UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

FÁTIMA CRISTINA TORRES DE SOUZA

Síntese de látices híbridos de poliestireno e argila montmorilonita pelo mecanismo de
polimerização via radical livre em emulsão e miniemulsão

Lorena - SP

2011

FÁTIMA CRISTINA TORRES DE SOUZA

Síntese de látices híbridos de poliestireno e argila montmorilonita pelo
mecanismo de polimerização via radical livre em emulsão e miniemulsão

Tese apresentada à Escola de Engenharia de
Lorena da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Doutor em Ciências na
área de Materiais e Meio Ambiente

Orientador: Prof. Dr. Hugo R. Z. Sandim

Edição reimpressa e corrigida

Lorena - SP

Maio, 2011

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

Catálogo na Publicação
Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Souza, Fátima Cristina Torres de

Síntese de látices híbridos de poliestireno e argila montmorilonita
pelo mecanismo de polimerização via radical livre em emulsão e
mini-emulsão / Fátima Cristina Torres de Souza.—ed. reimpr., corr.—
2011.

200p: il.

Tese (Doutor em Ciências – Programa de Pós Graduação em
Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Materiais e Meio
Ambiente) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São
Paulo, 2011.

Orientador: Hugo Ricardo Zschommler Sandim

1. Látex híbrido 2. Nanocompósito polímero/argila 3. Polimerização
em emulsão e mini-emulsão 4. Polimerização via radical livre I. Título.

CDU 678.7

Dedico este trabalho de tese a meus filhos,
para que eles sempre tenham em mente,
que quando se tem força de vontade
não há obstáculo capaz de impedir que um objetivo seja atingido!

AGRADECIMENTOS

À Deus por me dar vida para lutar e tornar meu sonho realidade.

À minha mãe Clara Torres, meu marido Gilmar Souza, meus filhos Paula e Luis, meu querido afilhado A. C. G. Junior, meus irmãos João Torres, Ana Zangrandi e Paulo Torres pelo apoio incondicional sem o qual eu não teria atingido meu objetivo.

Ao Prof. Dr. Amilton Martins dos Santos meus agradecimentos pelo convite e participação no Projeto CNPq que gerou este trabalho de tese.

À Prof. Dra. Maria Lúcia C. P. da Silva pelo apoio, por modificar as argilas e fazer as análises de TG.

Ao Prof. Dr. Hugo Ricardo Zschommler Sandim pela confiança e apoio.

Ao Prof. Dr. Carlos Y. Shigue pela confiança, amizade, orientação e ajuda fundamental para viabilizar este trabalho.

Ao Prof. Dr. Miguel Justino Ribeiro Barboza por todos os ensinamentos e pela amizade.

Ao Prof. Dr. Alex M. van Herk pela confiança, apoio e suporte.

Ao Prof. Dr. Brian S. Hawckett pelo carinho e acesso aos laboratórios e equipamentos do Key Centre for Polymer and Colloids (KCPC) na Universidade de Sidney.

A Dr. Syed Imran Ali pelo apoio e amizade.

Aos Drs. Binh T. Pham, Duc Nguyen, Ulrich Hall pela amizade, sugestões e análises realizada.

Aos amigos Janine Hall, John Moraes, Eh Hau Pan e Wi Sriprom pela amizade, sugestões e discussões.

À Prof^a. Dra. Heizir Ferreira de Castro pelo apoio recebido.

Ao Prof. Dr. Pedro Carlos de Oliveira pelas análises de DMTA e pela amizade.

A Prof^a. Dr^a. Jayne C. S. Barbosa pelo apoio e incentivo.

Ao Prof. Dr. Domingos S. Giordani pelo apoio e amizade.

Ao Prof. Dr. Durval Rodrigues Junior pela amizade e análises de MEV.

Ao Prof. Dr. Paulo Atsushi Suzuki pela amizade, e análises de raios X.

Ao Prof. Dr. Michael F. Cunningham pelo incentivo, apoio e amizade.

Ao Prof. Dr. Stefan Bom pelo apoio recebido.

Ao M. Sc. Bento Ferreira pela amizade e análises realizadas.

À M. Sc. Gizelda Maria Alves pela amizade e apoio.

Ao Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho pelo apoio e amizade.

À M. Sc. Liana Alves Rodrigues pela ajuda na preparação das argilas, pelas inúmeras discussões, e pela amizade.

Aos alunos Rafael Toshihiko Teraoka, Loriane A. Sousa e Rafael C. P. da Silva pela amizade e ajuda na preparação da argila.

À M. Sc. Mariane Martim Sobrosa Passos de Abreu pela ajuda e amizade.

Ao Dr. Marcelo do Amaral e a Prof^a. Dra. Nicole Raymonde Demarquette pela parceria no projeto CNPq.

Ao Sr. João B. Sella, diretor da EATON e ao Sr. Carlos R. F. Andrade pelo apoio e viabilização da produção de corpos de prova para as análises de DMA.

Ao Sr. Claudinei Picuti da Rhodia de Paulínia pelo envio das amostras dos surfatantes.

À amiga Rosângela de Abreu Pestana por todo apoio e amizade.

Aos amigos: Márcia A. Oliveira e Tereza H. G. L. Fonseca, Mary Yokosawa, Pâmela Campos, Daniella R. Mulinari, Paulo H. F. Pereira, Ariela V. de Paula, Jaime Cazotti, Simone F. Medeiros, Ester P. dos Santos, Gustavo Fernandes, Fábio H. Franco, Vanessa, Isabelle Zavec, Marli T. Sordi, Ana Maria C. Pereira, Eduardo Baltazar, Sávio C. Pereira, Alessandro e Regina Guimarães, Adriano M. de Oliveira e Adriana Garcia, Mauricio P. de Oliveira e Lilia M. Guerrini, Sérgio e Patrícia Montoro, Breno L. M. Mendes, Eduardo B. Lavinas, Neide Giuliane, Flávia Oliveira e Raul Moraes por todos os ensinamentos.

Aos amigos especiais Marlene Mitiko Ueda Shigue, Fernanda Keiko Shigue, Daniela Akemi Shigue, Erich Kazuo Shigue e Mariana Midori Ueda Shigue pelo carinho, incentivo e apoio tão preciosos.

Aos meus anjos da guarda: Doutores Lucia e Edson Ricomi, Dr. Oziris R. S. Barrozo Junior, Dra. Ilda Kalitzki, Dr. Geraldo Medeiros, Dr. Humberto Cavaliere, Dr. João C. Vasconcelos, Dra. Andreia A. K. Mussi.

À Tavânia M. S. Ferreira, Regina C. E. F. Horta, Joel Riberio da Cunha, Lilia M. Silva, Ludmila A. V. N. Osuna e a todos os funcionários da EEL-USP meus sinceros agradecimentos.

À Eindhoven University of Technology pelo apoio financeiro recebido para viabilizar o estágio no *Key Centre for Polymer and Colloids* (KCPC) na Universidade de Sidney.

À CAPES e ao CNPq pela bolsa de doutorado.

“O homem é do tamanho do seu sonho”

Fernando Pessoa

RESUMO

SOUZA, F. C. T. Síntese de látices híbridos de poliestireno e argila montmorilonita pelos mecanismos de polimerização via radical livre em emulsão e miniemulsão. 2010. 200 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.

Materiais nanocompósitos polímero-argila apresentam significativas melhorias em propriedades: mecânica, térmica, óptica e de barreira a líquidos e gases devido à elevada razão de aspecto das lamelas da argila dispersas na matriz polimérica. Estes materiais têm um grande potencial de aplicação quando comparados aos materiais poliméricos convencionais devido à dispersão da argila em escala nanométrica. Neste trabalho látices híbridos de poliestireno e argila montmorilonita foram preparados através das técnicas de polimerização “in-situ” em emulsão e miniemulsão com o objetivo de esfoliar e encapsular as lamelas da argila. Foram empregadas duas rotas distintas: na primeira, as sínteses foram realizadas através da técnica de polimerização radicalar livre convencional, via emulsão e miniemulsão. Nesta rota empregou-se a argila organofílica Cloisite 20A, que é uma montmorilonita modificada com um surfatante catiônico, o cloreto de di (alquil de sebo hidrogenado) dimetil amônio. Esta argila foi utilizada como modelo devido a sua ampla utilização na obtenção de nanocompósitos. Na segunda rota, um surfatante aniônico reativo, o sulfato de alil-oxi-polietoxi de amônio foi usado para modificar a argila montmorilonita natural sódica, proveniente do Estado da Paraíba, através da técnica de polimerização em emulsão. Foram realizadas as seguintes caracterizações dos látices e argilas: gravimetria para determinar a conversão; espalhamento de luz para determinar o diâmetro e número de partículas; isotermas de adsorção para determinar a adsorção do surfatante aniônico sobre a argila natural sódica; termogravimetria (TGA) para determinar a perda de massa e a estabilidade térmica dos látices de PS e da argila; análise termomecânica dinâmica (DMTA) para determinar as propriedades mecânicas dos látices e da matriz polimérica; e difração de raios X e microscopias eletrônicas para determinar a microestrutura dos látices e das argilas.

Os resultados obtidos tanto para a polimerização em emulsão como em miniemulsão empregando reagentes idênticos (argila modificada com surfatante catiônico) mostraram alta conversão, aumento na velocidade de polimerização com aumento da concentração de surfatante e de argila, aumento na temperatura de pico na velocidade máxima de decomposição (TGA), aumento no módulo de armazenamento no patamar vítreo e no patamar borrachoso (DMTA) com aumento da concentração de argila, encontrando uma concentração ótima de 3% de argila. Apesar dessas características positivas e dos resultados de difração de raios X e imagens de microscopia eletrônica de varredura dos látices de poliestireno e argila organofílica produzidos através da polimerização em emulsão sugerirem alguma encapsulação, esta não foi confirmada com as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão. Por outro lado, a polimerização em emulsão do poliestireno e da argila montmorilonita sódica com surfatante reativo aniônico apresentou baixa conversão e elevado diâmetro de partícula, o que propiciou a encapsulação de lamelas da argila. Como conclusão o trabalho mostrou que a esfoliação e encapsulação de lamelas de argila foram obtidas através da polimerização “in situ” do surfatante reativo aniônico adsorvido sobre a argila montmorilonita natural sódica.

Palavras-chave: Látex híbrido. Nanocompósito polímero/argila. Polimerização em emulsão e miniemulsão. Polimerização via radical livre.

ABSTRACT

SOUZA, F. C. T. Synthesis of polystyrene and montmorillonitic clay hybrid latexes by free radical emulsion and miniemulsion polymerization. 2010. 200 p. Thesis (Doctoral of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.

Polymer-clay nanocomposite materials have been provided remarkable improvement in their mechanical, thermal, optical, and liquid and gas barrier properties due to very high aspect ratio of the single clay layers dispersed in a polymer matrix. These nanocomposites have a potential application when compared to conventional polymeric materials. In this work polystyrene and montmorillonite hybrid lattices were prepared by in situ emulsion and miniemulsion polymerization, in order to get the exfoliated and encapsulated clay layers. Two different approaches were used. In the first one the conventional emulsion and miniemulsion polymerizations were used. The commercial organoclay Cloisite 20A, a natural montmorillonite treated with a cationic surfactant having the chemical structure methyl, hydrogenated tallow, and quaternary ammonium chloride were used due to their widespread use in nanocomposite materials. In the second route, a reactive anionic surfactant, ammonium allyloxipolyethoxy (10) sulfate was used to modify the natural sodium montmorillonite from the State of Paraíba, through emulsion polymerization. The follow techniques were used for the characterization of the clay and hybrid lattices: gravimetric analysis to obtain the conversion, dynamic light - scattering (DSL) to measure the particle diameters, isotherms adsorption of reactive anionic surfactant on montmorillonite clay, thermogravimetric analysis (TG) for the weight loss and the thermal stability, dynamic mechanical thermal analyzer (DMTA) to determine the mechanical properties of lattices and X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (MEV) and transmission electron microscopy (TEM) to know the morphology of the lattices.

The results obtained for both the emulsion and miniemulsion polymerization using identical reagents (clay modified with a cationic surfactant) showed high conversion, polymerization rate increased with increasing concentration of surfactant and clay, increased peak temperature at maximum speed decomposition (TG), an increase in storage modulus in the glassy plateau and the rubbery plateau (DMTA) with increasing concentration of clay, finding a optimum value in both of the 3% clay. Despite of positive characteristics of the lattices obtained by emulsion polymerization, and the X-ray diffraction and scanning electron microscopy results have suggested some encapsulation, it was not possible to confirm that with the images obtained of transmission electron microscopy. On the other hand, the sodium montmorillonite with reactive surfactant and emulsion polymerization showed low conversion efficiency and large particle diameters but has proved effective in the encapsulation of the clay layers. As a conclusion, this work showed that is possible to obtain the exfoliation and encapsulation of the clay layers through the modification of the sodium montmorillonite clay with the reactive anionic surfactant by emulsion polymerization.

