona apresentaram as mesmas características do filme de PEO puro.

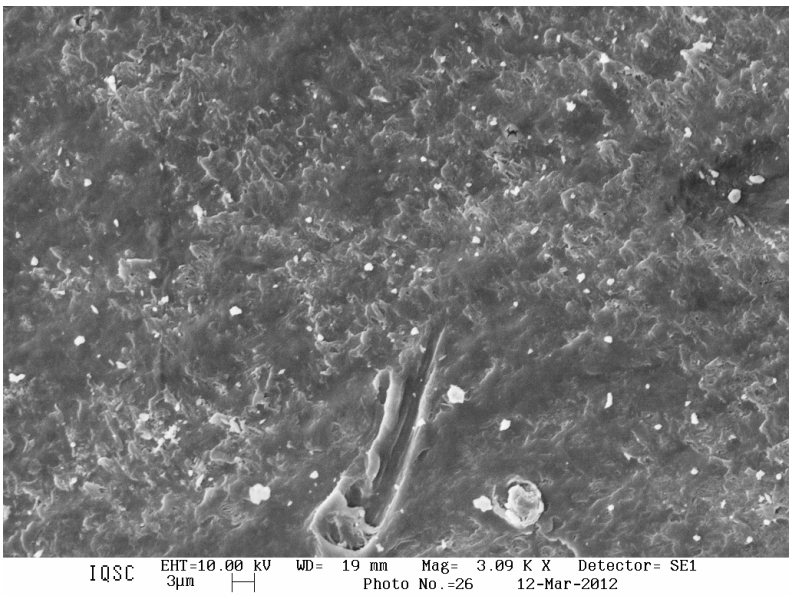
### 4.1.3. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para analisar a morfologia da superfície dos filmes de PEO e compósitos de PEO/SWy-1 com diferentes concentrações de argila.

A Figura 17 apresenta as micrografias para os compósitos de PEO/SWy-1 com 0,5 e 5,0% de argila SWy-1. As micrografias das amostras revelaram a presença de pequenos agregados de argila SWy-1 na matriz polimérica. Para ambos os filmes de PEO/SWy-1 com 0,5% e 5,0% de argila foi feito análise de EDX em duas regiões diferentes (região clara e escura). Os resultados de EDX mostraram que o teor de silício na região mais clara é 6,5 vezes maior do que na região mais escura para o compósito de PEO/SWy-1 0,5%, e 3,7 vezes maior no caso do compósito de PEO/SWy-1 5%.




**(A)**




**(B)**

**Figura 17:** Micrografias dos compósitos de PEO/SWy-1 **(A)** 0,5% e **(B)** 5% de argila. Aumento de 3K.

Dessa maneira pode-se dizer que as partículas de argila SWy-1 estão dispersas na matriz do PEO, no entanto, com a presença de agregados de argila SWy-1 dispersos de maneira irregular na matriz polimérica (LEI; HOA; TON-THAT, 2006; FILHO et.al, 2005). De acordo com as imagens de MEV os agregados de argila ficam mais evidentes quando se aumenta a concentração de argila. De maneira geral, as partículas de montmorilonita tendem a sofrer agregação das suas

camadas estruturais durante a secagem. Esses agregados podem variar de tamanho, como também na quantidade de agregados formados de acordo com a concentração da fase dispersa e do eletrólito dispersante (SANTOS, 1989).

A microscopia eletrônica de varredura também foi utilizada para estimar a espessura dos filmes obtidos que apresentaram em média espessura de 60 µm (Figura 18).

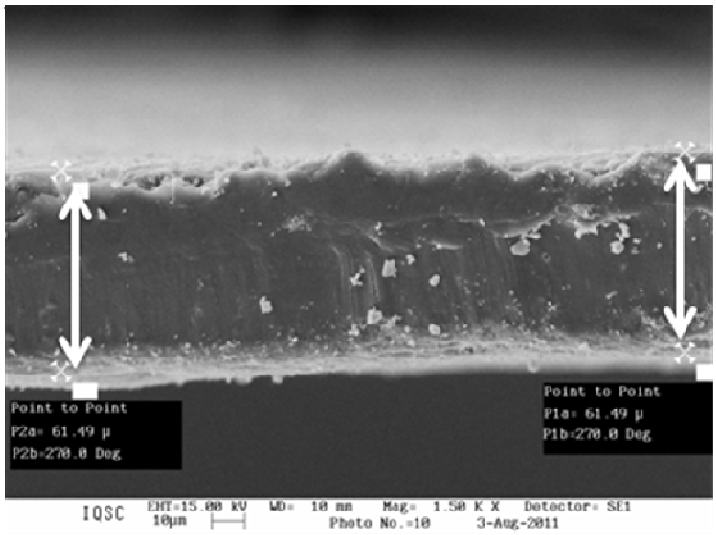



**Figura 18:** Micrografia da espessura do filme.

## 4.2. Ensaios Termoanalíticos

Nanocompósitos de polímero e argila podem apresentar melhores propriedades físicas, químicas e mecânicas com a adição de pequenas porcentagens de argila (<5% da massa do polímero) quando comparado ao polímero puro. Em geral, os nanocompósitos podem apresentar melhores propriedades de barreira de gás, estabilidade térmica, condutividade elétrica, rigidez e retardamento de chama quando comparado com o polímero puro. (LEI; HOA; TON-THAT, 2006; MORLAT et.al, 2005).

Para verificar a influência da argila na estabilidade térmica e nos processos de fusão e cristalização do polímero foram realizados em parceria com o Grupo de Análise Térmica, Eletroanalítica e Química de Soluções (LATEQS), análise

termogravimétrica (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) do polímero puro (PEO) e dos compósitos de PEO/SWy-1.

As soluções de PEO e compósitos PEO/SWy-1 foram congeladas em $N_2$ líquido, liofilizadas e em seguida feita as análises térmicas de TG e DSC. Essa metodologia de preparação foi realizada a fim de se garantir que a amostra fosse aquecida de maneira homogênea.

### 4.2.1. Termogravimetria (TG)

A perda de massa foi acompanhada em relação ao aumento da temperatura. As análises foram realizadas em suporte de amostra aberto de alumína com razão de aquecimento de 10 $^{o}$C min$^{-1}$ em atmosfera dinâmica de ar, na vazão de 100 mL min$^{-1}$. O aquecimento foi feito a partir da temperatura ambiente até 800 $^{o}$C.

Foram realizadas análises termogravimétricas para a argila pura (pó) e para as amostras liofilizadas de PEO e compósitos de PEO/SWy-1 com diferentes concentrações de argila.

A Figura 19 apresenta as curvas TG e a derivada (DTG) para a argila SWy-1. A argila SWy-1 pura apresentou perda de massa inicial entre 20 e 50 $^{o}$C referente à perda de água de hidratação presente entre as lamelas da argila. Observou-se também perda de massa entre 560 e 600 $^{o}$C que pode ser atribuída a desidroxilação de grupos OH presentes na estrutura da argila. (OLEWNIK; GARMAN; CZERWIŃSKI, 2010).

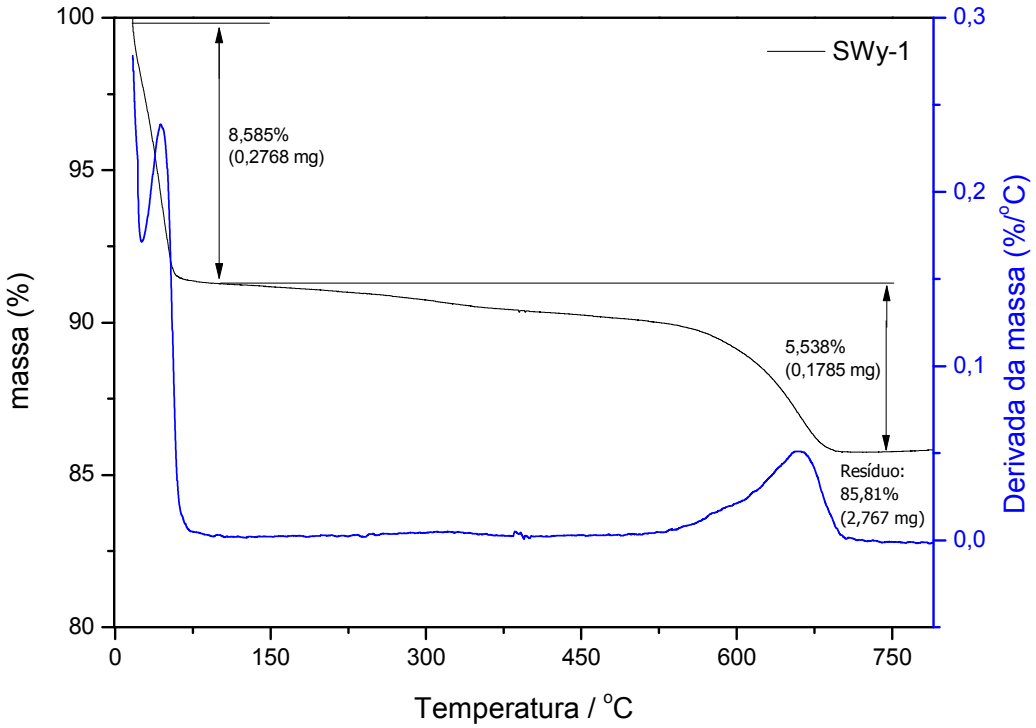



**Figura 19:** Curvas TG e DTG da argila SWy-1 pura obtidas à 10 °C min$^{-1}$ sob atmosfera dinâmica de ar (100 mL min$^{-1}$) e razão de aquecimento de 10 °C min$^{-1}$.

A Figura 20 apresenta as curvas TG e DTG para a amostra de PEO puro. A amostra de PEO apresentou perda de massa referente a eliminação de água de umidade entre 55 e 65 ºC, como mostra o detalhe da Fig. 20.

Pode-se observar que a degradação térmica do PEO ocorre em uma única etapa de degradação e, apresentou resíduo de 2,1% (0,0756 mg) ao final da curva TG.

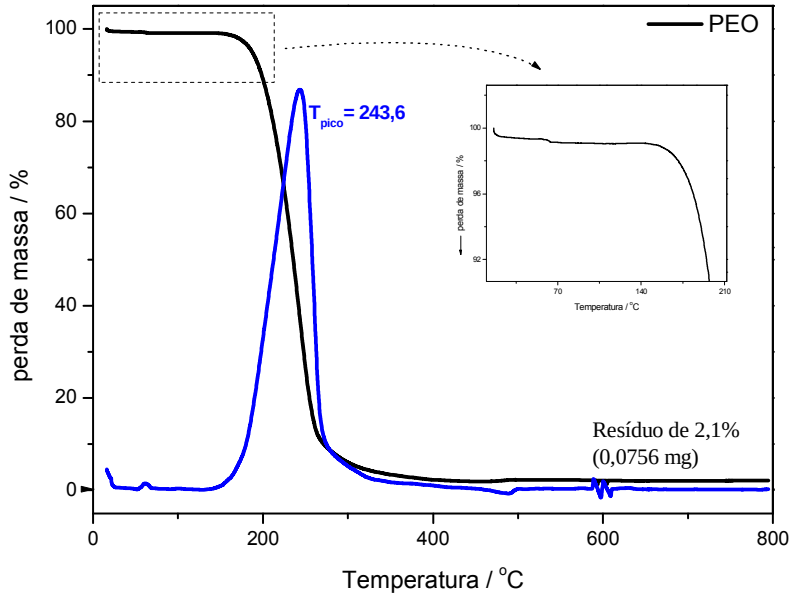



**Figura 20:** Curvas TG e DTG para o PEO puro ($m_{inicial}$ = 3,6 mg) obtida sob atmosfera dinâmica de ar (100 mL $min^{-1}$) e razão de aquecimento de 10 °C $min^{-1}$.

A degradação térmica do PEO, em diferentes razões de aquecimento (2,5, 5, 10 e 20 K $min^{-1}$), foi investigada por Pielichowiski e Flejtuch, que concluíram que as diferentes razões de aquecimento podem alterar os perfis termogravimétricos das amostras de PEO. Os autores observaram que aumentando a razão de aquecimento ocorre um aumento na temperatura *onset* de degradação do polímero de 180 °C, na razão de aquecimento de 2,5 K $min^{-1}$, para 360 ºC na razão de aquecimento de 20 K $min^{-1}$. Também foi observado que, com o aumento da razão de aquecimento, o resíduo ao final da degradação do PEO diminui. (PIELICHOWSKI; FLEJTUCH, 2005).

Vrandecic´ e colaborados investigaram a degradação térmica dos polímeros poli(etileno glicol) e poli(óxido de etileno) com diferentes massas molares, também em diferentes razões de aquecimento (2,5 , 5,0 e 10 ºC $min^{-1}$). De acordo com os resultados das análises termogravimétricas eles concluíram que a $T_{5\%}$ (temperatura correspondente à 5% da massa do polímero degradada) não altera com a variação da massa molar. No entanto eles observaram que a $T_{5\%}$ aumenta com o aumento da razão de aquecimento, como foi observado por Pielichowiski e Flejtuch (VRANDECIĆ; ERCEG; JAKIĆ, 2010).

A Figura 21 apresenta as curvas TG dos compósitos de PEO/SWy-1 com diferentes concentrações de argila. Assim como o PEO puro a degradação térmica para os compósitos ocorreu em uma única etapa de degradação. (VRANDECIĆ; ERCEG; JAKIĆ, 2010). Com o aumento da concentração de argila SWy-1 observou um aumento do teor de resíduo ao final da degradação térmica. A argila, nesse caso, parece atuar como uma barreira "tortuosa" que pode dificultar a passagem dos produtos volatéis decorrente da degradação térmica. Com isso, aumentando a quantidade de argila, aumenta a quantidade de massa residual formada (RAY et.al, 2003).

A partir das curvas TG do PEO e dos nanocompósitos obteve-se as temperaturas iniciais de degradação térmica ($T_i$) que estão apresentadas na Tabela 9.

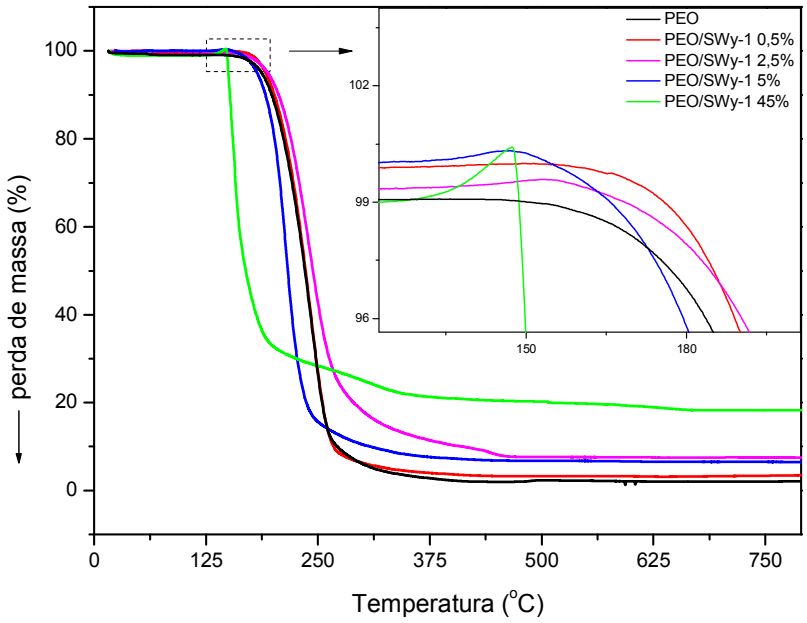



**Figura 21**: Curvas TG das amostras de PEO, PEO/SWy-1 0,5%, PEO/SWy-1 2,5%, PEO/SWy-1 5% e PEO/SWy-1 45% obtidas sob atmosfera dinâmica de ar (100 mL $min^{-1}$) e razão de aquecimento de 10 °C $min^{-1}$.

**Tabela 9:**

Temperaturas iniciais de degradação térmica ($T_i$) para as amostras liofilizadas de PEO e compósitos

| Amostras | $T_i$ (°C) |
|---|---|
| PEO | 150,7 |
| PEO/Swy-1 0,5% | 152,3 |
| PEO/Swy-1 2,5% | 143,8 |
| PEO/Swy-1 5% | 133,3 |
| PEO/Swy-1 45% | 127,2 |

Observou-se que as temperaturas iniciais de degradação térmica ($T_i$) para os compósitos apresentaram valores cada vez menores a medida em que se aumentou a concentração de argila SWy-1 na matriz polimérica.

Resultados similares foram obtidos por Qin e colaboradores (QIN et.al, 2004). Os autores estudaram a estabilidade térmica do polipropileno (PP) e de compósitos de PP/OMMT 5% e PP/MMT 5%, sendo OMMT uma argila organofílica e MMT uma montmorilonita natural. Os autores observaram que a temperatura de degradação térmica dos compósitos, quando 0,5% da massa do polímero está termicamente degradada diminui de 252 ºC (PP puro) para 232 ºC para os compósitos de PP/OMMT 5% e PP/MMT 5%.

Isso indica que a adição de argila pode acelerar a degradação oxidativa da matriz polimérica na presença do oxigênio, pois as argilas podem formar sítios cataliticamente ativos, que também podem promover a decomposição inicial do polímero. A estrutura complexa e/ou o ambiente natural de onde foi extraída a argila são fatores que podem influênciar na capacidade e na quantidade de sítios catalíticamente ativos que um determinado argilomineral pode formar. Nas argilas, os sítios catalíticos podem se localizar, principalmente, na camada octaédrica e nas bordas do argilomineral e compreendem ácidos fracos dos grupos de SiOH e ácidos fortes originados de grupos hidroxila (OH) que agem como ácidos de Brönsted (FILHO et.al, 2005; QIN et.al, 2004; QIN et.al, 2005).

Dessa maneira, os compósitos de PEO/SWy-1 apresentaram $T_i$ menores, quando comparado ao polímero puro (PEO) devido à possível formação desses

sítios ácidos que catalizaram a degradação da matriz polimérica na presença do oxigênio durante a degradação térmica.

O início da degradação térmica dos compósitos, como mostra a extenção da Figura 21, apresentou um ganho de massa que fica mais evidente durante a degradação térmica do compósito com 45% de argila SWy-1. Esse ganho de massa indica um processo oxidativo que é fortemente influênciado com o aumento da concentração de argila SWy-1 que catalisa a degradação térmica da matriz de PEO (SILVA, 2008).

### 4.2.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O Poli(óxido de etileno), assim como outros polímeros, apresenta morfologia cristalográfica formada por esferulitos. Esferulitos são constituídos por duas regiões: uma região cristalina formada por longas cadeias poliméricas que crescem do centro para as regiões extremas em direção radial do esferulito, e uma região amorfa que se localiza entre as lamelas do esferulito (ZUCOLOTTO et.al, 2002).

Os esferulitos em materiais orgânicos crescem de maneira espontânea durante o processo de cristalização do material. A adição de “impurezas” durante o processo de fusão ou em solução de materiais orgânicos pode favorecer o crescimento dos esferulitos (GEIL, 1963). Estudos têm mostrado que as argilas são exemplos de aditivos que favorecem a nucleação e consequentemente o crescimento dos esferulitos durante o processo de cristalização de polímeros. O estudo da cristalização do PEO e a influência da argila do tipo montmorilonita durante seu processo de cristalização tem sido estudado por microscopia de luz polarizada (MARENTETTE; BROWN, 1998; STRAWHECKER; MANIAS, 2003; RATNA et.al, 2006). Nessa técnica é possível observar em tempo real o crescimento dos esferulitos do PEO e pode fornecer informações adicionais as técnicas de análises térmicas como o DSC.

As análises de DSC foram realizadas com o objetivo de estudar a influência da argila SWy-1 em transições de primeira ordem (fusão e cristalização) das amostras dos compósitos de PEO/SWy-1 comparado ao polímero PEO puro. A

Figura 22 apresenta a curva de DSC do PEO puro. O PEO puro apresenta temperatura de pico endotérmico de fusão ($T_f$) em aproximadamente 64 $^oC$ e temperatura de pico exotérmico de cristalização em 42 ºC.

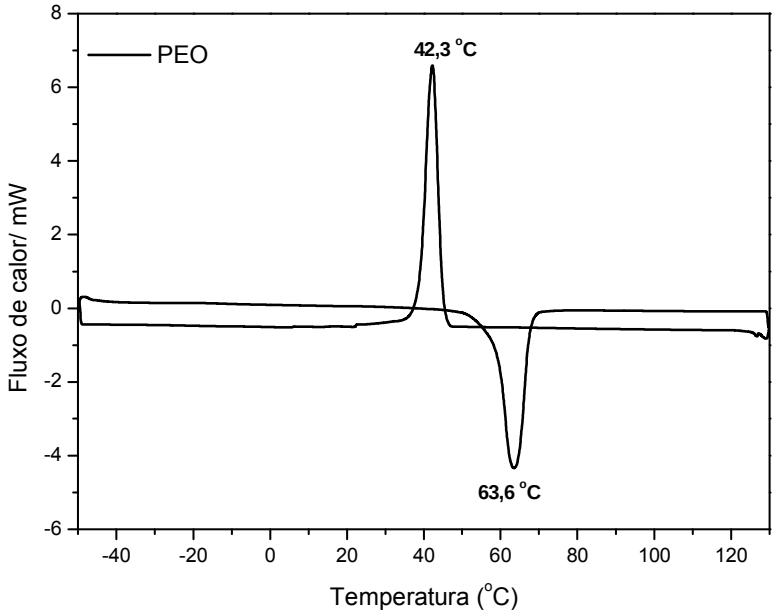



**Figura 22:** Curva DSC para o polímero PEO puro (m=1,8 mg) obtida em atmosfera de $N_2$ (50 mL $min^{-1}$) com razão de aquecimento/resfriamento de 10 $^oC$ $min^{-1}$.

A Figura 23 apresenta as curvas DSC dos compósitos de PEO/SWy-1, no intervalo de aquecimento de 40 à 80 ºC.