Keywords: Hybrid latex. Polymer/clay nanocomposite. Emulsion and miniemulsion polymerization. Free radical polymerization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura dos filossilicatos do grupo das esmectitas 2:1 (adaptado de SINHA- RAY; OKAMOTO, 2003).	30
Figura 2 – Estrutura de filossilicato em camadas 2:1 e estrutura lamelar característica das argilas esmectíticas, juntamente com os parâmetros cristalográficos (adaptado de SOUZA SANTOS, 1975).....	31
Figura 3 - Desenvolvimento da heterogeneidade das cargas de superfície nas partículas de montmorilonita dispersas em solução aquosa devido às imperfeições do cristal (cargas negativas permanentes nas faces) e reações protolíticas com os grupos OH da superfície da aresta (cargas dependentes de pH). (adaptado de TOMBÁ CZ; SZEKERES, 2004).	32
Figura 4- Modelo de dupla camada difusa de Gouy-Chapman (adaptado de SHAW, 1975).	33
Figura 5 - Modelo de dupla camada estacionária de Stern (adaptado de SHAW, 1975). ...	34
Figura 6 - Modelos de associações de argilas em suspensão: (a) dispersas, (b) face-face, (c) aresta-face e (d) aresta-aresta (adaptado de LUCKHAM; ROSSI, 1999).	35
Figura 7 - Estruturas de (a) argila montmorilonítica policatiônica; (b) argila montmorilonítica sódica; e (c) argila montmorilonítica modificada com um sal quaternário de amônio.....	37
Figura 8 – Adaptação de esquema da modificação da argila MMT por interação eletrostática de cátions de sal quaternário de amônio que são trocados com os íons Na ⁺ localizados na face das lamelas (VOORN, 2006).....	38
Figura 9 - Esquema das estruturas de compósitos polímero/silicato lamelar: (a) microcompósito de fases separadas, (b) nanocompósito intercalado, (c) nanocompósito esfoliado (GIANNELIS; KRISHNAMOORTI; MANIAS, 1999).	41
Figura 10 - Esquema representativo da teoria da nucleação micelar, da nucleação homogênea e da coagulativa (adaptado de VAN HERK, 2005).....	49
Figura 11 - Etapas de polimerização em emulsão de acordo com o modelo de Smith-Ewart (adaptado de VAN HERK, 2005).	50
Figura 12 – Estrutura química do sal modificador orgânico 2M2HT - di(alquil de sebo hidrogenado) dimetil amônio.....	64
Figura 14 - Concentração inicial de Sipomer versus quantidade adsorvida.....	73
Figura 15 - Efeito da concentração do surfatante SLS na conversão dos látices de PS via emulsão.	86

Figura 16 - Efeito da concentração do surfatante SLS no número de partículas N_p dos látices de PS via emulsão.	87
Figura 17 - Efeito da concentração do surfatante SLS no diâmetro médio de partículas D_p dos látices de PS via emulsão.	87
Figura 18 - Efeito da concentração do surfatante SLS no pH dos látices de PS via emulsão.	88
Figura 19 - Efeito da concentração do surfatante SLS na conversão dos látices de PS com 3% de argila OMMT via emulsão.	89
Figura 20 - Efeito da concentração do surfatante SLS no número de partículas N_p dos látices de PS com 3 % de argila OMMT via emulsão.	89
Figura 21 - Efeito da concentração do surfatante SLS no diâmetro médio de partículas D_p dos látices de PS com 3 % de argila OMMT via emulsão.	90
Figura 22 - Efeito da concentração do surfatante SLS no pH dos látices de PS com 3 % de argila OMMT via emulsão.	90
Figura 23 - Efeito do aumento da concentração da argila Cloisite 20A na conversão dos látices de PS com 3 % de surfatante SLS via emulsão.	93
Figura 24 - Efeito do aumento da concentração da argila OMMT no número de partículas N_p dos látices de PS com 3 % de surfatante SLS via emulsão.	94
Figura 25 - Efeito do aumento da concentração da argila OMMT no diâmetro médio de partículas D_p dos látices de PS com 3 % de surfatante SLS via emulsão.	94
Figura 26 - Efeito do aumento da concentração da argila OMMT no pH dos látices de PS com 3 % de surfatante SLS via emulsão.	95
Figura 27 - Efeito da concentração do surfatante SLS no módulo de armazenamento dos látices de PS via emulsão.	97
Figura 28 - Efeito da concentração do surfatante SLS na tangente δ dos látices de PS via emulsão.	97
Figura 29 - Efeito da concentração de SLS no módulo de armazenamento dos látices de PS com 3% argila OMMT via emulsão.	98
Figura 30 - Efeito da concentração de SLS na tangente delta dos látices de PS com 3% argila OMMT via emulsão.	98
Figura 31 - Efeito do aumento da concentração da argila OMMT no módulo de armazenamento dos látices de PS com 3% SLS via emulsão.	100
Figura 32 - Efeito do aumento da concentração da argila OMMT na tangente δ dos látices de PS com 3% SLS via emulsão.	101

Figura 34 - Efeito da concentração de SLS sobre a derivada da perda de massa (DTG) dos látices de PS.	103
Figura 35 - Efeito da concentração de SLS sobre a perda de massa dos látices de PS com 3% argila OMMT.	104
Figura 36 - Efeito da concentração de SLS sobre a derivada da perda de massa (DTG) dos látices de PS com 3% argila OMMT.	104
Figura 37 - Efeito do aumento da concentração da argila OMMT sobre a perda de massa dos látices de PS com 3% SLS.	106
Figura 40 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos látices híbridos com 3% argila OMMT e 2% SLS produzidos através da polimerização em emulsão.	109
Figura 41 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do látex híbrido sem argila e 3% SLS.	109
Figura 42(a) e (b) - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos látices híbridos com 3% argila OMMT e 2% SLS.	110
Figura 43 (a), (b) - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos látices híbridos com 7% argila OMMT e 3% SLS.	110
Figura 44 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos látices híbridos com 7% argila OMMT e 3% SLS.	111
Figura 45 - Efeito da concentração do surfatante SLS na conversão dos látices de PS via miniemulsão.	113
Figura 46 - Efeito da concentração do surfatante SLS no número de partículas N_p dos látices de PS via miniemulsão.	113
Figura 47 - Efeito da concentração do surfatante SLS no diâmetro médio de partículas D_p dos látices de PS via miniemulsão.	114
Figura 48 - Efeito da concentração do surfatante SLS no pH dos látices de PS via miniemulsão.	114
Figura 49 - Efeito da concentração do surfatante SLS na conversão dos látices de PS na presença de 3% argila OMMT via miniemulsão.	116
Figura 50 - Efeito da concentração do surfatante SLS no N_p dos látices de PS na presença de 3% argila OMMT via miniemulsão.	116
Figura 51 - Efeito da concentração do surfatante SLS no D_p dos látices de PS na presença de 3% argila OMMT via miniemulsão.	117
Figura 52 - Efeito da concentração do surfatante SLS no pH dos látices de PS na presença de 3% argila OMMT via miniemulsão.	117

Figura 53 - Efeito do aumento da concentração da argila OMMT na conversão dos látices de PS com 3% SLS via miniemulsão.....	119
Figura 54 - Efeito do aumento da concentração da argila OMMT no número de partículas Np dos látices de PS com 3% SLS via miniemulsão.	120
Figura 55 - Efeito do aumento da concentração da argila OMMT no diâmetro médio de partículas Dp dos látices de PS com 3% SLS via miniemulsão.....	120
Figura 56 - Efeito do aumento da concentração da argila OMMT no pH dos látices de PS com 3% SLS via miniemulsão.	121
Figura 58 - Efeito da concentração do surfatante SLS na tangente delta dos látices de PS via miniemulsão.	123
Figura 59 - Efeito da concentração do surfatante SLS no módulo de armazenamento dos látices de PS com de 3% de argila OMMT via miniemulsão.	123
Figura 60 - Efeito da concentração do surfatante SLS na tangente delta dos látices de PS com de 3% de argila OMMT via miniemulsão.....	124
Figura 61 - Efeito do aumento da concentração da argila OMMT no módulo de armazenamento dos látices de PS com 3% SLS via miniemulsão.....	125
Figura 62 - Efeito do aumento da concentração da argila OMMT na tangente delta dos látices de PS com 3% SLS via miniemulsão.....	126
Figura 64 - Efeito da concentração do surfatante SLS na derivada da perda de massa (DTG) dos látices de PS via miniemulsão.	128
Figura 65 - Efeito da concentração do surfatante SLS na perda de massa dos látices de PS com 3% de argila OMMT via miniemulsão.....	128
Figura 66 - Efeito da concentração do surfatante SLS na derivada da perda de massa (DTG) dos látices de PS com 3% de argila OMMT via miniemulsão.....	129
Figura 68 - Efeito do aumento da concentração de argila OMMT na derivada da perda de massa (DTG) dos látices de PS com 3% do surfatante SLS via miniemulsão.....	131
Figura 69 - Difractogramas de raios X da argila OMMT e dos látices híbridos produzidos através da polimerização em miniemulsão.	133
Figura 70 – Fotomicrografias de SEM dos látices sintetizados (a) sem argila e 2% SLS e (b) 3% argila OMMT e 2% SLS, sintetizados por polimerização em miniemulsão.....	134
Figura 71 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos látices híbridos com 7% argila OMMT e 3% SLS via miniemulsão.....	134
Figura 72 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos látices híbridos com 7% argila OMMT e 3% SLS via miniemulsão.....	135

Figura 74 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos látices híbridos com (a) 0% argila OMMT e 3% surfatante SLS e (b) 3% argila OMMT e 3% surfatante SLS.....	136
Figura 75 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do látex híbrido com (a) 5% de argila OMMT e 2% surfatante SLS e (b) 7%OMMT3%SLS	137
Figura 76 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos látices híbridos com 7% argila OMMT e 3% surfatante SLS.	137
Figura 79 - Potencial Zeta em função do pH.	143
Figura 80 - Isoterma de adsorção (q_e versus C_e) do surfatante Sipomer em MMT.....	144
Figura 81 - Isoterma de Langmuir para adsorção do surfatante Sipomer em MMT.	144
Figura 82 - Isoterma de Freündlich para adsorção Sipomer em MMT.	145
Figura 83 - Modelo de pseudo 1ª ordem para adsorção do surfatante Sipomer em MMT	146
Figura 85 - Modelo da difusão intrapartícula para adsorção do surfatante Sipomer em MMT.....	147
Figura 86 - Difrátogramas de raios X da argila MMT sódica e purificada, e MMT sódica purificada e modificada com o surfatante Sipomer.	148
Figura 87 - Curva TG/DTG da argila MMT purificada e sódica.....	150
Figura 88 - Curva TG/DTG da argila Brasgel purificada e sódica modificada com Sipomer.	151
Figura 90 - Efeito da concentração do surfatante Sipomer no número de partículas N_p dos látices de PS puro e PS com 3% de argila MMT.....	154
Figura 91 - Efeito da concentração do surfatante Sipomer no D_p dos látices de PS puro e com 3% de argila MMT.....	154
Figura 92 - Efeito da concentração do surfatante Sipomer no D_p dos látices de PS puro e com 3% de argila MMT.....	155
Figura 93 - Efeito da concentração do surfatante SLS na conversão dos látices de PS. ...	157
Figura 94 - Efeito da concentração do surfatante Sipomer no número de partículas N_p dos látices de PS.	157
Figura 95 - Efeito da concentração do surfatante SLS no diâmetro médio de partículas D_p dos látices de PS.	158
Figura 96 - Efeito da concentração do surfatante Sipomer no pH dos látices de PS.....	158
Figura 97 - Efeito da concentração do surfatante Sipomer na conversão dos látices de PS com 3% de argila MMT.....	159
Figura 98 - Efeito da concentração do surfatante Sipomer no número de partículas N_p dos látices de PS com 3 % de argila MMT.	160

Figura 99 - Efeito da concentração do surfatante Sipomer no diâmetro médio de partículas Dp dos látices de PS com 3 % de argila MMT.	160
Figura 101 - Efeito do aumento da concentração da argila MMT na conversão dos látices de PS com 4 % de surfatante Sipomer.	163
Figura 102 - Efeito do aumento da concentração da argila MMT no número de partículas Np dos látices de PS com 4 % de surfatante Sipomer.	163
Figura 103 - Efeito do aumento da concentração da argila MMT no diâmetro médio de partículas Dp dos látices de PS com 4 % de surfatante Sipomer.	164
Figura 104 - Efeito do aumento da concentração da argila MMT no pH dos látices de PS com 4% de surfatante Sipomer.	164
Figura 105 - Efeito da adição do surfatante Rhodacal DSB (Rh) na conversão dos látices de PS com 3% de argila MMT modificada com 4 % de surfatante Sipomer e com adição de 0,2% de surfatante Rh.	167
Figura 106 - Efeito da adição do surfatante Rhodacal DSB (Rh) no número de partículas NP dos látices de PS com 3% de argila MMT e 4 % de surfatante Sipomer.	167
Figura 107 - Efeito da adição do surfatante Rhodacal DSB (Rh) no diâmetro médio de partículas Dp dos látices de PS com 3% de argila MMT e 4 % de surfatante Sipomer. ...	168
Figura 108 - Efeito da adição do surfatante Rhodacal DSB (Rh) no pH dos látices de PS com 3% de argila MMT e 4 % de surfatante Sipomer.	168
Figura 109 - Difrátogramas de raios X da argila MMT e dos látices híbridos produzidos através do PS/MMT	170
Figura 111 - Efeito da concentração de Sipomer sobre a derivada da perda de massa (DTG) dos látices de PS.	171
Figura 112 - Efeito da concentração de Sipomer sobre a perda de massa dos látices de PS com 3% argila MMT.	172
Figura 113 - Efeito da concentração de Sipomer sobre a derivada da perda de massa (DTG) dos látices de PS com 3% argila MMT.	172
Figura 114 - Efeito do aumento da concentração da argila MMT sobre a perda de massa dos látices de PS com 4% Sipomer.	174
Figura 115 - Efeito do aumento da concentração da argila MMT sobre a derivada da perda de massa (DTG) dos látices de PS com 4 % Sipomer.	174
Figura 116 - Efeito da adição do surfatante Rhodacal DSB (Rh) sobre a perda de massa dos látices de PS com 3% de argila MMT e 4 % de Sipomer.	176