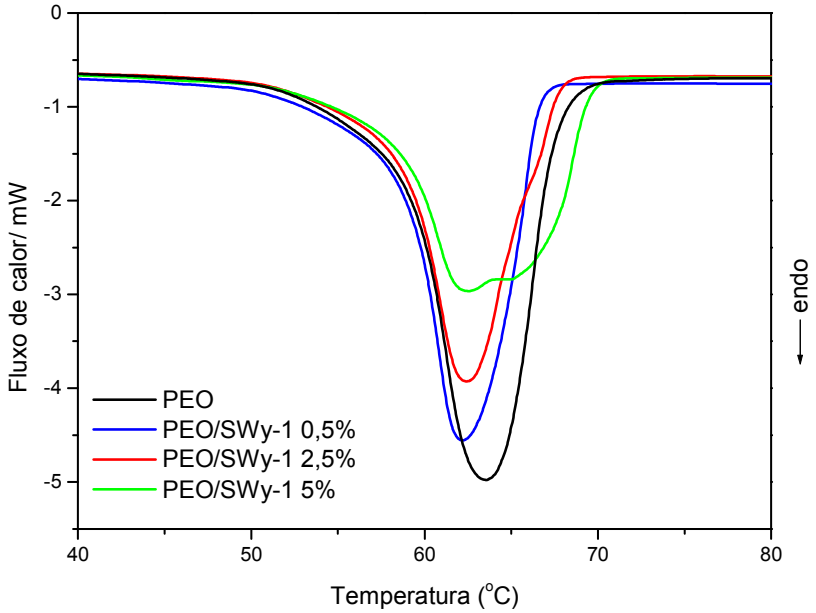



**Figura 23:** Curvas DSC de aquecimento (40 - 80 ºC) para as amostras de PEO e compósitos de PEO/SWy-1 0,5%, PEO/SWy-1 2,5% e PEO/SWy-1 5% obtidas sob atmosfera de $N_2$ (50 mL $min^{-1}$), razão de aquecimento/resfriamento de 10 °C $min^{-1}$.

Pode-se observar que, com o aumento da concentração de argila SWy-1, ocorreu uma pequena diminuição na amplitude do pico de fusão (~64 °C) do PEO, indicando que a adição da argila SWy-1 pode ter modificado a cristalinidade do PEO (HIKOSAKA et.al, 2006). O alargamento do perfil do pico está relacionado com o formato dos esferulitos originados na presença da argila SWy-1.

A Figura 24 apresenta a curva DSC do intervalo de resfriamento de 60 à 20 °C para as amostras de PEO e compósitos de PEO/SWy-1. Pode-se verificar que, assim como o pico de fusão, o processo de cristalização também sofreu alterações. A presença de partículas de argila SWy-1 fez com a temperatura de cristalização ($T_c$) para os compósitos aumentasse de 42 ºC (PEO puro) para valores próximos de 43 ºC, assim como houve alterações na forma do pico, mostrando interferência da argila no processo de cristalização.

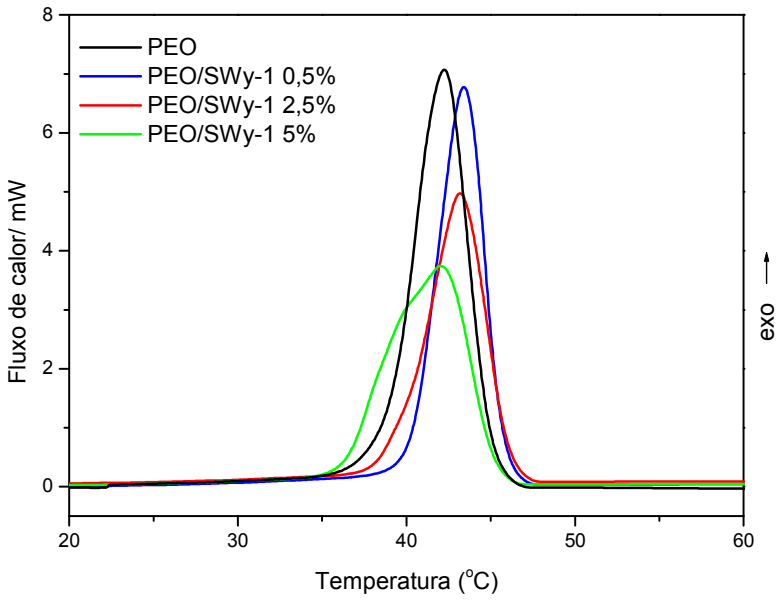



**Figura 24:** Curvas DSC de resfriamento (60 - 20 ºC) para as amostras de PEO e compósitos de PEO/SWy-1 0,5%, PEO/SWy-1 2,5% e PEO/SWy-1 5% obtidas sob atmosfera de $N_2$ (50 mL $min^{-1}$), razão de aquecimento/resfriamento de 10 $^oC$ $min^{-1}$.

A Tabela 10 apresenta os resultados gerais da análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC).

**Tabela 10:**

Temperaturas de fusão, cristalização do PEO puro e compósitos

| | $T_f$ ($^oC$) | $T_c$ ($^oC$) | $\Delta H_f$ (J $g^{-1}$) | $X_c$ (%) |
|---|---|---|---|---|
| PEO | 64 | 42 | 142,1 | 72 |
| PEO/SWy-1 0,5% | 62 | 43 | 120,4 | 61 |
| PEO/SWy-1 2,5% | 62 | 43 | 117,0 | 60 |
| PEO/SWy-1 5,0% | 63 | 42 | 120,4 | 61 |

O grau de cristalinidade do PEO puro e dos compósitos de PEO/SWy-1 foi calculado a partir da razão entre a entalpia de fusão das amostras investigadas por DSC ($\Delta H_f$) e a entalpia de fusão de uma amostra de PEO 100% cristalino ($\Delta H_f^o$) (Equação 4). (PIELICHOWSKI; FLEJTUCH, 2005).

$$\%X_c = \left( \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^{\,o}} \right) \times 100\% \qquad (4)$$

sendo que o valor da entalpia de fusão para o PEO 100% foi de 196,4 J $g^{-1}$ (PIELICHOWSKI; FLEJTUCH, 2005).

De acordo com os resultados obtidos por DSC pode-se dizer que a argila SWy-1 causou alterações na cristalinidade do polímero. A argila dificultou o processo de cristalização da matriz polimérica diminuindo o grau de cristalinidade do PEO puro de 72% para aproximadamente 61% no caso dos compósitos.

Além disso, as temperaturas de cristalização para os compósitos também sofreram alterações, o início da cristalização ocorreu em temperaturas maiores durante o resfriamento. Isso ocorre, pois a argila pode ser considerada um agente nucleante, que promoverá o crescimento de um maior número de cristalitos, com tamanhos menores e não isotrópicos, e com isso, pode acelerar o início da cristalização do polímero devido ao maior número de cristalitos (esferulitos) formados (LEI; HOA; TON-THAT, 2006; STRAWHECKER; MANIAS, 2003; HIKOSAKA et.al, 2006; RATNA et.al, 2006).

Esse mesmo resultado referente à interferência da cristalinidade do PEO é observado nos estudos de difração de raios X, em que ocorre uma diminuição dos picos em 20$^o$ e 23$^o$ com o aumento da concentração de SWy-1.

## 4.3. Estudos da Degradação Fotooxidativa dos filmes de PEO e compósitos de PEO/SWy-1 preparados em água

Os filmes de PEO e compósitos foram irradiados com luz UV em uma câmara de irradiação contínua com temperatura constante de 40 ºC. O fluxo de fótons foi de $1{,}78\times10^{21}$ fótons/$m^2$s para a irradiação dos filmes preparados em água. O fluxo de fótons foi determinado utilizando a equação descrita por Neumann et al (NEUMANN et. al, 2005), e a emissão da luz foi determinada utilizando um espectroradiomêtro SPR-01 (Luzchem). O espectro de emissão da lâmpada é mostrado na Figura 25.

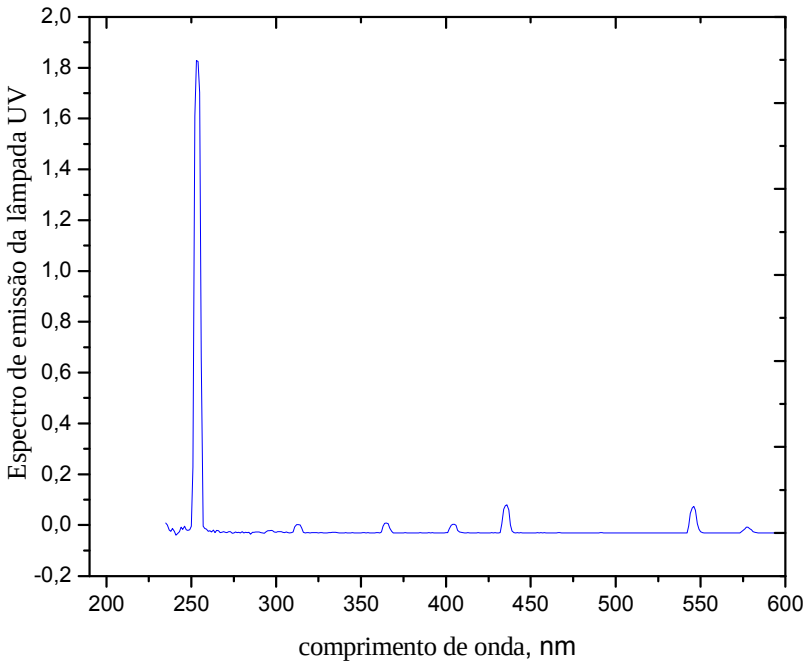



**Figura 25:** Espectro de emissão da lampâda UV utilizada na irradiação dos filmes.

O período de tempo de irradiação foi de 0 até 307 horas. O comportamento de fotooxidação foi acompanhado por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A Figura 26 apresenta as mudanças nos espectros de FTIR do filme do compósito PEO/SWy-1 5% após a irradiação.

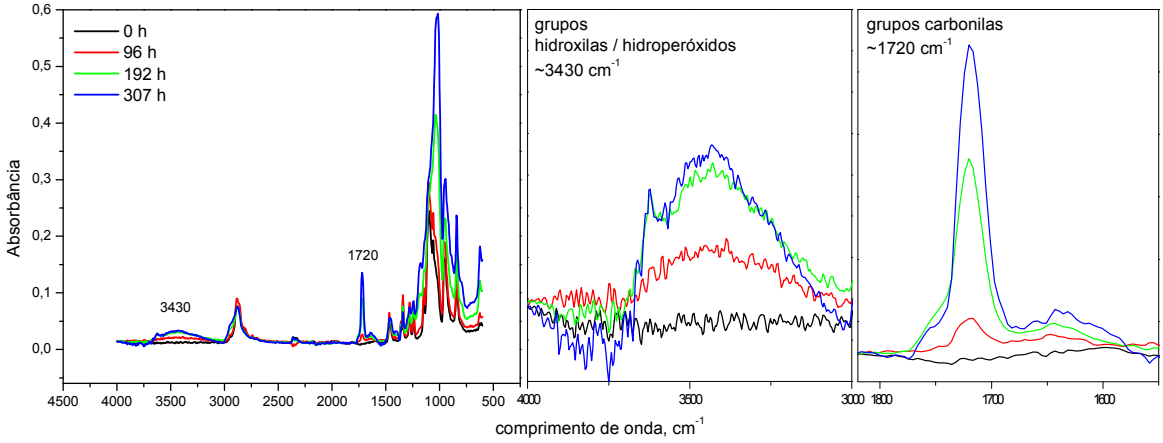
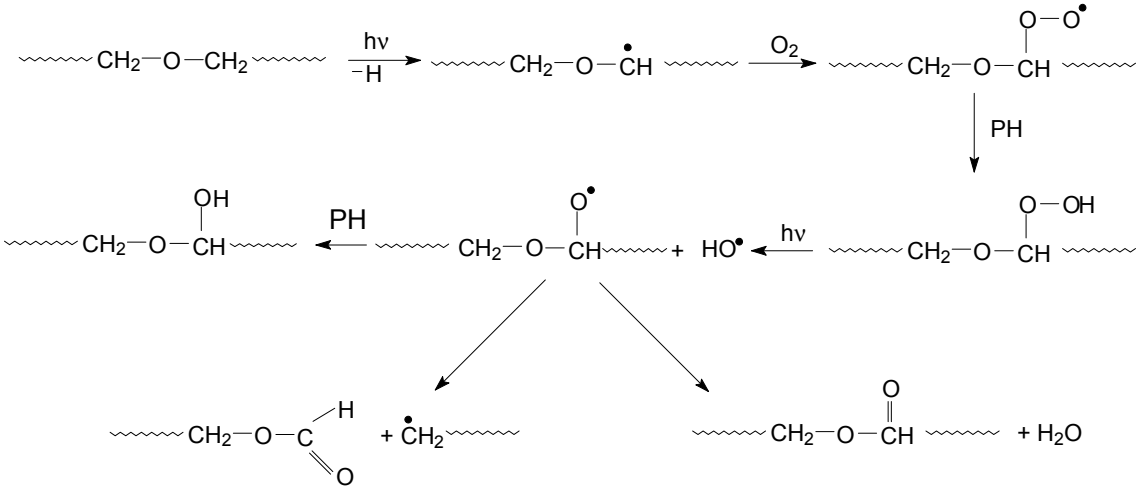



**Figura 26:** Espectros de FTIR do filme do compósito de PEO/SWy-1 5% em função do tempo de irradiação.

Pode-se verificar que novas bandas em aproximadamente 1720 e 3430 $cm^{-1}$ se formaram, resultantes da irradiação UV. O aumento da banda em 1720 $cm^{-1}$ pode ser atribuído à formação de espécies carbonila (C=O) (QIN et.al, 2004; KACZMAREK; PODGÓRSKI, 2007; ARANDA et.al, 2003; KACZMAREK et.al, 2007) e a banda em 3430 $cm^{-1}$ é atribuída a formação dos grupos hidroxilas e hidroperóxidos (OH/OOH) (MORLAT-THERIAS et.al, 2008; NEUMANN; SCHMITT; GOI, 2010; MORLAT-THERIAS et.al, 2005)

Os espectros de FTIR dos filmes com estabilizantes de PEO / SWy-1 5% / 2-HB e PEO / SWy-1 5% / Tn 770 apresentaram as mesmas mudanças durante a irradiação com a formação das bandas em 1720 e 3430 $cm^{-1}$.

O mecanismo geral que mostra a formação dos grupos carbonila e hidroxila/hidroperóxidos durante a fotooxidação do PEO está apresentado no Esquema 5 (KACZMAREK, 2007).




**Esquema 5:** Mecanismo geral de degradação fotooxidativa do poli(óxido de etileno) (PEO). (KACZMAREK et.al, 2007).

### 4.3.1. Degradação fotooxidativa acompanhada por Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC)

Para o polímero puro (PEO), bem como para os compósitos de PEO/SWy-1 com diferentes concentrações de argila SWy-1 (0,5%, 1,0%, 2,5% e 5,0%), as alterações causadas pela irradiação das amostras são caracterizadas por uma alteração na distribuição da massa molar, ou seja, quando o polímero sofre degradação ocorre uma diminuição dos valores da massa molar.

As variações da massa molar ponderal média ($\overline{M_w}$) e do número médio de quebra de cadeia (S) foram acompanhadas por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC). Para isso foram coletadas pequenas amostras dos filmes de PEO e compósitos de PEO/SWy-1 com massa de 0,01 g durante intervalos de irradiação pré-determinados, com início no tempo 0 até 310 horas de irradiação. Os pedaços das amostras coletados foram diluídos em 2 mL de água deionizada e passada em sistema de purificação Easypure® RoDi, filtrados em filtro de celulose regenerada (0,45 µm) e então analisados.

A massa molar ponderal média obtido por SEC para os filmes de PEO e compósitos de PEO/SWy-1 não degradados foram 60.000 e 50.000, respectivamente. Considerando que o $\overline{M_w}$ para o PEO puro foi reduzido para 50%

do seu valor inicial após 3 h de irradiação, a mesma redução só foi alcançada depois de cerca de 70 h para os compósitos de PEO SWy-1 com diferentes concentrações de argila SWy-1 (Figura 27). Após o decaimento acentuado da massa molar do PEO puro, $\overline{M}_w$ sofre pequenas variações até tornar-se quase constante. A queda acentuada no início da degradação está relacionada a reações autocatalíticas, devido a formação de radicais livres durante a fotooxidação (SANTOS, 2008).

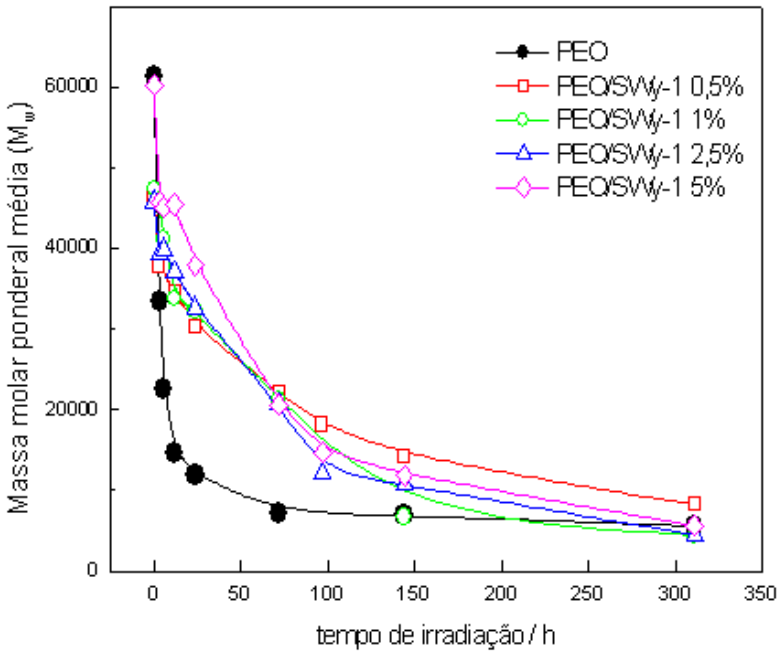



**Figura 27:** Evolução da massa molar ponderal média ($\overline{M}_w$) dos filmes de PEO e compósitos PEO/SWy-1 durante a irradiação.

A polidispersidade ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) das amostras diminui ao longo da irradiação como mostra a Tabela 11. O estreitamento das curvas cromatográficas para as amostras irradiadas indica que o polímero se torna mais uniforme em termos de distribuição de massa, o que significa que o polímero tende a ser menos disperso. Simultaneamente, um novo pico no tempo de retenção aparece nas curvas cromatográficas durante a irradiação (Figura 28), que pode ser atribuído à formação de produtos com menor massa molar. Resultados semelhantes foram obtidos por Morlat et al. para a oxidação de PEO em solução aquosa, onde os polímeros oxidados apresentaram menor polidispersidade que as amostras originais (MORLAT; GARDETTE, 2003).

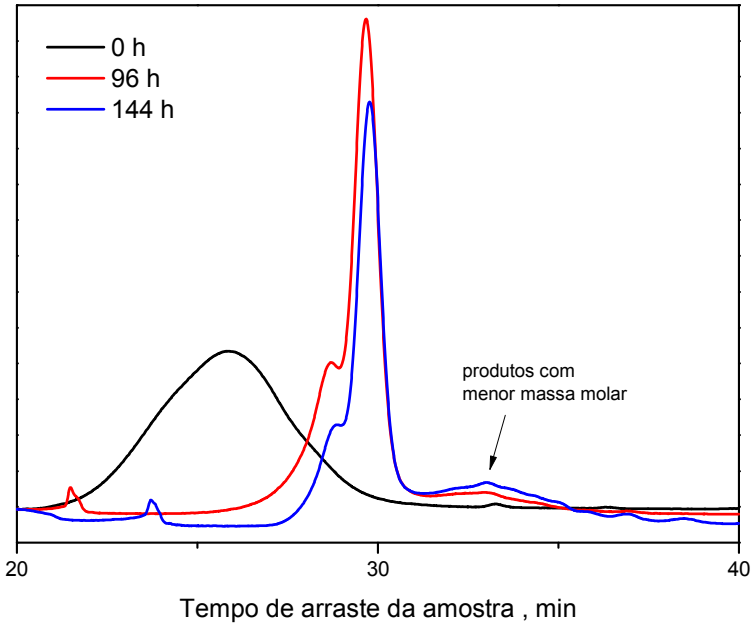



**Figura 28:** Cromatogramas de SEC do PEO puro antes e após a irradiação.

O progresso dos processos de degradação do PEO também pode ser avaliado pelo número médio de cisões de cadeia por molécula (S). Este parâmetro pode ser calculado de acordo com o modelo desenvolvido pela Madras e McCoy, usando (MADRAS; MCCOY, 1997)

$$S = \frac{\overline{M}_n(0)}{\overline{M}_n(t)} - 1 \qquad (5)$$

onde , $\overline{M_n}(0)$ e $\overline{M_n}(t)$ são a massa molar numérica média antes e após um determinado tempo de irradiação, respectivamente.

**Tabela 11:**

Evolução do número médio de quebra de cadeia por molécula (S) e da polidispersidade depois da irradiação

| | *t* (h) | $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ | S |
|---|---|---|---|
| PEO | 0 | 2,7 | 0 |
| | 311 | 1,4 | 4,8 |
| PEO/SWy-1 0,5% | 0 | 2,4 | 0 |
| | 311 | 1,6 | 2,8 |
| PEO/SWy-1 1% | 0 | 2,5 | 0 |
| | 311 | 1,2 | 4,1 |
| PEO/SWy-1 2,5% | 0 | 2,7 | 0 |
| | 311 | 1,1 | 3,4 |
| PEO/SWy-1 5% | 0 | 2,8 | 0 |
| | 311 | 1,2 | 3,7 |

A Figura 29 apresenta o as curvas da variação do número médio de quebra de cadeia por molécula (S) para os filmes de PEO puro e compósitos de PEO/SWy-1 durante todo o processo de degradação dos filmes.

Pode-se observar que o número médio de quebra de cadeia (S) aumenta com o tempo de irradiação, indicando que está ocorrendo a degradação do polímero em todas as amostras. No entanto, o número médio de quebra de cadeia (S) para o PEO puro é mais rápido que para os compósitos de PEO/SWy-1 independente da concentração de argila.