Figura 117 - Efeito da adição do surfatante Rhodacal DSB (Rh) sobre a derivada da perda de massa (DTG) dos látices de PS com 3% de argila MMT e 4 % de Sipomer.....	176
Figura 119 - Efeito da concentração do surfatante Sipomer na tangente δ dos látices de PS.	178
Figura 120 - Efeito da concentração de Sipomer no módulo de armazenamento dos látices de PS com 3% argila MMT.	179
Figura 121 - Efeito da concentração de Sipomer na tangente delta dos látices de PS com 3% argila MMT.	179
Figura 123 - Efeito do aumento da concentração da argila MMT na tangente δ dos látices de PS com 4% Sipomer.	181
Figura 124 - Efeito da adição do surfatante Rhodacal DSB (Rh) no módulo de armazenamento látices de PS com 3% de argila MMT e 4 % de Sipomer.....	183
Figura 125 - Efeito da adição do surfatante Rhodacal DSB (Rh) na tangente δ látices de PS com 3% de argila MMT e 4 % de Sipomer.	183
Figura 126 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de argilas montmorilonita Brasgel purificada.	185
Figura 127 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de látices híbridos (a) 0% argila 4% Sip 0,2% Rh, (b) 3% argila 4% Sip.....	186
Figura 128 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de látex 7% argila 4% Sip.	187
Figura 129 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de látex 7% argila 4% Sip.	187
Figura 130 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de látex 7% argila 4% Sip.	188

LISTA DE TABELAS

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do monômero estireno (BRANDRUP; IMMERGUT; GRULKE, 1999).	63
Tabela 3 – Propriedades físico-químicas do surfatante aniônico lauril sulfato de sódio.	64
Tabela 4 – Propriedades físico-químicas dos surfatantes utilizados neste trabalho.	66
Tabela 5 - Formulação empregada na polimerização em emulsão e miniemulsão do estireno.	67
Tabela 7 - Influência da concentração do surfatante SLS nos látices de PS e PS-OMMT via emulsão.	92
Tabela 9 –Influência da concentração do surfatante nas propriedades termomecânica dinâmica dos látices PS e PS/OMMT via emulsão.....	99
Tabela 10 - Influência da concentração da argila OMMT nas propriedades termomecânica dinâmica dos látices PS e PS/OMMT via emulsão.....	102
Tabela 11 – Análise termogravimétrica (TG) e termogravimetria diferencial (DTG) - efeito da concentração do surfatante SLS nos látices de PS e PS-MMT via emulsão.....	105
Tabela 12 - Análise termogravimétrica e de termogravimetria diferencial (DTG) - efeito da concentração de argila nos látices de PS e PS-OMMT obtidos via emulsão.....	107
Tabela 13 - Influência da concentração do surfatante SLS nos látices de PS e PS-OMMT via miniemulsão.	118
Tabela 14 – Influência do aumento da concentração da argila OMMT nos látices de PS via miniemulsão.	121
Tabela 16 – Análise termomecânica- dinâmica - efeito da concentração do surfatante SLS nos látices PS e PS-OMMT via miniemulsão.....	126
Tabela 17 – Efeito do aumento da concentração do surfatante SLS na derivada da perda de massa (DTG) dos látices de PS com 3% de OMMT via miniemulsão.	130
Tabela 18 - Parâmetros dos modelos de Langmuir e de Freundlich.	145
Tabela 19 - Parâmetros cinéticos da reação de adsorção do surfatante Sipomer em MMT	148
Tabela 20 - Distâncias interlamelares d das argilas MMT sódica e modificada com Sipomer.	149
Tabela 21 - Resultados das curvas termogravimétricas (TG) obtidas para a argila MMT purificada e sódica com as temperaturas correspondentes a velocidade máxima de perda de	

massa na curva DTG (dm) nos respectivos intervalos de temperatura (ΔT) com perdas de massa na curva TG (mp).....	150
Tabela 22 - Resultados das curvas termogravimétricas (TG) obtidas para a argila purificada e sódica modificada com Sipomer com as temperaturas correspondentes a velocidade máxima de perda de massa na curva DTG (dm) nos respectivos intervalos de temperatura (ΔT) com perdas de massa na curva TG (mp).	152
Tabela 23 – Influência do surfatante sobre as propriedades dos látices de PS e PS/MMT sem tampão	155
Tabela 24 – Influência do surfatante sobre as propriedades dos látices de PS e PS/MMT com tampão.....	162
Tabela 25 – Influência da concentração da argila MMT nos látices de PS e PS-MMT via emulsão na presença de tampão.....	165
Tabela 26 – Efeito da adição do surfatante Rhodacal DSB (Rh) nos látices de PS com 3% de argila MMT e 4 % de surfatante Sipomer e tampão	169
Tabela 28 –Efeito do aumento da concentração concentração de argila MMT na derivada da perda de massa (DTG) dos látices de PS e PS - MMT	175
Tabela 29 – Efeito da adição do surfatante Rh sobre a derivada da perda de massa (DTG) dos látices de PS com 3% MMT e 4 % de Sip	177
Tabela 30 – Efeito da concentração do surfatante Sip na DMTA dos látices de PS e PS com 3% MMT.....	180
Tabela 31 – Efeito do aumento da concentração MMT sobre a DMTA dos látices de PS com 4 % Sipomer.....	182
Tabela 32 – Efeito da adição do surfatante Rh na tangente δ de PS 3% MMT 4 % de Sip.	184

LISTA DE SIGLAS

A	área de superfície específica em m^2/g
AgNO_3	Nitrato de prata
APS	Persulfato de amônio
ATC	agente de transferência de cadeia
b	constante de Langmuir relacionada com a energia de adsorção ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$).
C_e	concentração na fase líquida de equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).
C_o	concentração inicial mais alta do surfatante (mg L^{-1}).
cmc	concentração micelar crítica
Dp	Diâmetro médio de partícula (nm)
dm	Temperatura da velocidade máxima de perda de massa na curva DTG
DMTA	Análise termomecânica dinâmica
DRX	Difratometria de raios X
DTG	Termogravimetria Diferencial
E'	Módulo de armazenamento
E''	Módulo de perda
EGME	monoetil éter de etilenoglicol
HCl	Ácido clorídrico
HD	Hexadecano
Ip	Índice de polidispersidade do tamanho das partículas
k_d	coeficiente de velocidade de decomposição do iniciador (s^{-1})
k_{dif}	constante da velocidade de difusão intrapartícula ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-0.5}$).
k_p	coeficiente de velocidade de propagação
$k_{\text{pi,aq}}$	coeficiente de velocidade de propagação dos radicais na fase aquosa
k_t	coeficiente de velocidade de terminação na fase aquosa ($\text{L mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
k_f	constante relacionada com a capacidade de adsorção máxima. (mg g^{-1}).
K_1	constante da velocidade de adsorção pseudo 1ª ordem ($\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$).
J_{crit}	grau de polimerização crítico
$[\text{M}]_p$	concentração de monômeros nas partículas de látex
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

MMT	Argila montmorilonita
% m _p	Perda de massa na curva TG
$\bar{n}$	número médio de radicais por partículas
N _A	Número de Avogadro
NaOH	Hidróxido de amônio
N _p	Número de partículas por volume (L ⁻¹)
PS	Poliestireno
q _e	quantidade da espécie estudada adsorvida no equilíbrio (mg.g ⁻¹)
Q _o	constante relacionada com a capacidade máxima de adsorção (mg.g ⁻¹)
OMMT	Argila montmorilonita organofílica
Rh	Rhodacal DSB
R _p	Velocidade da reação
SC	Processo semi-contínuo
Sip	Sipomer AES 100
SLS	Lauril sulfato de sódio
t	tempo de adsorção (h).
T	Temperatura (°C)
$\tan \delta$	Tangente de perda
TC	concentração de coágulo formado durante a polimerização
TG	Termogravimetria
T _g	Temperatura de transição vítrea (°C)
T _g (°C) tanδ	T _g temperatura no máximo de tanδ
ΔT	Intervalo de temperatura
TS	teor de sólidos (%)
W _a	massa de amostra com EGME adsorvido em gramas
W _s	massa de amostra seca em gramas
X	Conversão (%)
z	grau de polimerização
ζ	Potencial zeta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
2.1	Silicatos lamelares.....	28
2.1.1	O grupo argila	28
2.2	Nanocompósitos poliméricos	38
2.3	Nanocompósitos de polímero e silicatos lamelares	39
2.3.1	Métodos de obtenção de nanocompósitos	42
2.4	Polimerização em meios dispersos.....	43
2.4.1	Resumo histórico sobre a polimerização em emulsão	44
2.4.1.1	Princípios básicos da polimerização em emulsão	47
2.4.1.2	Mecanismo de nucleação micelar.....	49
2.4.1.3	Mecanismo de nucleação homogênea	51
2.4.1.4	Mecanismo de nucleação coagulativa	52
2.4.1.5	Constituintes de uma polimerização em emulsão	52
2.4.1.6	Surfactantes empregados em reações de polimerização em emulsão	53
2.4.2	Polimerização em miniemulsão	55
2.5	Nanocompósitos de polímero-argila em meio aquoso	57
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	62
3.1	Introdução	62
3.2	Materiais para síntese de látices híbridos PS - OMMT.....	62
3.3	Materiais para síntese de látices híbridos de PS - MMT sódica modificada com surfatante reativo Sip.....	65
3.4	Síntese dos látices híbridos PS-OMMT via polimerização em emulsão e miniemulsão	67
3.4.1	Síntese dos látices híbridos PS-MMT sódica modificada com surfatante reativo Sip via polimerização em emulsão	69
3.4.2	Preparação da argila MMT sódica	70
3.4.3	Determinação da capacidade de troca catiônica da argila MMT sódica.....	70
3.4.4	Determinação da área superficial específica (ASE) da argila MMT sódica..	70

3.4.5	Estudo da adsorção do surfatante reativo aniônico Sipomer (Sip) em argila MMT sódica.....	71
3.4.5.1	Cinética de adsorção	71
3.5	Síntese dos látices híbridos PS-MMT sódica modificada com surfatante reativo Sip via polimerização em emulsão	72
3.6	Modelos de isotermas de adsorção	75
3.7	Técnicas de caracterização	79
3.7.1	Caracterização das argilas e dos látices de PS e PS-MMT	79
3.7.2	Caracterização dos látices	80
4	LÁTICES HÍBRIDOS DE ESTIRENO E ARGILA ORGANOFÍLICA.....	85
4.1	Introdução.....	85
4.2	Objetivos	85
4.3	Resultados e discussão	85
4.3.1	Polimerização em emulsão dos Látices de PS e PS-OMMT	86
4.3.1.1	Influência da concentração do surfatante nos látices de PS obtidos via polimerização em emulsão.....	86
4.3.1.2	Influência da concentração do surfatante SLS nos látices de PS - OMMT obtidos via polimerização em emulsão	88
4.3.1.3	Influência da concentração da argila OMMT nos látices de PS obtidos via polimerização em emulsão.....	92
4.3.1.4	Influência da concentração do surfatante SLS nas propriedades termomecânicas dinâmica dos látices de PS e PS-OMMT via emulsão.....	96
4.3.1.5	Influência da concentração da argila OMMT nas propriedades termomecânicas dinâmicas dos látices de PS e PS-MMT via emulsão	100
4.3.1.6	Influência da concentração do surfatante SLS nas propriedades termogravimétricas dos látices de PS e PS-OMMT via emulsão	102
4.3.1.7	Influência da concentração da argila OMMT nas propriedades termogravimétricas dos látices de PS e PS-OMMT via emulsão	105
4.3.1.8	Difração de raios X.....	107
4.3.1.9	Microscopia eletrônica de varredura	108
4.3.1.10	Microscopia eletrônica de transmissão	109

4.3.2	Polimerização em miniemulsão.....	112
4.3.2.1	Influência da concentração do surfatante SLS nos látices de PS obtidos via polimerização em miniemulsão	112
4.3.2.2	Influência da concentração do surfatante SLS nos látices de PS - OMMT via miniemulsão.....	115
4.3.2.3	Influência da concentração de argila OMMT nos látices de PS via miniemulsão.....	119
4.3.2.4	Influência da concentração do surfatante SLS nas propriedades termomecânicas dinâmicas dos látices de PS e PS-MMT via miniemulsão.....	122
4.3.2.5	Influência da concentração da argila OMMT nas propriedades termomecânicas dinâmicas dos látices de PS e PS-MMT via miniemulsão.....	125
4.3.2.6	Influência da concentração de surfatante SLS nas propriedades termogravimétricas dos látices de PS e PS-MMT via miniemulsão.....	127
4.3.2.7	Influência da concentração da argila OMMT nas propriedades termogravimétricas dos látices de PS e PS-MMT via miniemulsão.....	130
4.3.2.8	Difração de raios X.....	132
4.3.2.9	Microscopia eletrônica de varredura	133
4.3.2.10	Microscopia eletrônica de transmissão.....	135
4.4	Conclusão.....	138
5	LÁTICES HÍBRIDOS DE ESTIRENO E ARGILA MONTMORILONITA NATURAL.....	140
5.1	Introdução	140
5.2	Objetivos	140
5.3	Resultados e discussão	141
5.3.1	Caracterização da argila MMT	141
5.3.2	Cinética da adsorção do surfatante reativo aniônico Sipomer em argila MMT	141
5.3.2.1	Efeito do pH na adsorção	141
5.3.2.2	Efeito do Potencial Zeta na adsorção	142
5.3.2.3	Isoterma de adsorção	143
5.3.2.4	Modelo cinético de pseudo 1ª ordem.....	145