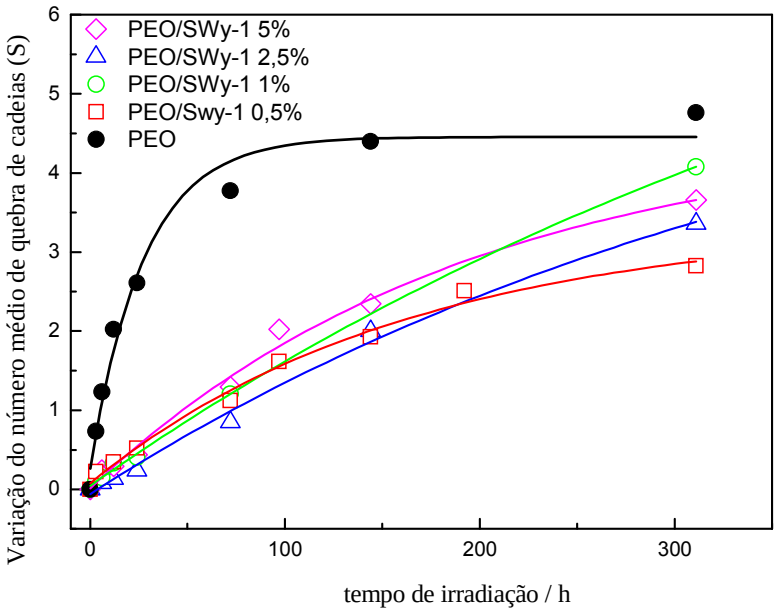



**Figura 29:** Variação do número médio de quebra de cadeia por molécula (S) para os filmes de PEO e compósitos de PEO/SWy-1 durante todo o processo de fotooxidação.

O coeficiente de degradação ($k_d$) foi calculado usando o modelo descrito por Marimuthu e Madras (MARIMUTHU; MADRAS, 2007).

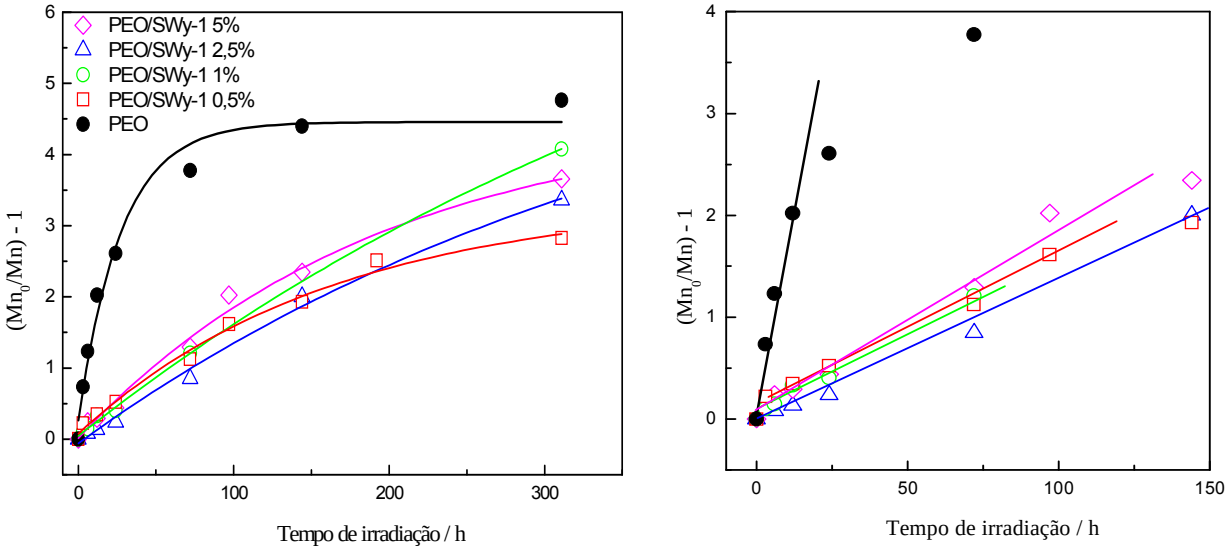
$$\frac{\overline{M}_n(0)}{\overline{M}_n(t)} - 1 = \overline{M}_n(0) k_d t \qquad (6)$$

Essa relação está representada na Figura 30. Pode-se verificar que essa relação mostra um comportamento assintótico, em que o seu máximo é atingido mais rapidamente para o polímero puro do que para os filmes dos compósitos de PEO/SWy-1. Os coeficientes de degradação ($k_d$) para o PEO puro e compósitos de PEO/SWy-1 foram calculados a partir dos primeiros pontos destas curvas (Figura 30B), utilizando os valores de ($\overline{M}_n$) inicial para cada sistema. Os valores de $k_d$ estão apresentados na Tabela 12, em que pode se verificar que o coeficiente de degradação ($k_d$) para o PEO puro é aproximadamente 10 vezes maior que para os compósitos.

**Tabela 12:**

Massa molar numérica média inicial ($\overline{M}_n(0)$) e coeficiente de degradação ($k_d$) para os filmes de PEO puro e compósitos de PEO/SWy-1.

| | $\overline{M}_n(0)$ | $k_d$ ($10^{-7}$ mol $g^{-1}$ $h^{-1}$) |
|---|---|---|
| PEO | 23.200 | 0,700 |
| PEO / SWy-1 0,5% | 21.600 | 0,083 |
| PEO / SWy-1 1% | 19.400 | 0,073 |
| PEO / Swy-1 2,5% | 17.300 | 0,081 |
| PEO / SWy-1 5% | 19.400 | 0,077 |




**(A)** **(B)**

**Figura 30: (A)** Variação do $[\overline{M}_n(0)/\overline{M}_n(t)]$ - 1 vs. tempo de irradiação para degradação do PEO puro e compósitos de PEO/SWy-1; **(B)** detalhes dos tempos iniciais de degradação.

A argila SWy-1 pode ser considerada como estabilizante contra irradiação UV. O modo de estabilização da argila pode ser explicado devido à capacidade da argila não só para espalhar a luz incidente, mas também para absorver parte da luz UV como mostrado na Figura 31 que apresenta o espectro de absorção da argila SWy-1 em 242 nm. Assim, a absorção da argila minimiza a degradação de PEO.

Essa absorção na faixa de 241-243 nm em argilas do tipo montmorilonita é atribuída a uma transição de transferência de carga do $Fe^{3+}$ localizados nas

camadas octaédricas do argilomineral, (KARICKHOFF; BAILEY, 1973). Essawy e colaboradores observaram efeito semelhante para a fotooxidação dos compósitos de PVC/laponita, em que a adiação da laponita melhorou a resistência do polímero aos efeitos da irradiação UV (ESSAWY; EL-WAHAB; EL-GHAFFAR, 2008).

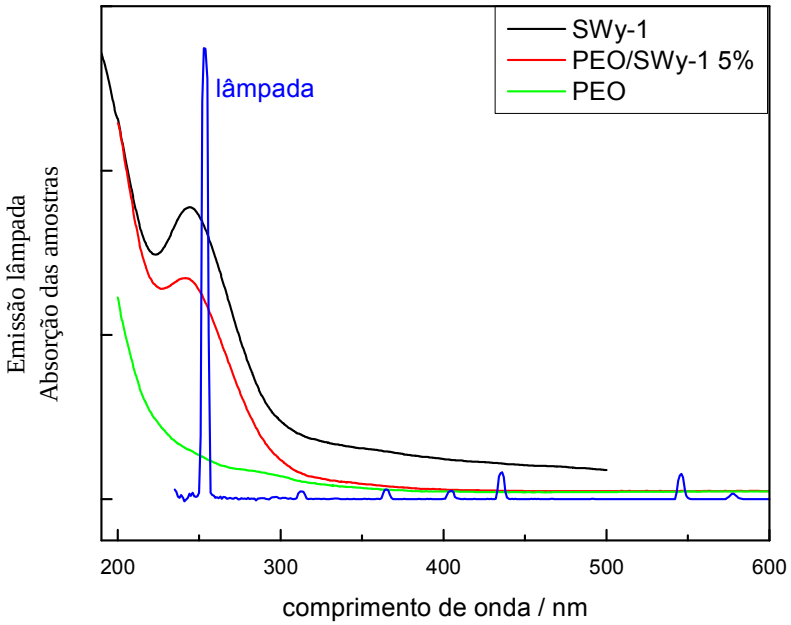



**Figura 31:** Espectro de emissão da irradiação da lâmpada e espectros de absorção dos filmes de PEO, compósito de PEO/SWy-1 5%.

### 4.3.2. Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) dos filmes com estabilzantes

#### 4.3.2.1. Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) dos filmes com 2-hidroxibenzofenona.

A massa molar ponderal média ($\overline{M_w}$) obtida por SEC para os filmes não degradados apresentaram valores de $\overline{M_w}$ de aproximadamente 67.000 para os filmes de PEO, PEO/SWy-1 5% e PEO/SWy-1/2-HB e de 80.000 para os filmes de

PEO/2-HB. A evolução de $\overline{M}_w$ é apresentado na Figura 32. O polímero puro (PEO) e as amostras de PEO/2-HB (0,1 e 0,25%) tiveram sua massa reduzida para 50% do seu valor inicial após 3 h de irradiação, a mesma redução só foi alcançada depois de 6 h para os compósitos de PEO/SWy-1 e PEO/SWy-1/2-HB com diferentes concentrações de estabilizante (Figura 32).

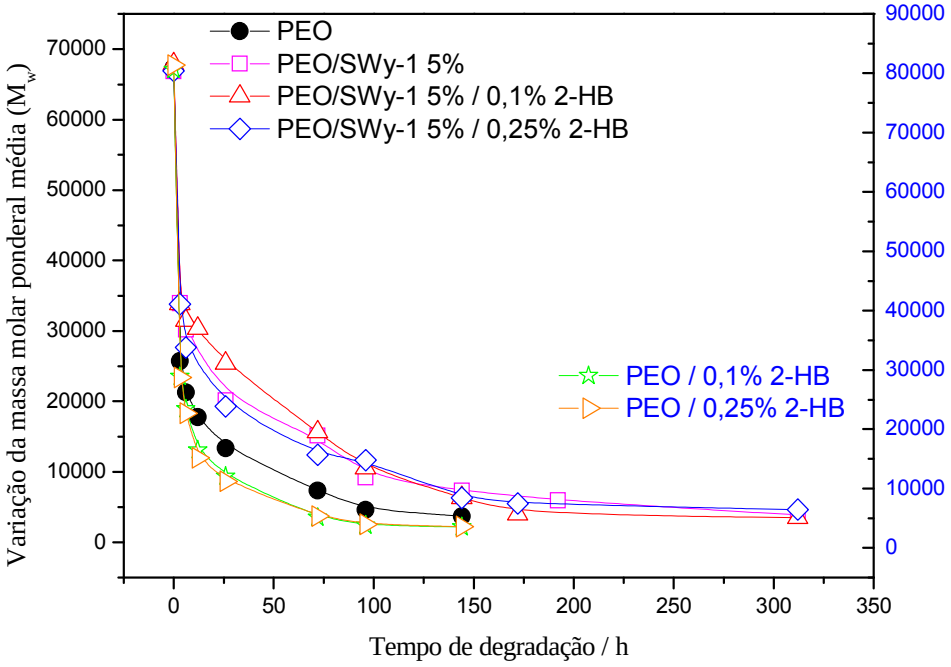



**Figura 32:** Variação da massa molar ponderal média dos filmes de PEO, PEO / 2-HB e compósitos de PEO / SWy-1 5% e PEO / SWy-1/ 2-HB.

A polidispersidade ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) das amostras ao longo da irradiação também diminuiu como observado para os filmes de PEO e compósitos de PEO/SWy-1 preparados em água (Tabela 11), indicando que o polímero se torna mais uniforme em termos de distribuição de massa.

O número médio de cisões de cadeia por molécula (S) foi calculado de acordo com a equação 5. Pode-se observar que o número médio de quebra de cadeia (S) aumenta em função da irradiação, indicando que está ocorrendo a degradação do polímero em todas as amostras. O número médio de quebra de cadeia (S) para as amostras de PEO/2-HB foi maior que para as demais amostras, independente da concentração de 2-hidroxibenzofenona.

**Tabela 13:**

Evolução do número médio de quebra de cadeia por molécula (S) e da polidispersidade depois da irradiação para as amostras com 2-HB

| | *t* (h) | $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ | S |
|---|---|---|---|
| PEO | 0 | 3,4 | 0 |
| | 144 | 1,2 | 5,2 |
| PEO / SWy-1 5% | 0 | 3,4 | 0 |
| | 312 | 1,1 | 4,8 |
| PEO / 0,1% 2-HB | 0 | 3,2 | 0 |
| | 144 | 1,1 | 7,1 |
| PEO / 0,25% 2-HB | 0 | 3,8 | 0 |
| | 144 | 1,2 | 6,0 |
| PEO / SWy-1 5% / 0,1% 2-HB | 0 | 3,4 | 0 |
| | 312 | 1,1 | 5,2 |
| PEO / SWy-1 5% / 0,25% 2-HB | 0 | 3,3 | 0 |
| | 312 | 1,3 | 4,6 |

O coeficiente de degradação ($k_d$) foi calculado usando o modelo descrito por Marimuthu e Madras como citado anteriormente (Equação 6).

A relação [$(\overline{M}_n(0) / \overline{M}_n(t))$ - 1] para os filmes com 2-hidroxibenzofenona está representada na Figura 33A. Os coeficientes de degradação ($k_d$) para o PEO, PEO/SWy-1 5% com 2-hidroxibenzofenona foram calculados a partir dos primeiros pontos destas curvas (Figura 33B), utilizando os valores de $\overline{M}_n$ inicial para cada sistema. Os valores do $k_d$ estão apresentados na Tabela 14.

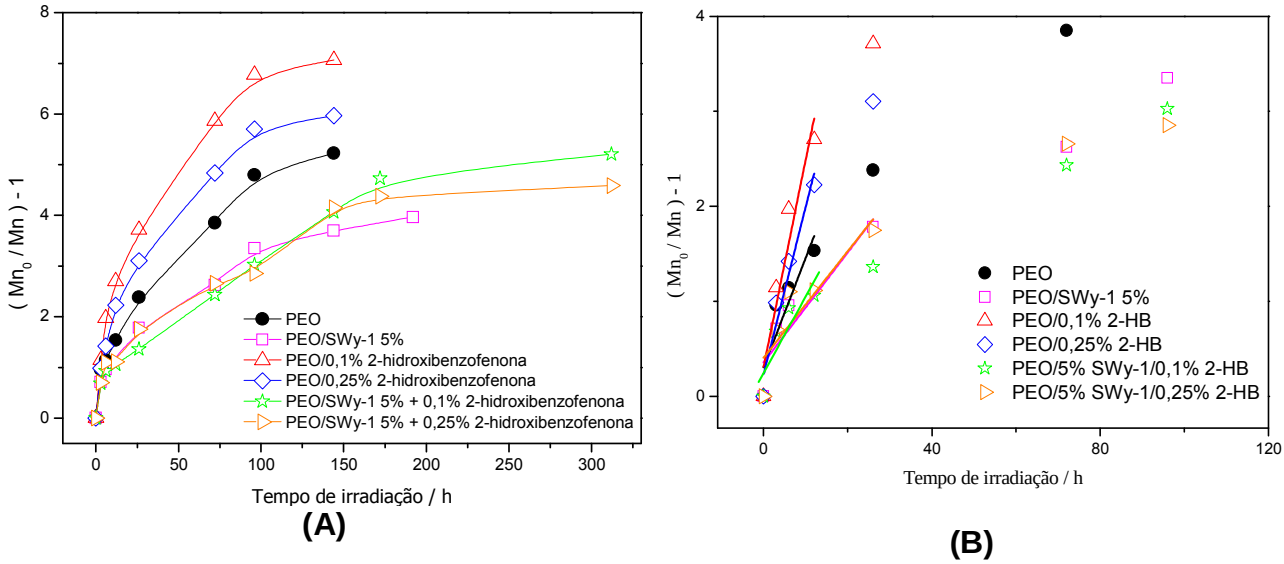



**Figura 33:** **(A)** Variação do $[\overline{M}_n(0)/\overline{M}_n(t)]$ - 1 vs. tempo de irradiação para degradação do PEO, PEO/2-HB, PEO/SWy-1 e PEO/SWy-1/2-HB **(B)** detalhes dos tempos iniciais de degradação.

**Tabela 14:**

Massa molar numérica média inicial ($\overline{M}_n(0)$) e coeficiente de degradação ($k_d$) para os filmes com 2-HB

| | $\overline{M}_n(0)$ | $k_d$ ($10^{-6}$ mol $g^{-1}$ $h^{-1}$) |
|---|---|---|
| PEO | 20108 | 5,5 |
| PEO/0,1% 2-HB | 24870 | 8,9 |
| PEO/0,25% 2-HB | 21175 | 8,5 |
| PEO/SWy-1 5% | 19820 | 3,0 |
| PEO / 5% SWy-1/ 0,1% 2-HB | 19708 | 4,0 |
| PEO / 5% SWy-1/ 0,25% 2-HB | 20251 | 3,0 |

De acordo com os resultados da Tabela 14, pode-se verificar que as amostras de PEO/2-HB apresentaram os maiores valores de $k_d$ de aproximadamente $9\times10^{-6}$ mol $g^{-1}$ $h^{-1}$, seguido pelo PEO com $k_d$ de $5{,}5\times10^{-6}$ mol $g^{-1}$ $h^{-1}$. As amostras de PEO/SWy-1 5%, PEO/5% SWy-1/0,1% 2-HB e PEO/5% SWy-1/0,25% 2-HB apresentaram valores de $k_d$ de 3,0, 4,0 e $3{,}0\times10^{-6}$ mol $g^{-1}$ $h^{-1}$, respectivamente. É possível observar que a estabilização ocorre devido à presença da argila e não da 2-HB.

De acordo com os resultados de SEC, o estabilizante 2-HB não foi eficiente durante o processo fotodegradativo do PEO. De fato, ALLEN e colaboradores descrevem que o conceito de fotoestabilização em polímeros comerciais por absorção UV torna-se inviável do ponto de vista prático. Isso porque altas concentrações de um absorvedor seriam requeridas na superfície do sistema polimérico para uma operação eficiente, desde que as reações de fotooxidação em polímeros ocorrem próximas a superfície (ALLEN; EDGE; CHEN, 1993).

#### 4.3.2.2. Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) dos filmes com Tinuvin 770.

Após a degradação fotooxidativa dos filmes com Tinuvin 770, foi realizado os ensaios de SEC. A massa molar ponderal média ($\overline{M_w}$) obtido por SEC dos filmes não degradados apresentaram valores de 67.000 para os filmes de PEO puro, PEO/SWy-1 5%, já os filmes de PEO/Tn 770 e compósitos de PEO/5% SWy-1/Tn 770 apresentaram em média $\overline{M_w}$ de 80.000. A evolução de $\overline{M_w}$ é apresentada na Figura 34. Todas as amostras tiveram sua massa reduzida para 50% do seu valor inicial após 3 h de irradiação.

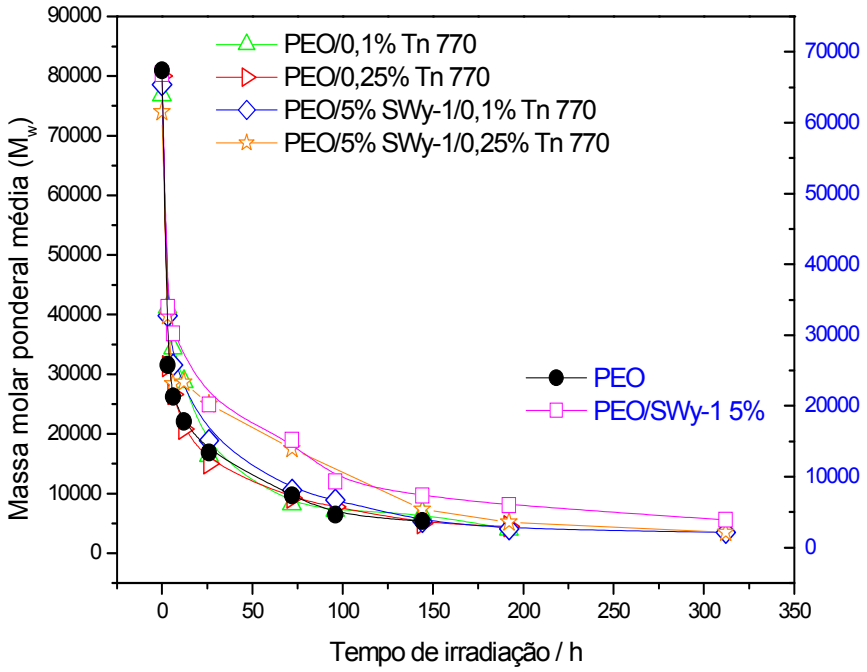



**Figura 34:** Variação da massa molar ponderal média dos filmes de PEO puro, PEO / Tn 770 e compósitos de PEO / SWy-1 5% e PEO / SWy-1 Tn 770.

A polidispersidade ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) das amostras ao longo da irradiação também diminuiu como foi observado para todos os resultados anteriores. As curvas cromatográficas também ficaram mais estreitas para as amostras irradiadas mesmo com a adição do estabilizante Tinuvin 770. Como visto anteriormente, o estreitamento das curvas cromatográficas é um indício de que o polímero se torna mais uniforme em termos de distribuição de massa, com isso o polímero tende a ser menos disperso.

O número médio de cisões de cadeia por molécula (S) foi calculado de acordo com a equação 5 e estão apresentados na Tabela 15.