5.3.2.5	Modelo cinético de pseudo 2ª ordem.....	146
5.3.2.6	Modelo cinético de difusão intrapartícula	147
5.3.3	Difração de raios X das argilas	148
5.3.4	Termogravimetria e termogravimetria diferencial (TG/DTG) das argilas...	149
5.3.4.1	Argila MMT sódica	149
5.3.4.2	Argila MMT sódica modificada com surfatante Sipomer	151
5.3.5	Polimerização em emulsão.....	152
5.3.5.1	Influência da concentração do surfatante Sipomer nas reações dos látices de PS e PS-MMT via polimerização em emulsão.....	153
5.3.5.2	Influência da concentração do surfatante Sipomer nas reações de PS via emulsão na presença de tampão	156
5.3.5.3	Influência da concentração do surfatante Sipomer nas reações de PS - MMT via emulsão na presença de tampão.....	159
5.3.5.4	Influência da concentração da argila MMT nas reações de PS via emulsão na presença de tampão	162
5.3.5.5	Influência da adição do surfatante Rhodacal DSB (Rh) na conversão dos látices de PS com 3% de argila MMT e 4 % de surfatante Sipomer	166
5.3.6	Difração de raios X	169
5.3.7	Termogravimetria e Termogravimetria Diferencial (TG/DTG)	170
5.3.8	Análise Termomecânica Dinâmica	177
5.3.8.1	Influência da concentração do surfatante Sipomer nas propriedades termomecânicas dinâmicas dos látices de PS e PS-MMT	177
5.3.8.2	Influência do aumento da concentração da argila MMT nas propriedades termomecânicas dinâmicas dos látices de PS e PS-MMT com 4% Sipomer.....	180
5.3.8.3	Efeito da adição do surfatante Rhodacal DSB (Rh) no módulo de armazenamento látices de PS com 3% de argila MMT e 4 % de Sipomer.....	182
5.3.9	Microscopia eletrônica de transmissão	184
6	CONCLUSÕES.....	189
	REFERÊNCIAS	192

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas a nanotecnologia tem atraído o interesse de inúmeros grupos de pesquisa em todo o mundo, devido ao seu enorme potencial de aplicação nos mais variados setores industriais, e ao impacto que seus resultados podem trazer ao desenvolvimento tecnológico e econômico. A nanociência e a nanotecnologia têm sido identificadas em nível mundial como a chave para uma nova geração de materiais e aparelhos com propriedades e funcionalidades revolucionárias. A nanotecnologia pode ser considerada genuinamente interdisciplinar, e requer a colaboração de pesquisadores de diferentes áreas na interação dos conceitos, ferramentas e técnicas em nível atômico e molecular (DURAN; MATTOSO; MORAIS, 2006).

O domínio da nanotecnologia situa-se na escala nanométrica (0,1 a 100 nm) na qual os materiais encontram-se estruturados em uma escala mesoscópica entre o domínio atômico e a escala micro e macroscópica. Dentre os materiais nanoestruturados, os materiais híbridos orgânico-inorgânico são os sistemas mais promissores para uma variedade de aplicações devido às extraordinárias propriedades resultantes das diferentes combinações de blocos de construção em escala de nanometro, utilizando técnicas de processamento convencionais. Há muitas rotas para estes materiais, mas provavelmente a que mais se destaca é a incorporação de blocos de construção inorgânicos em polímeros orgânicos. A incorporação de materiais inorgânicos em nanocompósitos híbridos tais como os argilominerais, o carbonato de cálcio, a sílica, os nanotubos e as nanopartículas metálicas, não metálicas e semicondutoras tem se destacado não só devido à enorme influência do comprimento da escala sobre diversas propriedades físicas, químicas e biológicas, mas também por serem atraentes em vários campos da ciência dos materiais, tais como óptica, catálise, eletrônica, fotônica, revestimentos, etc.

O Brasil é um grande produtor de materiais argilosos, sendo este grupo de minerais estratégicos para a economia nacional. Destacam-se diversas aplicações das argilas: agroindústria, cerâmica, clarificação de vinhos e óleos comestíveis vegetais, fundição e resinas, higiene, limpeza e cosméticos, perfuração de poços petrolíferos, revestimento de papel, tintas, texturas e massas, pelotização de minério de ferro, engenharia e meio ambiente (tratamento de efluentes contaminados com óleos, graxas, e demais orgânicos de baixa solubilidade e alta massa molar, através de argilas com alto poder de adsorção), biorremediação e aterramento elétrico. Embora possua um número significativo de

aplicações tecnológicas, o levantamento do número de trabalhos científicos e de patentes realizado em diversas bases de dados por Teixeira-Neto e Teixeira-Neto (2009) em materiais argilosos mostra que os pesquisadores brasileiros contribuem com cerca de 4 % dos trabalhos publicados internacionalmente enquanto que a fração de patentes protegendo a propriedade intelectual sobre a fabricação de produtos usando argilas é de apenas 0,4%. Considerando que a maior parte desses registros de patentes foi feito por empresas com sede no exterior, a participação de empresas e instituições de pesquisa nacionais na produção e proteção de patentes para aplicações de materiais argilosos é muito baixa.

Nanocompósitos híbridos polímero-argila nos quais lamelas de argila dispersas em uma matriz polimérica possuem maior resistência mecânica e térmica, melhores propriedades de barreira (líquidos e gases) e reológicas do que os materiais poliméricos puros e podem ter uso em diversas aplicações inovadoras. Os látices híbridos, orgânico-inorgânico são exemplos típicos de materiais nanocompósitos que combinam as melhores características dos sólidos inorgânicos com as vantagens do processamento de polímeros orgânicos. A grande variedade de formas de materiais inorgânicos nanoestruturados com excepcionais propriedades aliada às diversas técnicas de síntese de látices de polímeros “commodities”, tais como poliestireno (PS), policloreto de vinila (PVC) e os elastômeros de estireno-butadieno (SBR) ou policloropreno em dispersões aquosas, tornam atraente a combinação de polímeros orgânicos e de sólidos inorgânicos (BOURGEOIS-LAMI, 2002).

Neste trabalho foi realizado o estudo da síntese de látices híbridos poliestireno e argila tipo montmorilonita (PS/MMT) empregando o mecanismo de polimerização via radical livre em emulsão e miniemulsão objetivando a esfoliação e encapsulação de lamelas da argila pelas partículas de PS.

Numa primeira etapa do trabalho foi estudada a síntese em emulsão e miniemulsão via radical livre de látices híbridos de PS com argila montmorilonita organofílica (OMMT) comercial, denominada Cloisite 20A, empregando o surfatante aniônico lauril sulfato de sódio (SLS) e iniciador persulfato de amônio (APS). A escolha desta argila como modelo, foi feita com a finalidade de levantar os parâmetros de processo a partir de um modelo conhecido. Os parâmetros dos látices obtidos foram as características cinéticas (velocidade de conversão, número e diâmetro de partículas e pH), propriedades mecânicas por análise termomecânica dinâmica (DMTA), termogravimetria (TG/DTG) e análise microestrutural por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

Tendo em vista que os resultados da polimerização em miniemulsão não alcançaram resultados esperados, na segunda etapa do trabalho empregou-se somente a polimerização em emulsão do PS com o iniciador APS, um surfatante aniônico reativo denominado Sipomer AES e posteriormente um segundo surfatante (Rhodacal DSB) para aumentar a conversão global e melhorar a estabilidade coloidal. A argila empregada nesta segunda etapa do estudo foi uma argila montmorilonita (MMT) nacional, que foi purificada e tornada sódica e posteriormente adsorvida com o surfatante reativo Sipomer antes da polimerização.

Na caracterização da adsorção do surfatante Sipomer pela argila MMT foram estudadas as cinéticas de adsorção empregando as isothermas de Langmuir e Freundlich, além da caracterização do potencial zeta da argila pura em função do pH da solução aquosa.

Como no caso do estudo da primeira etapa, foram obtidos os mesmos parâmetros dos látices (velocidade de conversão, número e diâmetro de partículas e pH), propriedades mecânicas por análise termomecânica dinâmica (DMTA), termogravimetria (TG/DTG) e análise microestrutural por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Silicatos lamelares

Nas últimas décadas, uma variedade de cargas nanométricas passou a despertar enorme interesse acadêmico e tecnológico em uma série de aplicações. Inúmeros materiais naturais ou sintéticos, como a sílica e os minerais, por possuir grupos hidroxilados em sua superfície desempenham papel fundamental na capacidade de reagir. No caso particular dos minerais argilosos a sua estrutura lamelar (filossilicatos) permite modificações químicas por reações de intercalação de moléculas orgânicas ou troca dos cátions originalmente presentes no espaço interlamelar. (FONSECA; AIROLDI, 2003).

Os silicatos minerais são a maior e mais importante classe de minerais constituintes das rochas, compreendendo cerca de 90% da crosta terrestre. Todos os silicatos naturais são formados por unidades estruturais extremamente estáveis contendo tetraedros, representados por $(\text{SiO}_4)^{-4}$, com o átomo de silício no centro e os átomos de oxigênio nos vértices. Porém, dependendo da participação do oxigênio entre os tetraedros a estrutura dos silicatos pode consistir em tetraedros independentes, tetraédricos múltiplos, cadeias simples, cadeias duplas, folhas e armações tridimensionais. Assim, conforme o arranjo dos tetraedros, os silicatos podem ser agrupados em diferentes classes. Dentre as várias classes, a dos filossilicatos que apresenta o arranjo dos silicatos em forma de folhas é a que possui maior participação dentro da química de materiais, e dentro deste grupo estão inseridos os minerais argilosos que são mais extensamente investigados (GRIM, 1953; SOUZA SANTOS, 1975; BERGAYA, THENG, LAGALY, 2006).

2.1.1 O grupo argila

A argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire certa plasticidade quando umedecida com água. As argilas são constituídas por partículas cristalinas essencialmente pequenas de um número restrito de minerais, conhecido como argilominerais. Quimicamente, os argilominerais são compostos por silicatos hidratados de alumínio, ferro, contendo ainda certo teor de elementos alcalinos e alcalinos terrosos, além

de partículas de quartzo, mica, gipsita e outros minerais residuais, sendo a fração argila a de diâmetro inferior a 2 μm (GRIM, 1953; GOMES, 1986).

Os argilominerais cristalinos se dividem em duas classes: os silicatos cristalinos com estrutura fibrosa e os silicatos cristalinos com estrutura em camadas ou lamelares. Os silicatos lamelares se classificam nas famílias: a) silicatos em camadas 1:1 ou difórmicos, e b) silicatos em camadas 2:1 ou trifórmicos ou TOT – Tetraedro-Octaedro-Tetraedro. A nomenclatura 1:1 e 2:1 se refere ao número de camadas de tetraedros SiO_4 e de octaedros de hidróxidos, respectivamente, que entram na constituição da célula unitária da estrutura cristalina do argilomineral. O empilhamento de uma folha tetraédrica com uma folha octaédrica forma uma camada 1:1 (SOUZA SANTOS, 1975).

Os filossilicatos 2:1 diferem entre si nos cátions intercalados; potássio nas micas, cátions hidratados nas montmorilonitas e hidróxido de magnésio nas cloritas. A maior parte dos argilominerais tem estrutura lamelar e existem subdivisões que são feitas em função de propriedades estruturais tais como:

- a) Distância interlamelar basal, que é de cerca de 70 nm nos minerais 1:1 e 100 nm nos minerais 2:1 na forma anidra, e de 140 nm na forma hidratada.
- b) No grau de substituição na camada octaédrica da célula unitária:
 - Argilominerais dioctaédricos (montmorilonita, beidelita, nontronita, volconscoíta), são aqueles que duas das três posições na camada octaédrica da metade da célula unitária, são ocupados por cátions;
 - Argilominerais trioctaédricos (saponita, sauconita e hectorita), são aqueles que três posições na camada octaédrica da metade da célula unitária são ocupadas por cátions;
- c) Na possibilidade das camadas basais se expandirem pela introdução de moléculas polares, como água, glicerol ou etilenoglicol, aumentando a distância interplanar basal do argilomineral;
- d) No tipo de arranjo ao longo dos eixos cristalográficos que definem as espécies minerais de um mesmo grupo (SOUZA SANTOS, 1975; BERGAYA, THENG, LAGALY, 2006).

Os argilominerais do grupo da esmectita (montmorilonita, hectorita, saponita e beidelita) são formados por duas folhas tetraédricas de silicato e uma folha central octaédrica de hidróxido de alumínio ou magnésio, as quais são unidas entre si por oxigênios comuns às folhas. Estas folhas se mantêm empilhadas pelas forças de van der

Waals, deixando entre si um espaçamento uniforme entre as camadas TOT chamado de interlamelar ou galeria, como pode ser visto na Figura 1 (SINHA-RAY; OKAMOTO, 2003).

Figura 1- Estrutura dos filossilicatos do grupo das esmectitas 2:1 (adaptado de SINHA-RAY; OKAMOTO, 2003).

A espessura das camadas é da ordem de 1 nm e as dimensões laterais podem variar de 30 nm até alguns micrometros ou mais, dependendo do tipo específico do silicato. A Figura 2 ilustra as estruturas em camadas de filossilicato 2:1 e a sua relação com a estrutura lamelar característica das argilas esmectíticas. (SINHA-RAY; OKAMOTO, 2003).

Figura 2 – Estrutura de filossilicato em camadas 2:1 e estrutura lamelar característica das argilas esmectíticas, juntamente com os parâmetros cristalográficos (adaptado de SOUZA SANTOS, 1975).

As argilas esmectitas se diferenciam de outros materiais coloidais por serem constituídas por partículas altamente anisotrópicas e de forma irregular, com larga distribuição de tamanhos, flexibilidade das camadas, presença de cargas opostas em uma mesma lamela, heterogeneidade das cargas das camadas, pronunciada capacidade de troca catiônica e diferentes modos de agregação, como mostra a Figura 3 abaixo. As montmorilonitas (de Montmorillon na França) são os minerais mais abundantes do grupo das argilas esmectitas 2:1 (LAGALY, ZIESMER, 2003).

A principal contribuição das cargas de superfície das lamelas da argila montmorilonita é a carga negativa permanente no plano basal devido a substituições isomórficas associadas a substituições de cátions de Si^{+4} por Al^{+3} nas folhas tetraédricas e da substituição de Al^{+3} por Mg^{+2} ou Fe^{+2} nas folhas octaédricas. Este excesso de cargas negativas é compensado pela adsorção de cátions trocáveis na parte difusa da dupla camada elétrica dominante nas faces.

As cargas dependentes de pH são resultantes de ligações químicas quebradas, principalmente dos grupos Al-OH (octaédrico) e grupos Si-OH (tetraédrico) situados nas arestas expostas das partículas. Estes sítios, dependendo do pH, podem desenvolver cargas positivas ou negativas por transferência direta de H^+ ou OH^- da fase aquosa. As cargas variáveis das arestas são compensadas por uma nuvem de contra-íons da dupla camada elétrica. No caso das argilas montmorilonitas nenhum ponto de interseção comum, tais como ponto de carga zero (PCZ) ou ponto de efeito salino nulo (PZSE) foi identificado e o

PCZ das arestas foi verificado ao redor do pH 6,5-7. Desta forma cargas positivas podem ser desenvolvidas somente nos sítios Al-OH das arestas com pH abaixo de 6,5.

A heterogeneidade das cargas de superfície das lamelas da montmorilonita desaparece se o pH da suspensão estiver acima do pH do PCZ da aresta, aproximadamente 6,5, resultando em cargas negativas (TOMBÁ CZ; SZEKERES, 2004). Estima-se que a contribuição das cargas das arestas seja cerca de 1-10% no total das cargas (SOUZA SANTOS, 1975).

Figura 3 - Desenvolvimento da heterogeneidade das cargas de superfície nas partículas de montmorilonita dispersas em solução aquosa devido às imperfeições do cristal (cargas negativas permanentes nas faces) e reações protolíticas com os grupos OH da superfície da aresta (cargas dependentes de pH). (adaptado de TOMBÁ CZ; SZEKERES, 2004).

A existência de cargas elétricas em qualquer interface dá origem a efeitos elétricos, que em muitos casos determinam uma grande quantidade de características dessa interface. Essas características podem afetar muitas propriedades de um sistema contendo vários componentes, incluindo a estabilidade de suspensão coloidal (MYERS, 1999).

Quando uma argila é dispersa em água, tem lugar a ionização mais ou menos forte dos cátions adsorvidos na superfície das suas partículas, de acordo com a reação: $\text{X} - \text{argila} \leftrightarrow \text{X}^+ + \text{argila}^-$. Quando X é fortemente eletropositivo (como por exemplo: Na^+ ou K^+) a ionização é forte, mas quando X é menos eletropositivo (como por exemplo: H^+ , Ca^{2+} ou Mg^{2+}) a ionização é fraca. Quanto mais forte for a ionização da *argila* - X, maior será a carga negativa das suas partículas em suspensão, ou seja, mais forte será a repulsão entre elas, evitando a sua floculação (aglomeração em coágulos) (GOMES, 1986).

A teoria da dupla camada iônica rígida, proposta por Helmholtz em 1879, foi a primeira a explicar a situação dos cátions de troca da argila após a ionização em água e o efeito da ionização no gradiente do potencial elétrico criado em torno das partículas (GOMES, 1986). Segundo Helmholtz, a estabilidade de uma partícula coloidal é determinada pela diferença de potencial estabelecido entre as duas camadas rígidas de íons positivos e negativos; essa diferença de potencial é chamada potencial zeta (potencial ζ). No entanto, embora esta teoria explicasse qualitativamente grande número de fenômenos coloidais, ela precisou ser reformulada.

Gouy e Chapman propuseram em 1910 o modelo da dupla camada difusa (Figura 4) levando em conta a movimentação térmica dos íons na solução.

Em 1924, Stern fez a correção do modelo de Gouy e Chapman levando em conta a existência de uma camada de contra-íons rigidamente ligada à superfície da argila chamada camada de Stern (Figura 5); em suas proximidades existe uma camada difusa de contra-íons, porém mais fracamente ligados à superfície devido ao efeito de repulsão entre os íons de mesma carga (co-íons) já adsorvidos na camada de Stern e em função da distancia da superfície (SHAW, 1975; GOMES, 1986).

Figura 4- Modelo de dupla camada difusa de Gouy-Chapman (adaptado de SHAW, 1975).

Figura 5 - Modelo de dupla camada estacionária de Stern (adaptado de SHAW, 1975).

A teoria da dupla camada iônica dos colóides foi estabelecida por Verwey e Overbeek e, independentemente, por Derjaguin e Landau, a partir da estabilidade de sistemas coloidais (SHAW, 1975). A teoria admite que a estabilidade de uma solução coloidal possa ser descrita pela energia de interação total (V_T) resultante das contribuições das interações atrativa do tipo de van der Waals (V_A) e repulsiva (V_R), dada pela equação:

$$V_T = V_A + V_R \quad (1)$$

Esta é a teoria chamada DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek) e é considerada a teoria fundamental da Ciência de Colóides. Assim, pela teoria DLVO, para se ter uma suspensão estável é necessário que as forças de interação repulsiva superem as forças de atração de van der Waals (SOUZA SANTOS, 1975; SHAW, 1975).

A interação (forças de atração-repulsão) entre duas partículas coloidais de argilominerais pode ser feita por três processos diferentes: (a) interação entre as faces maiores (face-face), (b) interação face maior-face menor (face-aresta) e (c) interação face menor-face menor (aresta-aresta) de acordo com a Figura 6.

Figura 6 - Modelos de associações de argilas em suspensão: (a) dispersas, (b) face-face, (c) aresta-face e (d) aresta-aresta (adaptado de LUCKHAM; ROSSI, 1999).

O termo agregação descreve melhor a associação face-face, enquanto as interações face-aresta e aresta-aresta são melhores descritas pelo termo floculação. Quando as partículas são muito anisométricas (placas largas e muito finas; fibras muito longas), por exemplo, dispersões diluídas de argila do tipo montmorilonita sódica, as lamelas podem flocular face-aresta ou aresta-aresta dentro de todo o volume da suspensão, formando um gel que prende todo o líquido nos vazios. O gel tem uma estrutura análoga ao empilhamento de cartas de baralho, sendo uma estrutura frágil que pode ser destruída por agitação e que pode ser refeita quando o sistema é deixado em repouso. No entanto, se o teor de sólidos for aumentado ter-se-á um sólido pastoso ou massa plástica de argila; mesmo que as interações sejam face-aresta ou aresta-aresta, os esforços aplicados a uma massa plástica destroem as interações, porém não em sua totalidade e essa estrutura existente no gel ou na massa plástica pode ser mantida após secagem com a retirada da água (LUCKHAM; ROSSI, 1999).

Uma importante característica deste tipo de silicato é a quantidade de cátions adsorvidos na argila, chamada de capacidade de troca catiônica (CTC), que é geralmente expressa em miliequivalentes por 100 gramas de argila seca. A CTC de um argilomineral é o resultado do desequilíbrio das cargas resultantes da substituição isomórfica na própria estrutura cristalina, das ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e da substituição de hidrogênio por hidroxilas (SOUZA SANTOS, 1975). Os cátions adsorvidos na superfície da argila não estão fixados irreversivelmente, podendo ser trocados por outros cátions e por isso são chamados de cátions trocáveis. Estes cátions podem ser classificados de acordo com a facilidade de substituição ou troca, podendo variar para cada argilomineral. A ordem preferencial geralmente aceita é: $\text{H}_3\text{O}^+ > \text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Li}^+$. A facilidade de troca pode variar com a concentração dos íons trocáveis,

com a concentração dos íons adsorvidos e com as dimensões dos íons e sua hidratação. (GRIM, 1953; SOUZA SANTOS, 1975; GOMES, 1986).

Os cátions trocáveis dos argilominerais montmoriloníticos anidros quando colocados em água, se hidratam, e o espaçamento basal aumenta, promovendo condições para os cátions interlamelares se tornem suscetíveis de serem trocados por outros cátions. A ligação fraca entre as camadas e o elevado grau de substituição isomórfica torna fácil a clivagem em meio líquido das partículas de argilominerais esmectíticos e há uma tendência muito grande à separação total das camadas estruturais (distâncias interplanares superiores a 400 nm) em meio aquoso podendo chegar até a monocamada estrutural de 100 nm. Na argila montmorilonita o grau de expansão das lamelas dependerá dos cátions localizados na região interlamelar, da quantidade de água disponível ou de outras moléculas polares.

Dependendo da extensão do espaçamento basal entre duas lamelas da argila, dois tipos de mecanismo de intumescimento podem estar acontecendo: cristalino e osmótico. O intumescimento cristalino resulta da adsorção de água em ambas as superfícies, externa e interlamelar do cristal. A primeira camada de água fica retida na superfície por ligações de hidrogênio formadas com os átomos de oxigênio da estrutura hexagonal, e as demais intercaladas entre as lamelas. O intumescimento nesta região é devido principalmente à hidratação dos cátions interlamelares e causa um espaçamento entre as lamelas que pode variar de 100 a 200 nm. No entanto, a montmorilonita saturada por cátions polivalentes não apresenta expansão interlamelar além de 100 nm (Figura 7a), porque o efeito repulsivo de hidratação dos íons é compensado pela atração eletrostática entre os cátions e as camadas do silicato. Quando os cátions interlamelares são monovalentes, como o Na^+ ou Li^+ , (Figura 7b), a adsorção de água é tal que o espaçamento entre as lamelas pode aumentar abruptamente até 300 - 400 nm e continuar aumentando de acordo com o conteúdo de água. Este é o fenômeno de intumescimento osmótico, nome que vem da força de repulsão devido à atração entre as lamelas, e é limitado somente pelas forças de Van der Waals (LUCKHAM; ROSSI, 1999). Estas forças são mais intensas quando as partículas estão próximas umas das outras, como é o caso de suspensões muito concentradas, e se tornam mais fracas com o aumento da distância entre elas (SOUZA SANTOS, 1975).

Figura 7 - Estruturas de (a) argila montmorilonítica policatiônica; (b) argila montmorilonítica sódica; e (c) argila montmorilonítica modificada com um sal quaternário de amônio.

O tratamento de uma argila com sais solúveis para mudar os cátions trocáveis adsorvidos fornece um maneira de alterar algumas propriedades do sistema argila e água, uma vez que as forças de interação ou de ligação entre as partículas são alteradas. Argilas com sódio como cátion trocável (argilas sódicas) têm na superfície do argilomineral uma água frouxa, de modo que essa água exerce pouca força de ligação entre as partículas dos argilominerais. E em decorrência do sódio como cátion trocável adicionado às esmectitas, os aglomerados são destruídos, e tem-se grande número de clivagens basais, chegando até a individualização das camadas estruturais 2:1 de 100 nm de espessura, atingindo áreas específicas de cerca de 800 m²/g (SOUZA SANTOS, 1975).

Na estrutura da argila montmorilonita (MMT) 80% dos cátions trocáveis estão nos planos basais e no espaço interlamelar e 20% nas superfícies laterais externas das partículas. Por isso, os cátions podem ser adsorvidos por atração eletrostática no plano basal ou por formação de ligações covalentes com grupos funcionais nas arestas quebradas.

A troca catiônica, como mencionado anteriormente, é facilitada quando o argilomineral anidro é colocado em água, pois nessas condições os cátions interlamelares são mais suscetíveis de serem trocados por outros cátions como os de surfatantes catiônicos, incluindo os cátions de sais quaternários de alquilamônio (Figura 7c), monômeros e iniciadores catiônicos, e também macromoléculas (SINHA-RAY; OKAMOTO, 2003).

A modificação da argila pelo sal quaternário de alquilamônio está representada esquematicamente na Figura 8 (VOORN, 2006). Devido às cargas negativas permanentes

localizadas na face das lamelas de argila, ocorre a troca do cátion Na^+ pelo sal de alquilamônio por interação eletrostática.

Figura 8 – Adaptação de esquema da modificação da argila MMT por interação eletrostática de cátions de sal quaternário de amônio que são trocados com os íons Na^+ localizados na face das lamelas (VOORN, 2006).

2.2 Nanocompósitos poliméricos

A incorporação de materiais inorgânicos em polímeros é de significativo interesse teórico e experimental. As cargas minerais, como o carbonato de cálcio, a sílica, o caulim e o negro-de-fumo são utilizados como aditivos em polímeros por mais de séculos com a finalidade de produzir materiais compósitos com propriedades não atingidas pelas fases individuais (JORDAN *et al.*, 2005).