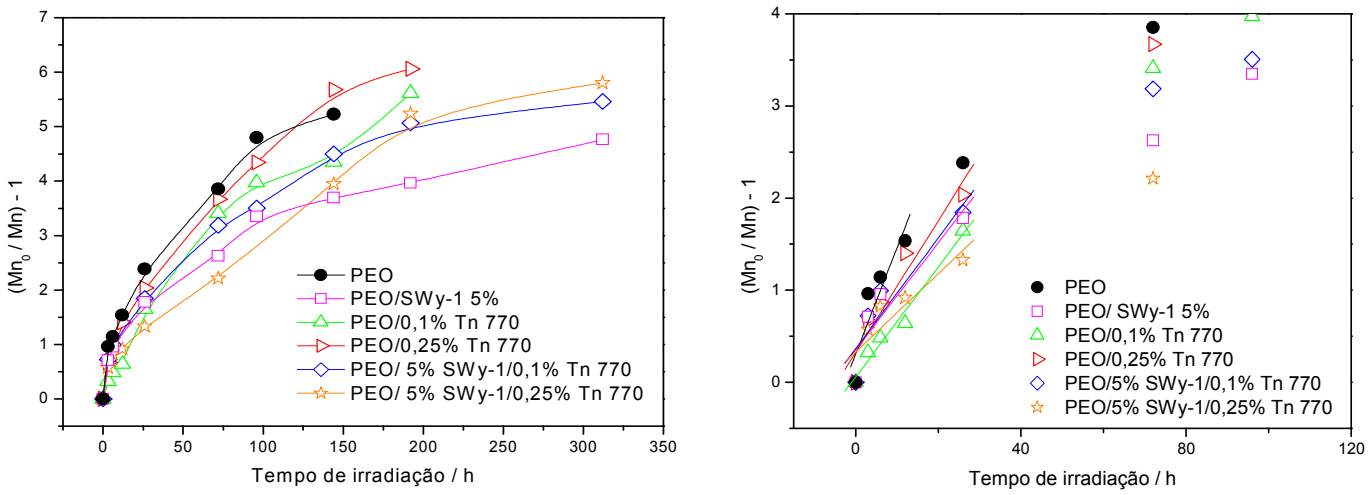
**Tabela 15:**

Evolução do número médio de quebra de cadeia por molécula (S) e da polidispersidade depois da irradiação para as amostras com Tn 770.

| | *t* (h) | $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ | S |
|---|---|---|---|
| PEO | 0 | 3,4 | 0 |
| | 144 | 1,2 | 5,2 |
| PEO / SWy-1 5% | 0 | 3,4 | 0 |
| | 312 | 1,1 | 4,8 |
| PEO / 0,1% Tn 770 | 0 | 3,2 | 0 |
| | 144 | 1,3 | 5,6 |
| PEO / 0,25% Tn 770 | 0 | 3,8 | 0 |
| | 144 | 1,3 | 6,1 |
| PEO / SWy-1 5% / 0,1% Tn 770 | 0 | 3,4 | 0 |
| | 312 | 1,1 | 5,5 |
| PEO / SWy-1 5% / 0,25% Tn 770 | 0 | 3,3 | 0 |
| | 312 | 1,1 | 5,8 |

Pode-se observar que o número médio de quebra de cadeia (S) aumenta em função da irradiação, indicando que está ocorrendo a degradação do polímero em todas as amostras. O filme do compósito de PEO/SWy-1 apresentou o menor S comparado com as outras amostras.

O coeficiente de degradação ($k_d$) foi calculado de acordo com a Equação 6 .A relação $[\overline{M_n}(0)/\overline{M_n}(t)]$ - 1 para os filmes com Tinuvin 770 está representada na Figura 35A. Os coeficientes de degradação ($k_d$) para as amostras com Tinuvin 770 foram calculados a partir dos primeiros pontos destas curvas (Figura 35B), utilizando os valores de $\overline{M}_n$ inicial para cada sistema. Os valores do $k_d$ estão apresentados na Tabela 16.




**(A)** **(B)**

**Figura 35:** (A) Variação do $[\overline{M_n}(0)/\overline{M_n}(t)]$ - 1 vs. tempo de irradiação para degradação do PEO, PEO/Tn 770, PEO/SWy-1 e PEO/SWy-1/Tn 770 (B) detalhes dos tempos iniciais de degradação.

**Tabela 16:**

Massa molar numérica média inicial ($\overline{M_n}(0)$) e coeficiente de degradação ($k_d$) para os filmes com Tinuvin 770

| | $\overline{M_n}(0)$ | $k_d$ ($10^{-6}$ mol $g^{-1}$ $h^{-1}$) |
|---|---|---|
| PEO | 20108 | 5,5 |
| PEO/0,1% Tn 770 | 21065 | 2,9 |
| PEO/0,25% Tn 770 | 23250 | 3,0 |
| PEO/SWy-1 5% | 19820 | 3,0 |
| PEO / 5% SWy-1/ 0,1% Tn 770 | 21062 | 2,9 |
| PEO / 5% SWy-1/ 0,25% Tn 770 | 22149 | 1,9 |

Pode-se verificar que o compósito de PEO/SWy-1 apresentou mesma taxa de degradação que as amostras de PEO/Tinuvin 770 ($k_d$ = 3,0×$10^{-6}$ mol $g^{-1}$ $h^{-1}$), isso indica que somente com uma pequena adição do Tinuvin já é possível observar os efeitos da ação do estabilizante durante o processo de fotooxidação. A amostras PEO/5% SWy-1/0,25% Tinuvin 770 apresentou menor coeficiente de degradação ($k_d$ = 1,9x$10^{-6}$ mol. $g^{-1}$ $h^{-1}$) comparado ao PEO puro.

De maneira geral, os estudos de degradação fotooxidativa mostraram que a adição em pequenas proporções do estabilizante Tinuvin 770 proporcionou a mesma estabilidade que a argila SWy-1 à matriz polimérica de PEO. Além disso, o Tinuvin 770 é considerado um dos mais eficientes estabilizantes do tipo HALS devido à rápida conversão de amina em radicais nitroxilas (SHI; QU; RANBY, 1994). A adição do Tinuvin 770 juntamente com a argila SWy-1 ao sistema PEO / 5% SWy-1 / 0,25% proporcionou maior estabilidade aos processos de fotooxidação. Essa melhora pode ser atribuída a ação do Tinuvin 770 juntamente com a estabilização proporcionada pela argila SWy-1.

# CONCLUSÕES

Compósitos de PEO/SWy-1 foram preparados através do método de intercalação em solução. Os filmes obtidos foram caracterizados por DRX e MEV. Os resultados de DRX mostraram que o PEO pode ser intercalado entre as lamelas de SWy-1 *via* intercalaçõo em solução. As imagens de MEV mostraram a presença de agregrados de argila nos compósitos preparados.

A influência da argila na estabilidade térmica e nos processos de fusão e cristalização do polímero, foi estudada por TG e DSC. As curvas TG para os compósitos de PEO/SWy-1 mostraram que a temperatura inicial de degradação térmica ($T_i$) diminui com o aumento da concentração de argila SWy-1. O grau de cristalinidade ($X_c$) do PEO diminuiu com o aumento da concentração de argila. Com base nos resultados obtidos dos estudos de TG e DSC sugere-se que a argila na presença do oxigênio pode favorecer a degradação da matriz polimérica dimuindo a estabilidade térmica, além de dificultar o processo de cristalização do polímero que se encontra entre as lamelas da argila SWy-1.

A fotooxidação dos filmes de PEO e compósitos de PEO/SWy-1 foi acompanhada por SEC. As análises de SEC permitiram acompanhar a variação de $\overline{M_w}$ e $\overline{M_n}$ ao longo do processo de fotooxidação. A presença de SWy-1 no PEO minimizou a taxa de oxidação do polímero e diminuiu o processo de cisão da cadeia principal. A fotooxidação do PEO puro foi aproximadamente 10 vezes mais rápida em comparação aos compósitos de PEO/SWy-1. A argila SWy-1 pode ser considerado como um estabilizante contra fotodegradação UV. O modo de estabilização da argila pode ser explicado pela capacidade da argila SWy-1 não só espalhar a luz incidente, mas também de absorver a luz UV, minimizando assim a taxa de degradação dos compósitos.

A fotooxidação dos filmes de PEO e compósito de PEO/ 5% SWy-1 com 2-HB e Tn 770 também foi acompanhada por SEC. O PEO puro degradou mais rápido em comparação com as amostras com estabilizante Tn 770. O estabilizante Tinuvin 770 proporcionou a mesma estabilidade que a argila montmorilonita SWy-1 para a matriz polimérica de PEO. O sistema de PEO/SWy-1 5% com 0,25% de Tn 770 apresentou o menor coeficiente de degradação ($k_d$ = 1,9×10$^{-6}$ mol g$^{-1}$ h$^{-1}$). Nesse último caso, a

argila também contribui juntamente com o Tn 770 na estabilização da matriz de PEO minimizando assim os efeitos da degradação fotooxidativa.

# REFERÊNCIAS


ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering R**, Amsterdam, v.28, n.1/2, p.1-63, June.

ALLEN, N.S. (1981). Photostabilising action of hindered piperidine compounds in polypropylene. **Polymer Photochemistry**, Amsterdam, v.1, n,4 ,p.243-259, Oct.

ALLEN,N.S.; PADRON, A.C.; APPLEYARD, J.H. (1984). Photo-stabilising action of metal chelate stabilisers in polypropylene: part VII-additive interactions. **Polymer Degradation and Stability**, Amsterdam, v.6, n.3, p.149-176.

ALLEN, N.S.; EDGE, M.; CHEN, W. (1993). Thermal and photooxidative behaviour of 2-hydroxibenzophenone stabilisers in polyolefin films: effect of 4-butoxy-4-amino-tetramethylpiperidine substitution. **Polymer Degradation and Stability**, Amsterdam, v.32, n.3, p.293-306.

ARANDA, P.; RUIZ-HITZKY, E. (1992). Poly(ethylene oxide) - silicate intercalation materials. **Chemistry of Materials**, Washington, v.4, n.6, p.1395-1403, Nov.

ARANDA, P. et al. (2003). Electrical characterization of poly(ethylene oxide)-clay nanocomposites prepared by microwave irradiation. **Journal of Polymer Science, part B**: polymer physics, New York, v.41, n.24, p.3249-3263, Dec.

BAMFORD, C.H.; TIPPER, C.F.H. (1975). **Degradation of polymers**. New York: Elsevier Scientific. v.14.

BOTTINO, F.A. et al. (2009).Inf uence of montmorillonite nano-dispersion on polystyrene photo-oxidation. **Polymer Degradation and Stability**, Amsterdam, v.94, n.3, p.369-374, Mar.

BOURBIGOT, S. et al. (2003). Investigation of nanodispersion in polystyrene-montmorillonite nanocomposites by solid state NMR. **Journal of Polymer Science, part B**: polymer physics, New York, v.41, n.24, p.3188-3213, Dec.

BURGAZ, E. (2011). Poly(ethylene oxide)/Clay/Silica nanocomposites: morphology and thermomechanical properties. **Polymer**, Amsterdam, v.52, n.22, p. 5118-5126, Oct.

CALLISTER JR., W.D. (2002). **Ciência e engenharia de materiais**: uma introdução. Tradução de Sérgio Murilo Stamile Soares. 5.ed.rev. Rio de Janeiro: LTC.

CANEVAROLO JR., S.V. (2003). **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber.

CAVALHEIRO, C.C.S. (1995). **Estudo das interações entre corantes catiônicos e partículas de argila em suspensão**. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1995.

COELHO, C.P.D. (2008). **Obtenção e caracterização de nanocompósitos de poliestireno e argilas esmectíticas**. Tese (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

DE PAOLI, M.A. (2008). **Degradação e estabilização de polímeros**. São Paulo: Artliber.

ESSAWY, H.A.; EL-WAHAB, N.A.A.; EL-GHAFFAR, M.A.A. (2008). PVC-laponite nanocomposites: ennhanced reistance to uv radiation. **Polymer Degradation and Stability**, Amsterdam, v.93, n.8, p.1472-1478, Apr.

FRAISSE, F. et al. (2006). In Situ kinetics study of the accelerated aging of poly(ethylene oxide) using photoDSC. **Journal of Physical Chemistry - B**, Washington, v.110, n.30, p.14678-14684, Aug.

GEIL, F.H. (1963). **Polymer single cristals**. New York: John Wiley. v.5, cap.IV, p.223-304.