Todavia, a transição de micropartícula para nanopartícula leva a mudanças significativas nas propriedades, uma vez que muitas interações físicas e químicas importantes são governadas por superfícies. Um material nanoestruturado pode ter propriedades substancialmente diferentes se produzido com a mesma composição, porém em escala maior (FARZANA; HUSSAIN, 2005).

Pode-se dizer que um progresso científico notável na habilidade de fabricar, manipular e auto-organizar compostos orgânicos e inorgânicos em escala de nanômetros têm revolucionado a maneira de projetar e produzir tais materiais compósitos (BOURGEAT-LAMI, 2002).

A adição de cargas inorgânicas aos polímeros para produzir materiais baratos, pode vir a resultar em materiais com excelentes propriedades, tais como rigidez, tenacidade, resistência química, propriedades de barreira e estabilidade térmica. Tais mudanças nas propriedades dependem de vários fatores, tais como: natureza e propriedades da carga, tamanho e forma das partículas e a interação entre as partículas e a matriz do polímero. A eficiência do reforço vai depender da qualidade da dispersão e da adesão entre a matriz e a carga (SAMAKANDE *et al.*, 2007).

O termo nanocompósito polimérico tem sido usado para designar uma nova e ampla classe de materiais compósitos, na qual a matriz polimérica é reforçada com partículas com pelo menos uma de suas dimensões inferior a 100 nanômetros.

A característica morfológica que é de fundamental importância no entendimento da relação estrutura-propriedade dos materiais em escala de nanômetros é a razão área superficial por volume dos materiais de reforço (THOSTENSON; LI; CHOU, 2005).

Os nanocompósitos podem ser classificados de acordo com a forma e as dimensões dos materiais de reforço. Quando as três dimensões do material de reforço estão na ordem de nanômetros, têm-se cargas isodimensionais, como as nanopartículas esféricas de sílica. Quando duas dimensões estão na escala de nanômetros e a terceira é maior, formando estruturas alongadas, têm-se os materiais fibrosos como as nanofibras e os nanotubos. Quando apenas uma das dimensões está na escala de nanômetros, têm-se os materiais em camadas como o grafite e os silicatos em camadas ou lamelares. Neste caso a carga tem a forma de folhas com cerca de um nanômetro de espessura por centenas ou até milhares de nanômetros de comprimento (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000).

2.3 Nanocompósitos de polímero e silicatos lamelares

Os nanocompósitos de polímero e silicatos lamelares - PLSN (“Polymer-layered silicate nanocomposites”) foram reportados pela primeira vez por Blumstein (1961), (LEBARON, WANG, PINNAVAIA, 1999). Todavia, foi somente após um grupo de pesquisadores dos laboratórios da Toyota relatar a primeira aplicação prática e industrial do nanocompósito Nylon6/MMT que esta classe de materiais teve o interesse despertado no meio acadêmico e industrial. Estes pesquisadores demonstraram que adição de uma pequena quantidade da argila montmorilonita resultou em acentuada melhoria das

propriedades mecânicas, térmicas e reológicas do nanocompósito obtido, sem sacrificar outras propriedades como a resistência ao impacto (FU; QUTUBUDDIN, 2000).

No entanto, os silicatos lamelares puros contêm íons hidratados de Na^+ ou K^+ , e obviamente neste estado só são miscíveis em polímeros hidrofílicos, tais como o poli (óxido de etileno) PEO ou álcool polivinílico (PVA). Uma das alternativas para tornar os silicatos miscíveis em outras matrizes poliméricas é tornar sua superfície hidrofílica em hidrofóbica através de reações de troca iônica com cátions de surfatantes, como os cátions de sais quaternários de alquilamônio e alquilfosfônio, que podem fornecer grupos funcionais para reagir com a matriz do polímero ou em alguns casos até iniciar a polimerização dos monômeros entre as lamelas da argila, melhorando a resistência da interface do silicato inorgânico com a matriz polimérica (RAY; OKAMOTO, 2003).

Alternativamente as argilas podem ser tratadas com monômeros catiônicos ou iniciadores para serem obtidos híbridos de argila-monômero ou argila-iniciador, respectivamente. As argilas híbridas podem ser usadas na polimerização “in-situ” com a finalidade de ser induzida mais eficazmente a polimerização entre as lamelas (UTHIRAKUMAR *et. al.*, 2005).

Dependendo da natureza dos componentes usados e do método de preparação três tipos principais de compósitos podem ser obtidos quando lamelas de argila são associadas com um polímero. A Figura 9 mostra que quando o polímero não é capaz de intercalar as lamelas da argila, apresentando fases separadas, tem-se a formação de um microcompósito de propriedades mecânicas pobres. Outra possibilidade é a obtenção de nanocompósito de estrutura intercalada, na qual uma ou mais cadeias de polímero estão inseridas no espaço interlamelar; a presença da cadeia de polímero afasta as lamelas da argila, porém a estrutura ordenada é mantida. Quando se obtém uma dispersão completa das lamelas individuais da argila na matriz do polímero, tem-se o nanocompósito delaminado ou esfoliado. Também podem existir nanocompósitos com estruturas intermediárias, parte intercalada e parte esfoliada (FU; QUTUBUDDIN, 2001). Duas técnicas complementares são usadas com a finalidade de caracterizar estas estruturas. A difração de raios X (DRX) é usada para identificar estruturas intercaladas. Em tais nanocompósitos a estrutura lamelar repetitiva é bem preservada, permitindo a determinação do espaçamento interlamelar, pois a intercalação das cadeias de polímeros, geralmente aumenta o espaço entre as lamelas, levando a uma mudança do pico de difração em direção a ângulos menores.

Todavia, quanto mais a estrutura estiver esfoliada, os picos de difração não serão mais visíveis no DRX devido à perda do registro da estrutura em lamelas, ou porque o alargamento do espaço interlamelar excedeu 6 nm no caso de estruturas esfoliadas ordenadas ou não apresentam mais ordenamento e, neste último caso, a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) é usada para caracterizar a morfologia do nanocompósito (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000).

Figura 9 - Esquema das estruturas de compósitos polímero/silicato lamelar: (a) microcompósito de fases separadas, (b) nanocompósito intercalado, (c) nanocompósito esfoliado (GIANNELIS; KRISHNAMOORTI; MANIAS, 1999).

A dispersão homogênea das lamelas da argila, como fase reforço na matriz polimérica, é uma das formas mais importantes dos “nanocompósitos híbridos orgânico-inorgânico” devido ao reforço máximo obtido de várias propriedades uma vez que se combinam os melhores atributos dos sólidos inorgânicos e as vantagens de manuseio e processabilidade dos polímeros orgânicos. Além disso, como resultado da imensa área interfacial por unidade de volume, os nanocompósitos do tipo polímero-argila possuem propriedades únicas que não podem ser encontradas em compósitos convencionais (ZHANG *et. al*, 2005).

As argilas esmectitas mais empregadas na obtenção de nanocompósitos são a montmorilonita, a hectorita e a saponita. Algumas das propriedades dessas argilas constam da Tabela 1 (RAY; OKAMOTO, 2003).

Tabela 1 - Fórmulas químicas e parâmetros dos filossilicatos 2:1 (RAY; OKAMOTO, 2003).

Filossilicatos 2:1	Fórmula química	CTC	Tamanho de
		(meq/100g)	partícula (nm)
Montmorilonita	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	110	100-150
Hectorita	$M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	120	200-300
Saponita	$M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	86,6	50-60

M, cátion monovalente; x, grau de substituição isomórfica (entre 0,5 e 1,3).

2.3.1 Métodos de obtenção de nanocompósitos

Entre os principais processos utilizados para preparar nanocompósitos de polímeros-silicatos lamelares podem ser citados:

a. Esfoliação-adsorção

Neste método o silicato lamelar é esfoliado em lamelas individuais usando um solvente no qual o polímero é solúvel. As lamelas do silicato são mantidas unidas por forças fracas, podendo se dispersar em um solvente adequado. O polímero então se adsorve nas lamelas dispersas e, após a retirada do solvente, as lamelas se reagrupam formando uma estrutura ordenada em multicamadas, contendo o polímero intercalado entre elas (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000). Esta técnica tem sido mais largamente empregada com polímeros hidrofílicos. Aranda e Ruiz-Hitzky (1992) relataram a primeira preparação de nanocompósitos de poli (óxido de etileno) PEO e argila montmorilonita sódica (Na^+ -MMT) utilizando diferentes solventes tais como, água, acetonitrila e metanol.

b. Intercalação no estado fundido

Nesta técnica, o silicato lamelar é misturado com a matriz polimérica no estado fundido. Sob estas condições e se a superfície da lamela da argila é suficientemente compatível com o polímero escolhido, este pode penetrar entre as lamelas da argila intercalando-as e, eventualmente, esfoliando-as. Este método apresenta duas vantagens em relação aos demais: não precisar usar solvente orgânico, logo não é nocivo ao meio ambiente, e ser compatível com as atuais técnicas de processamento como extrusão e injeção. A intercalação pode ser feita com auxílio de cisalhamento por extrusão ou por misturador interno (VAIA *et al.*, 1995; VAIA *et al.*, 1996 VAIA *et al.*, 1997).

c. Polimerização *in-situ* intercalativa

Nesta técnica o silicato lamelar é intumescido no monômero, o qual é subsequentemente polimerizado. A polimerização pode ser iniciada por calor ou radiação, pela difusão de um iniciador desejado, por um iniciador orgânico, ou através da troca catiônica no espaço interlamelar da argila antes da etapa de intumescimento no monômero. A estrutura final obtida pode ser intercalada ou esfoliada (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000; RAY; OKAMOTO, 2003).

Doh e Cho (1998) empregaram a polimerização em massa nas sínteses de nanocompósitos de PS com argila MMT sódica modificada com vários cátions alquilamônio: alquil de sebo hidrogenado benzil dimetil amônio, di(alquil de sebo hidrogenado) dimetil amônio e alquil de sebo hidrogenado 2-(etil hexil) dimetil amônio. Os nanocompósitos obtidos apresentaram estrutura intercalada.

Akelah e Moet (1996) prepararam nanocompósitos intercalados de PS e argila MMT modificada com cátions reativos do cloreto de vinil benzil trimetil amônio através da polimerização *in situ*. A argila organofílica foi intumescida em solvente orgânico, a acetonitrila. Foram obtidos nanocompósitos com estrutura intercalada, no entanto o inconveniente deste processo foi que a macromolécula obtida não foi o PS puro, mas um copolímero do PS com os cátions vinil benzil trimetil amônio.

Wang *et al.* (2002) sintetizaram nanocompósitos de PS com a argila Cloisite 10A, que é uma MMT modificada com o cátion (alquil de sebo hidrogenado) benzil diemtil amônio, e também com a argila MMT modificada com o cátion reativo hexadecil vinil benzil dimetil amônio (VB16). Através da técnica de polimerização em solução os nanocompósitos de PS e MMT- Cloisite 10A e PS e argila MMT- VB16 apresentaram estrutura intercalada.

2.4 Polimerização em meios dispersos

O meio ambientalmente mais correto para fazer reações de polimerização radicalar livre (convencional ou controlada) é o meio aquoso, através dos processos em emulsão, micro e miniemulsão, e também de polimerização em suspensão (GILBERT, 1995).

Na microemulsão as condições são escolhidas e as gotas de monômero são tão pequenas (tipicamente partículas com raio 10–30 nm) que se tornam o local da polimerização. Um cossurfatante, como o hexanol é usado para obter o tamanho dessas

gotas. A polimerização em suspensão acontece dentro das gotas enormes de monômero, o iniciador é solúvel na fase orgânica e é empregado um agente estabilizante, que não forma micelas (VAN HERK, 2005). Nanocompósitos de poli (metil metacrilato) e argila comercial Cloisite 15A (MMT modificada com o cátion di(alquil de sebo hidrogenado) dimetil amônio) foram sintetizados através da polimerização em suspensão e a estrutura obtida foi intercalada (CLARKE *et al.*, 2009).

2.4.1 Resumo histórico sobre a polimerização em emulsão

A polimerização em emulsão é caracterizada por um sistema, no qual os monômeros encontram-se dispersos em uma fase contínua, que é a água, pela adição de um surfatante em uma concentração acima da concentração micelar crítica (cmc) e são polimerizados pelos radicais livres provenientes da decomposição de um iniciador hidrossolúvel.

Nos sistemas em emulsão a polimerização ocorre nas partículas inchadas com monômero. O produto final de uma reação de polimerização em emulsão é uma dispersão estável de um polímero em um meio essencialmente aquoso, o qual recebe o nome de látex sintético para diferenciar do látex de origem natural que é um líquido leitoso proveniente de mais de 200 plantas, mais notavelmente, da “*Hevea brasiliensis*” árvore da América do Sul.

O desenvolvimento do processo industrial de polimerização em emulsão em larga escala teve início durante a segunda guerra mundial por empresas americanas com a produção da borracha sintética (estireno-butadieno).

Em 1947 o mecanismo de polimerização em emulsão de monômeros hidrofóbicos, em processo batelada foi à base da teoria qualitativa de Harkins (VAN HERK, 2005). O interesse de Harkins foi o entendimento do papel das substâncias de superfície ativa na polimerização emulsão. As características essenciais da teoria de Harkins foram:

- ✓ A função principal das gotas de monômero é servir como reservatório de monômero.
- ✓ O principal local de início da formação das partículas de polímero são as micelas de emulsificante inchadas de monômero,
- ✓ O principal local de polimerização é a partícula de polímero. Durante a polimerização o monômero se difunde através da fase contínua e partículas crescem por adsorção e subsequente polimerização.

- ✓ Pode ocorrer alguma nucleação na fase aquosa, no entanto é pouco significativa com o aumento da quantidade de surfatante.
- ✓ O crescimento das partículas leva a um aumento da área superficial, ocasionando adsorção de emulsificante da fase aquosa, o que causa a dissolução das micelas.
- ✓ A nucleação termina quando não há mais micelas presentes, e a maior parte da polimerização acontece nas partículas de polímeros.
- ✓ A absorção contínua de monômero durante o crescimento das partículas de polímero intumescidas com monômero leva ao desaparecimento das gotas de monômero como fase separada, o que acontece depois do desaparecimento das micelas e o sistema por isso se constitui apenas de partículas de polímero intumescidas com monômero.

Em 1948 foi apresentada a teoria de Smith-Ewart, a qual se baseou nos mecanismos da teoria de Harkins, e foi sem dúvida o avanço mais importante em polimerização em emulsão e tem sido até então objeto de discussão e contínuo refinamento (GILBERT, 1995). Esta teoria preve a velocidade de reação e sua dependência com as concentrações dos principais componentes do sistema. A velocidade de reação é considerada igual à velocidade total de polimerização das micelas de surfatante nucleadas que se transformam em partículas de polímero. Não há polimerização na fase aquosa ou nas gotas de monômero.

A velocidade total pode ser igual à velocidade em cada partícula de polímero multiplicada pelo número de partículas de polímero.

$$R_p = K_p [M]_p \bar{n} \frac{N_p}{N_A} \quad (2)$$

Na qual $[M]_p$ = concentração de monômeros nas partículas de látex,

K_p = constante da velocidade de propagação

N_A = número de Avogadro

N_p = número de partículas

$\bar{n}$ = número médio de radicais por partículas

A teoria quantitativa de Smith e Ewart foi centrada primeiramente na previsão do número médio de partículas criadas por nucleação nas micelas de surfatante e na velocidade de polimerização em cada partícula. Esta teoria opera nos três intervalos do

processo de polimerização e define três casos para a cinética. Os intervalos correspondem aos três estágios da teoria de Harkins.

A outra parte desta teoria se concentrou no cálculo do número médio de radicais por partícula. Foi considerado que enquanto a concentração de monômero nas partículas estiver constante, o número de partículas determinará a velocidade da polimerização. O número de partículas denota o número de partículas com n ocupação de radicais. Smith–Ewart propuseram três casos limitantes: Caso 1: $\bar{n} \ll 0,5$, Caso 2: $\bar{n} = 0,5$ e Caso 3: $\bar{n} \gg 0,5$. O caso 2 é denominado sistema “zero-um” e foi o único que recebeu o tratamento matemático completo por Smith–Ewart. Este caso é aplicável para a maioria das polimerizações em emulsão. Neste sistema quando um radical entra em uma partícula “morta” ($n=0$), ela torna-se uma partícula viva ($n=1$) e a polimerização prossegue até que outro radical entre nesta partícula ($n=2$). Devido à alta velocidade de terminação os dois radicais terminam instantaneamente, e a partícula é considerada novamente “morta” antes que uma propagação significativa ocorra. Ou seja, a saída de radicais é desprezível e por isso as partículas contêm um ou zero radical e a velocidade de polimerização é fortemente dependente do número de partículas, por isso a concentração de iniciador e surfatante é de grande importância. Todavia, se cada radical estiver presente um tempo médio, ou os dois estiverem presentes metade do tempo, então se pode dizer que $\bar{n} = 0,5$ e com isso a teoria de Smith–Ewart passa a ser denotada como $\bar{n}=0,5$ ou ainda como sistema compartimentalizado, visto que nenhuma partícula tem mais de um radical e os radicais em partículas diferentes são invisíveis uns aos outros.

Os outros dois casos não foram tratados completamente por eles. Outros aperfeiçoamentos do modelo de cinética de polimerização em emulsão de Smith-Ewart foram desenvolvidos posteriormente, e os casos mais comumente aplicados são: o caso 2, aplicável para radicais que escapam facilmente das partículas e sofrem terminação na fase aquosa, sendo que a velocidade de polimerização é pouco afetada pelo número de partículas e o caso 3, no qual $\bar{n} \gg 0,5$ (ausência de sistema compartimentalizado) ocorre quando o tamanho da partícula é suficientemente grande, de forma que dois ou mais radicais podem coexistir sem terminação instantânea ou podem migrar livremente entre partículas.

A polimerização em emulsão foi baseada originalmente na teoria qualitativa de Harkins e no tratamento quantitativo de Smith–Ewart, seguido de muitas outras

importantes contribuições para o melhor entendimento e evolução desta teoria (VAN HERK, 2005).

2.4.1.1 Princípios básicos da polimerização em emulsão

Os principais componentes da polimerização em emulsão são: o meio dispersante (comumente água), um iniciador geralmente solúvel na fase contínua, o monômero(s) insolúvel em água, um estabilizador coloidal, o qual pode ser adicionado ou formado “in-situ”. O estabilizador usado é um agente de superfície ativa (emulsificante ou surfatante) que se adsorve nas interfaces e fornece estabilização por efeito eletrostático, estérico ou ambos. Quando a concentração é acima da concentração micelar crítica (cmc) há formação de micelas cujo núcleo é intumescido com monômero (GILBERT, 1995).

Na polimerização radicalar livre em emulsão pelo processo batelada, o monômero esta dividido em três partes (pelo menos duas quando não há micelas presente): na grande gota de monômero (diâmetro maior que 1 μm) formada por agitação e adsorvida na interface; na fase contínua que geralmente é a água (concentração de saturação), a qual também dissolve o iniciador e as moléculas de surfatante livre; e nas micelas, quando a concentração de surfatante é maior que a concentração micelar crítica (cmc).

A polimerização radicalar livre é representada por três etapas básicas: iniciação, propagação e terminação. Na iniciação térmica, admite-se que ocorra uma decomposição térmica do iniciador em radicais livres. A propagação é a fase de crescimento da macromolécula (reação mais importante para consumo do monômero). Na terminação, a desativação de uma molécula em crescimento, pode ocorrer por combinação e/ou desproporcionamento. Quando a interrupção é causada pela reação de dois radicais livres, o processo é chamado de combinação. Quando é causada pela transferência de um átomo de hidrogênio de uma para outra cadeia em crescimento, saturando-se uma extremidade e criando-se uma dupla ligação na extremidade da outra cadeia, o processo chama-se desproporcionamento. Quando é causada pela reação com uma molécula inativa, a qual passa a radical livre, o processo é chamado de transferência de cadeia, MANO (1999).

Iniciação: Decomposição do iniciador, por exemplo, do iniciador persulfato:

Propagação do radical monomérico:

Terminação por combinação:

Terminação por desproporcionamento:

Terminação através da adição de um agente de transferência de cadeia:

Na qual k_d : coeficiente de velocidade de decomposição do iniciador (s^{-1}),

$k_{pi,aq}$: coeficiente de velocidade de propagação dos radicais na fase aquosa, provenientes da decomposição do iniciador com os monômeros ($L \text{ mol}^{-1} \cdot s^{-1}$);

k_t : coeficiente de velocidade de terminação na fase aquosa ($L \text{ mol}^{-1} \cdot s^{-1}$);

A: agente de transferência de cadeia.

Como resultado do caráter hidrofílico do iniciador os radicais são produzidos na fase aquosa, na qual a polimerização tem início. Isto é uma importante característica da polimerização em emulsão que afeta o processo de formação de partícula e a cinética. O monômero não é polimerizado nas gotas. O principal local da polimerização é dentro das partículas de látex intumescidas com monômero, as quais são formadas no início da polimerização ou podem ser adicionadas primeiramente como no caso da polimerização em semente (GILBERT, 1995).

Na polimerização em emulsão quando se trabalha com monômeros com baixa solubilidade em água, porém com iniciadores muito polares, tais como os persulfatos de sódio, potássio e amônio, os radicais monoméricos formados a partir da decomposição destes iniciadores, adquirem características hidrofílicas, aumentando sua solubilidade em água e reduzindo a probabilidade de entrada nas partículas de polímero. A entrada de um radical nas partículas de polímero ocorre quando o radical oligomérico atingir um tamanho de cadeia crítico de polimerização, conhecido como “ z ” que dependerá da característica de

cada monômero. A velocidade de propagação dos radicais na fase aquosa é muito baixa e depende da solubilidade e da concentração do monômero nesta fase (GOICOECHEA; BARANDIARAN, 2006).

O mecanismo de nucleação das partículas de polímero em emulsão pode ocorrer de três maneiras distintas (Figura 10): nucleação micelar, nucleação homogênea e nucleação coagulativa. A nucleação e polimerização nas gotas de monômero não são consideradas porque elas estão presentes em menor número e são muito maiores (1 a 10 μm) do que as micelas (10 a 20 nm), resultando em baixa probabilidade de captura dos oligorrádicaes gerados na fase aquosa (VAN HERK, 2005).

Figura 10 - Esquema representativo da teoria da nucleação micelar, da nucleação homogênea e da coagulativa (adaptado de VAN HERK, 2005).

2.4.1.2 Mecanismo de nucleação micelar

Em 1947 a teoria qualitativa mais importante sobre o mecanismo de polimerização em emulsão foi desenvolvida por Harkins com base nas observações experimentais das reações do monômero estireno e de outros monômeros muito pouco solúveis na fase aquosa. A nucleação micelar é predominante quando a concentração de surfatante está acima da concentração micelar crítica - cmc (concentração de surfatante a partir da qual as moléculas se associam em micelas) e quando os oligômeros (molécula anfótera formada

quando o radical iniciador propaga com o monômero na fase aquosa até que o grau de polimerização crítico z é atingido) entram nas micelas.

Com base no número de partículas e na existência de uma fase descontínua constituída de gotas de monômeros atuando como reservatório, três intervalos podem existir durante o progresso da polimerização em emulsão de acordo com o modelo de Smith-Ewart (VAN HERK, 2005).

Figura 11 - Etapas de polimerização em emulsão de acordo com o modelo de Smith-Ewart (adaptado de VAN HERK, 2005).

Intervalo I: Nucleação das partículas

É uma fase transitória e rápida, que corresponde ao início da polimerização em emulsão. O sistema apresenta grandes mudanças, e ocorre à nucleação das partículas. A velocidade de polimerização aumenta até que o número de partículas seja definido.

Intervalo II: Crescimento das partículas

O intervalo II é caracterizado por um número constante de partículas e pela presença de gotas de monômero. Se há inicialmente micelas presente (agregados de surfatantes), à medida que decorre a polimerização elas crescem e passam a ser denominadas partículas de polímero inchadas de monômero. A concentração de monômero dentro das partículas é mantida constante pela difusão do monômero das gotas de monômero através da fase

aquosa. A velocidade de polimerização pode permanecer constante ou aumentar lentamente. Esta etapa termina quando a formação de partículas é cessada. A transição entre o intervalo II e o seguinte depende da solubilidade do monômero na fase aquosa, isto é, quanto maior a solubilidade mais rápida será a transição do intervalo II para o III.

Intervalo III: Esgotamento do monômero

O intervalo III começa com o desaparecimento das gotas de monômero. A concentração de monômero nas partículas e na fase aquosa diminui continuamente.

2.4.1.3 Mecanismo de nucleação homogênea

A derivação de uma teoria separada para nucleação homogênea foi proposta por Fitch (1997). A nucleação homogênea ocorre pela precipitação de oligorradicais, formados na fase aquosa, sobre eles mesmos com grau de polimerização crítico (J_{crit}) que é responsável pela precipitação, ou seja, um dos principais destinos do radical monomérico de grau de polimerização z será a propagação até alcançar um grau crítico, j_{crit} que é maior do que z . Neste grau de polimerização, os oligômeros tornam-se 'insolúveis'. Na ausência de surfactante adicionado, grupos terminais do iniciador (por exemplo: SO_4^-) asseguram a estabilidade coloidal. Esse mecanismo é a nucleação homogênea. Todos os novos radicais que escapam da terminação na fase aquosa formarão partículas. Após um número suficiente de partículas formadas, a captação de radicais com grau de polimerização z por partículas pré-existentes se torna competitiva com a nucleação homogênea (crescimento propagacional com grau de polimerização j_{crit}) e como não existem micelas presentes para capturar os radicais z (o que levaria a formação de novas partículas) a formação de partículas é terminada. Desta forma, o número de partículas é muito menor, e o tamanho máximo de partículas muito maior, do que na presença de surfactante. A nucleação termina quando uma quantidade suficiente de partículas de látex é formada, de maneira tal que ocorra preferencialmente a adsorção sobre essas partículas do que formação de nova molécula anfótera (GILBERT, 1985; FITCH, 1971, VAN HERK, 2005).

2.4.1.4 Mecanismo de nucleação coagulativa

O mecanismo de polimerização em emulsão de monômeros hidrofílicos como o acetato de vinila (solubilidade em água maior que 1%), mostrou que este monômero apresenta um comportamento diferente do proposto pela teoria clássica de Smith-Ewart. Foi observada a formação de partículas secundárias, que seriam formadas pela polimerização do monômero na fase aquosa seguida de coagulação dos oligômeros formados até sua estabilização na forma de novas partículas poliméricas. Este mecanismo é mais conhecido como o mecanismo de nucleação coagulativa, que é uma extensão do mecanismo de nucleação homogênea (GILBERT, 1995; FITCH, 1997).