GESSNER, F.; SCHMITT, C.C.; NEUMANN, M.G. (1994). Time-dependent spectrophotometric study of the interaction of basic dyes with clays. I. Methylene blue and neutral red on montmorillonite and hectorite. **Langmuir**, Washington, v.10, n.10, p. 3749-3753, Oct.

GIJSMAN, P.; HENNEKENS, J.; TUMMERS, D. (1993). The Mechanism of action of hindered amine light stabilizers. **Polymer Degradation and Stability**, Amsterdam, v.39, n.2, p.225-233.

GILMAN, J.W. (1999). Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v.15, n.1/2, p.31-49, Sept.

GOMES, C.F. (1986). **Argilas** - o que são e para que servem. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.

HIKOSAKA, M.Y. et al. (2006). Montmorillonite (MMT) effect on the structure of poly(oxyethylene) (PEO)-MMT nanocomposites and silica-PEO-MMT hybrid materials. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v.352, n.32/35, p.3705-3710, Sept.

IONASHIRO, M. (2004). **Giolito**: fundamentos da termogravimetria - análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial. Araraquara: GIZ.

KACZMAREK, H.; PODGÓRSKI, A. (2007). The Effect of UV-irradiation on poly(vinyl alcohol) composites with montmorillonite. **Journal Photochemistry and Photobiology A**: chemistry, Amsterdam, v.191, n.2/3, p.209-215, Sept.

KACZMAREK, H. et al. (2007). Photodegradation studies of novel biodegradable blends based on poly(ethylene oxide) and pectin. **Polymer Degradation and Stability**, Amsterdam, v.92, n.11, p.2058-2069, Nov.

KANDILIOTI, G. et al. (2006). Photooxidative degradation and conformational changes in syndiotactic polypropylene/clay nanocomposites. **Applied Spectroscopy**, Washington, v.60, n.11, p.1285-1292, Nov.

KARICKHOFF, S.W.; BAILEY, G.W. (1973). Optical absorption spectra of clay Minerals. **Clays and Clay Minerals**,v.21, n.1, p.59-70.

LEI, S.G.; HOA, S.V.; TON-THAT, M.T. (2006). Effect of clay types on the processing and properties of polypropylene nanocomposites. **Composites Science and Technology**, Amsterdam, v.66, n.10, p.1274–1279, Aug.

LEVY, N.F.; PARDINI, L.C. (2006). **Compósitos estruturais**: ciência e tecnologia. São Paulo: Edgard Blücher.

LUCAS, E.F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E. (2001). **Caracterização de polímeros**: determinação de peso molecular e análise térmica. Rio de Janeiro: e-Papers.

MADALENO, L.; SCHJØDT-THOMSEN, J.; PINTO, J.C. (2010). Morphology, thermal and mechanical properties of PVC/MMT nanocomposites prepared by solution blending and solution blending + melt compounding. **Composites Science and Technology**, Amsterdam, v.70, n.5, p.804–814, May.

MADRAS, G.; MCCOY, B.J. (1997). Oxidative degradation kinetics of polystyrene in solution. **Chemical Engineering Science**, v.52, n.16, p.2707-2713, Aug.

MANIAS, E. et al. (2001). Polypropylene/montmorillonite nanocomposites. Review of the synthetic routes and materials properties. **Chemistry of Materials**, Washington, v.13, n.10, p.3516-3523, Oct.

MANO, E.B.; MENDES, L.C. (1999). **Introdução a polímeros**. 2 ed.ver. e ampl. São Paulo: Blücher.

MARENTETTE, J.M.; BROWN,G.R. (1998). The (001)-(120) crystal growth face transformation in poly(ethylene oxide) spherulites. **Polymer**, Amsterdam, v.39, n.6/7, p.1405-1414.

MARIMUTHU, A; MADRAS, G. (2007). Effect of alkyl-group substituents on the degradation of poly(alkyl methacrylates) in supercritical fluids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v.46, n.1, p.15-21, Jan.

MORLAT, S.; GARDETTE, J.L. (2003). Phototransformation of water-soluble polymers. Part II: photooxidation of poly(ethylene oxide) in aqueous solution. **Polymer**, Amsterdam, v.44, n.26, p.7891-7897, Dec.

MORLAT-THERIAS, S. et al. (2005). Photooxidation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. 2. interactions with antioxidants. **Chemistry of Materials**, Washington, v.17, n.5, p.1072-1078, Mar.

MORLAT-THERIAS, S. et al. (2008). Photochemical stabilization of linear low-density polyethylene/clay nanocomposites: towards durable nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, Amsterdam, v.93, n.10, p.1776-1780, Oct.

MOURA, J.C.V.P.; OLIVEIRA-CAMPOS, A.M.F.; GRIFFITHS, J. (1997). The Effect of additives on the photostability of dyed polymers. **Dyes and Pigments**, Amsterdam, v.33, n.3, p.173-196, Mar.

NESE, A. et al. (2006). Clay-PMMA nanocomposites by photoinitiated radical polymerization using intercalated phenacyl pyridinium salt initiators. **Macromolecular Chemistry and Physics**, Hoboken, v.207, n.9, p.820-826, May.

NEUMANN, M.G.; SCHMITT, C.C.; GOI, B.E.J. (2010). Thioxanthone sensitized photodegradation of poly(alkyl methacrylate) films. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v.115, n.3, p.1283-1288, Feb.

NEUMANN, M.G. et al. (2000). Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. **Química Nova**, São Paulo, v.23,n.6, p.818-824, dez.

NEUMANN, M.G. et al. (2005). Molar extinction coefficients and the photon absorption efficiency of dental photoinitiators and light curing units. **Journal of Dentistry**, Amsterdam, v.33, n.6, p.525-532, July.

OLEWNIK, E.; GARMAN, K.; CZERWIŃSKI, W. (2010). Thermal properties of new composites based on nanoclay, polyethylene and polypropylene. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Netherland, v.101, n.1, p.323-129.

OLIVEIRA, C.F.P. et al. (2008). Photooxidative behavior of polystyrene–montmorillonite nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, New York, v.48, n.8, p.1511-1517, Aug.

PANDEY, J.K. et al. (2005). An Overview on the degradability of polymer nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, Amsterdam, v.88, n.2, p.234-250, May.

PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C.D. (2008). A Review on polymer–layered silicate nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, Amsterdam, v.33, n.12, p.1119-1198, Dec.

PIELICHOWISK, K.; FLEJTUCH, K. (2005). Non-oxidative thermal degradation of poly(ethylene oxide): kinetic and thermoanalytical study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v.73, n.1, p.131-138, Mar.

QIN, H. et al. (2003). Photo-oxidative degradation of polyethylene/montmorillonite nanocomposite. **Polymer Degradation and Stability**, Amsterdam, v.81, n.3, p.497-500.

QIN, H. et al. (2004). The Influence of interlayer cations on the photo-oxidative degradation of polyethylene/montmorillonite composites. **Journal of Polymer Science, part B**: polymer physics, New York, v.42, n.16, p.3006-3012, Aug.

QIN, H. et al. (2005). Photo-oxidative degradation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. **Polymer**, Amsterdam, v.46, n.9, p.3149-3156, Apr.

RABELLO, M.S. (2000). **Aditivação de polímeros**. São Paulo: Artliber.

RAMOS FILHO, F.G. et al. (2005). Thermal stability of nanocomposites based on polypropylene and bentonite. **Polymer Degradation and Stability**, Amsterdam, v.89, n.3, p.383-392, Sept.

RANBY, B.; RABEK, J.F. (1975). **Photodegradation, photo-oxidation and photostabilization of polymers**: principles and applications. London: Wiley.

RATNA, D; ABRAHAM, T.N; KOCSIS-KARGER, J. (2008). Studies on polyethylene oxide and phenolic resin blends. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v.108, n.4, p.2156-2162, May.

RATNA, D. et al. (2006). Poly(ethylene oxide)/clay nanocomposite: thermomechanical properties and morphology. **Polymer**, Amsterdam, v.47, n.11, p.4068-4074, May.

RAY, S.S; OKAMOTO, M. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, Amsterdam, v.28, n.11, p.1539–1641, Nov.

RAY, S.S. et al. (2003). New polylactide/layered silicate nanocomposites. 5. Designing of materials with desired properties. **Polymer**, Amsterdam, v.44, n.21, p.6633-6646, Oct.

RUIZ-HITZKY, E.; MEERBEEK, A.V. (2006). Clay mineral– and organoclay–polymer nanocomposite. In: BERGAYA, F.; THENG, B.K.G.; LAGALY, G. **Handbook of clay science**. Amsterdam: Elsevier. Cap.10.3, p.583-621. (Developments in Clay Science, 1).

SANTOS, L.C. (2008). **Fotodegradação de polímeros solúveis em água e moléculas modelo via processos oxidativos avançados**. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

SANTOS, P.S. (1989). **Ciência e tecnologia de argilas**. 2.ed. São Paulo: Edgard Blücher. v.1.

SHI, W.; QU, B.; RANBY, B. (1994). Photostabilization of photocrosslinked unsaturated polyesters. **Polymer Degradation and Stability**, Amsterdam, v.44, n.2, p.185-191.

SILVA, R. (2008). **Estudo termoanalítico de ester de sorbitan etoxilado**. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. (2002). **Princípios de análise instrumental**. Traduação de Ignez Caracelli et al. 5.ed.rev. Porto Alegre: Bookman.

STRAWHECKER, K.E.; MANIAS, E. (2003). Crystallization behavior of poly(ethylene oxide) in the presence of Na+ montmorillonite fillers. **Chemistry of Materials**, Washington, v.15, n.4, p.844-849, Feb.

TIDJANI, A.; WILKIE, C.A. (2001). Photo-oxidation of polymeric-inorganic nanocomposites: chemical, thermal stability and fire retardancy investigations. **Polymer Degradation and Stability**, Amsterdam, v.74, n.1, p.33-25.

VINK, P.; WISSE, J.D.M. (1982). The Photo - oxidation of polyolefins containing a hindered piperidine compound. **Polymer Degradation and Stability**, Amsterdam, v.4, n,1, p.51-57.

VOLEL, M. et al. (2005). Threading polymer into nanotubes: evidence of poly(ethylene oxide) inclusion in titanium oxide. **Chemistry of Materials**, Washington, v.17, n.8, p.2028-2033, Apr.

VRANDECIĆ, N.S. et al. (2010). Kinetic analysis of thermal degradation of poly(ethylene glycol) and poly(ethylene oxide) of different molecular weight. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v.498, n.1/2, p.71-78, Jan.

WENDLANDT, W.W. (1986). **Thermal Analysis**. 3$^{th}$ed. New York: John Wiley. v.19.

WU, J.; LERNER, M.M. (1993). Structural, thermal, and electrical characterization of layered nanocomposites derived from Na-montmorillonite and polyethers. **Chemistry of Materials**, Washington, v.5, n.6, p.835-838, June.

YANG,Y.Y. et al. (1983). Photostabilising effect of bis(hindered piperidine) compunds: part I – in photo-oxidative degradation of cis - 1,4- poly(butadiene). **Polymer Photochemistry**, Amsterdam, v.3, n.1, p.47-64, Jan.

ZUCOLOTTO, V. et al. (2002). Influência de negro de fumo modificado com polianilina na estrutura de compósitos com poli(fluoreto de vinilideno). **Polímeros**: ciência e tecnologia, São Carlos, v.12, n.3, p.213-219.