Na nucleação coagulativa as espécies formadas inicialmente por precipitação ou por inclusão nas micelas são partículas coloidais instáveis. Por esta razão, essas partículas primárias coagulam até que seja atingida uma estabilidade coloidal, chamada então de partículas maduras e as espécies instáveis são chamadas de partículas precursoras. Podem existir dois tipos de partículas precursoras, as primárias que são formadas inicialmente pela nucleação homogênea e as secundárias, que correspondem à agregação de duas ou mais partículas precursoras primárias. Como as partículas maduras são geradas por coagulação e crescimento das partículas precursoras formadas inicialmente, sua velocidade de formação, assim como a velocidade de formação das partículas precursoras aumenta progressivamente com o passar do tempo. A nucleação, segundo essa teoria, deve terminar quando a quantidade de partículas maduras formadas for suficiente para absorver todas as espécies oligoméricas e todas as partículas precursoras. Dessa forma, as partículas precursoras não terão tempo de coagular e crescer para formar novas partículas. Quando o sistema atinge este estágio, os radicais livres presentes na fase aquosa sofrem o fenômeno da inclusão antes de gerarem novas partículas (GILBERT, 1985).

2.4.1.5 Constituintes de uma polimerização em emulsão

Formulações em escala de laboratório contem monômero, água, iniciador, surfatante, e algumas vezes tampão e agentes de transferência, no entanto fórmulas industriais são muito mais complexas, podendo ter mais de vinte componentes. O tipo e a concentração dos surfatantes também são determinantes na estabilidade de um látex.

2.4.1.6 Surfatantes empregados em reações de polimerização em emulsão

A designação de surfatante é uma condensação da expressão na língua inglesa “surface active agent” (agente de superfície ativa), também conhecido por sabão, estabilizante ou emulsificante, é uma molécula contendo segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos. O nome geral para este grupo é anfifático, indicando a tendência das moléculas de se auto-arranjarem nas interfaces óleo-água. A propriedade de ser adsorvido nas interfaces reduzindo as tensões interfaciais decorre da estrutura química destas substâncias as quais se constituem de moléculas que apresentam uma parte apolar, hidrocarbônica e uma parte polar ou iônica. A parte hidrocarbônica geralmente é formada por mais de oito átomos de carbono e a parte polar consiste de um grupo iônico ou polar ou uma combinação dos dois. A parte hidrocarbônica tem pouca afinidade por moléculas de água em contraste com a parte polar da molécula que possui forte afinidade, resultado de interações tipo íon- dipolo e dipolo-dipolo.

Na polimerização em emulsão os surfatantes servem para desempenhar três importantes funções: estabilização das gotas de monômero, geração de micelas e estabilização das partículas de polímeros em crescimento, levando a um produto final estável.

Os surfatantes estabilizam os látices por diferentes mecanismos de repulsão: eletrostática, estérica e eletroestérica.

Os surfatantes são classificados de acordo com o grupo hidrofílico associado ao grupo hidrofóbico:

- Aniônicos: a parte hidrofílica é um ânion;
- Catiônicos: a parte hidrofílica é um cátion;
- Anfotéricos: apresentam uma carga positiva e uma negativa na parte hidrofílica da molécula, exibindo propriedades aniônicas a valores maiores de pH e propriedades catiônicas a baixos valores de pH;
- Não iônicos: a parte hidrofílica é um componente não iônico como a cadeia dos óxidos de etileno;
- Espécies oligoméricas: formadas “in-situ” quando radicais SO^{4-} reagem com algumas unidades de oligômeros na fase aquosa, levando a propriedades de superfície ativa que podem vir a estabilizar um látex.

Estabilizadores eletroestéricos, combinam funcionalidades estéricas e eletrostáticas, o componente hidrofílico permanece na água e fornece ambas, estabilidade coloidal e estérica, e sob condições apropriadas de pH e carga eletrostática.

Os surfatantes aniônicos mais comuns estão os sulfatos e sulfonatos. O uso destes surfatantes geralmente resulta em látices monodispersos (VAN HERCK, 2005).

A maioria dos surfatantes convencionais utilizados industrialmente e principalmente os de uso doméstico se descartados no meio ambiente são tóxicos para os microorganismos responsáveis pela degradação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, o que pode acarretar um desequilíbrio ambiental. Outro problema produzido pelos surfatantes não biodegradáveis é a diminuição da tensão superficial da água e consequentemente aumento na formação de espumas sobre os rios e lagos, o que leva a diminuição da luminosidade e queda na quantidade de O_2 dissolvido na água, eliminando a vida aquática. Outra inconveniência na utilização de surfatantes convencionais seria o fenômeno de migração destas moléculas das partículas de látex provocada pela adição de solventes orgânicos ou por taxas de cisalhamento elevadas podendo levar a coagulação do látex. Em aplicações de revestimentos este fenômeno pode resultar na migração das moléculas para superfície do filme.

Para contornar o problema ambiental gerado pelos surfatantes convencionais, os mesmos podem ser substituídos por surfatante biodegradável do tipo álcool graxo etoxilado. Com relação às limitações de aplicação do látex estão sendo empregados surfatantes reativos que se ligam quimicamente as partículas de látex evitando o fenômeno de dessorção.

Surfatantes reativos podem ser a combinação de um surfatante e um iniciador (*inisurf*) ou a combinação de um surfatante e um agente de transferência de cadeia (*transurf*) ou um grupo capaz de copolimerizar durante a polimerização (*surfmer*). Quando o surfatante polimérico possui grupos iônicos em sua estrutura molecular ocorrem efeitos combinados de estabilização estérica e eletrostática. Os mesmos apresentam uma atividade superficial, isto é, estabilizam a emulsão, além de participarem da reação de polimerização devido à presença de uma dupla ligação em sua molécula (GUYOT, 1999).

Finalmente, a polimerização radicalar heterogênea em meio aquoso é o processo industrial mais importante na produção de polímeros sintéticos; e dentre esses a polimerização em emulsão é o processo radicalar heterogêneo em meio aquoso mais largamente empregado e estudado. Apesar de inúmeras vantagens, o processo de

polimerização em emulsão também apresenta limitações, tais como, o complexo mecanismo de nucleação, a baixa difusão de monômeros muito hidrofóbicos através da fase aquosa, a problemática para se obter um copolímero homogêneo, uma vez que a transferência de massa das gotas para as partículas em crescimento pode ser dificultada devido à diferença de solubilidade em água dos comonômeros.

Considerada uma derivada da polimerização em emulsão que leva ao mesmo tipo de látex final, a polimerização em miniemulsão leva vantagens em relação ao mecanismo e a cinética.

2.4.2 Polimerização em miniemulsão

Ugelstad, El-Aasser e Vanderhoff (1973) foram os primeiros a observar que a dispersão do monômero estireno no meio reacional, na forma de pequenas gotas estáveis ($< 1 \mu\text{m}$) poderia ser responsável pela formação de grande parte das partículas de polímero. O tamanho das gotas suficientemente reduzido tornou-as capazes de competir eficazmente para a captura dos radicais livres.

Em outro estudo os autores verificaram ao adicionar uma pequena quantidade de surfatante que grande parte da fração das partículas de polímeros formou-se por nucleação nas gotas (HANSEN; UGELSTAD (1979).

O processo que envolve a conversão das gotas de monômeros em partículas de látex foi chamado de polimerização em miniemulsão. A principal diferença entre as técnicas de polimerização em emulsão e em miniemulsão é a etapa de nucleação das partículas. Na polimerização em emulsão, a formação das partículas ocorre em dois locais prováveis: nas micelas (nucleação micelar) e na fase aquosa (nucleação homogênea). Na polimerização em miniemulsão as reações ocorrem de maneira isolada (sistema compartimentalizado), ou seja, a nucleação acontece nas gotas de monômero, sendo o meio contínuo (fase aquosa) utilizado para transporte de iniciadores, subprodutos e calor. Nesta técnica o monômero é previamente emulsificado em pequenas gotas, as quais são estabilizadas por uma combinação de surfatantes e co-estabilizadores. Em um sistema ideal (nucleação de 100% das gotas) a polimerização se processa de maneira isolada (sistema compartimentalizado), ou seja, no interior das gotas de monômero, não ocorrendo transferência de monômero entre gotas ou de gotas para partículas de látex, via difusão pela fase aquosa. Para monômeros hidrofóbicos as gotas de monômero estabilizadas

funcionam como “nanoreatores” para os quais o meio contínuo (fase aquosa) é utilizado para transporte de iniciadores, radicais oligoméricos e subprodutos (LANDFESTER, 2003).

No entanto, para que as gotas de monômeros possam competir para a entrada dos radicais e se tornem sítios preferenciais para a nucleação das partículas, seu tamanho deve ser suficientemente reduzido, e isto pode ser conseguido pela redução do tamanho das gotas para tamanhos de 50-500 nm, através do cisalhamento produzido por dispersores de alta velocidade, ultrassom e homogenizadores de alta pressão (OUZINEB *et al.*, 2006). O ultrassom é empregado para a homogeneização de quantidades menores (escala laboratorial) e os demais são para a emulsionar maiores quantidades (escalas piloto e industrial).

Todavia, quando uma emulsão aquosa de gotas de monômero é criada por agitação mecânica, ela produz uma distribuição de tamanhos de gotas, e diferentes tamanhos de gota geram diferenças de pressão nas mesmas, sendo maior nas gotas menores. Essa diferença de pressão resulta em um fluxo de massa por difusão de moléculas de monômero das gotas menores para as gotas maiores, fenômeno chamado de degradação por difusão molecular (“Ostwald ripening”). Se as gotas não forem estabilizadas quanto à degradação difusional, as maiores tenderão a crescer em função do desaparecimento das gotas menores.

O reforço na estabilização destas gotas tão pequenas vem da adição do chamado agente hidrofóbico. O agente hidrofóbico consiste de um álcool de cadeia longa como o hexadecanol (cossurfatante) ou um alceno como o hexadecano. A função de um álcool de cadeia longa pode ser de duplo efeito: limitar a coalescência através da formação de uma barreira na interface das gotas por combinação com o surfatante e/ou impedir a difusão do monômero das gotas pequenas para as gotas grandes através da geração de uma pressão osmótica dentro das gotas. O agente hidrofóbico hexadecano atua exclusivamente de acordo com o segundo mecanismo. A escolha e a quantidade do agente hidrofóbico e do cossurfatante a ser adicionada é a etapa chave para evitar a coalescência e a difusão molecular, garantindo uma miniemulsão estável (WANG, 1997; ASUA, 2002; LANDFESTER, 2003).

Considerando que a nucleação das gotas de monômero é o mecanismo predominante em polimerização em miniemulsão, esta técnica apresenta algumas vantagens em relação à polimerização em emulsão convencional, como por exemplo: a incorporação de

monômeros extremamente insolúveis em água (LANDFESTER, 2003a), a produção de látices com alto teor de sólidos (DO AMARAL, 2003), além da obtenção de materiais híbridos do tipo orgânico- inorgânico (SUN, *et al.*, 2004; CAUVIN *et al.*, 2005; MORAES, *et al.*, 2009).

2.5 Nanocompósitos de polímero-argila em meio aquoso

De acordo com a terminologia de polímeros e processos de polimerização em sistemas dispersos, uma partícula de látex híbrido é uma partícula de látex que tem massa molar elevada ou ainda uma partícula de látex que contém um material com ambas as fases, orgânica e inorgânica.

O número de métodos e abordagens para a produção de látices híbridos tem aumentado nos últimos dez anos. Não somente moléculas e partículas de látex, mas também arranjos de surfatantes, copolímeros em blocos e partículas inorgânicas tem sido usadas como blocos de construção (“building blocks”) para criar partículas de látex híbrido. Uma classificação geral para preparar partículas de látex híbrido e nanoestruturas foi introduzida por Bourgeat-Lami (2002). Seguindo estratégias diferentes que envolvem rotas químicas e métodos físico-químicos, os materiais orgânico-inorgânicos na escala de nanômetros podem ser organizados com diferentes graus de complexidade. A descrição hierárquica de diferentes arquiteturas dependendo da técnica de elaboração e morfologia dos colóides orgânico-inorgânicos então construídos. A polimerização em microemulsão e arranjos de surfatantes representam a abordagem mais simples dos materiais coloidais. Na segunda categoria de materiais colóides de polímero e/ ou inorgânicos sintetizados em etapas separadas são usados como suporte para ancorar covalentemente ou adsorver fisicamente grupos específicos na superfície. Estes grupos são definidos para promover interações com a matriz ou promover reatividade na polimerização. Na terceira classe de materiais, os colóides nanoestruturado orgânico- inorgânico, com morfologia específica, são produzidos através das técnicas de polimerização “in-situ” ou por métodos de auto-arranjo. Interações polímero-mineral podem ser proporcionadas por ligar covalentemente o polímero na superfície inorgânica ou através de interações físico-químicas.

Os aluminossilicatos naturais e sintéticos já foram empregados como radical iniciador em polimerização do estireno pelo grupo de Bittles, Chaudhuri, Benson (1964). A atividade catalítica foi demonstrada ser proveniente de um próton ativo associado ao

alumínio tetraédrico, no entanto seu emprego na síntese de nanocompósitos polímero-argila via polimerização em emulsão só veio a ser relatado por Noh e Lee em 1999. Os nanocompósitos então sintetizados, de poli (metil metacrilato) PMMA e argila MMT, apresentaram estrutura intercalada.

Fu, Qutubuddin, Tajuddin (2002) sintetizaram via polimerização em emulsão, nanocompósitos de PS na presença de argila MMT e de um surfatante reativo sintetizado previamente, o cloreto de vinil benzil alquil dimetil amônio (VDAC). A estrutura obtida foi parcialmente esfoliada, no entanto a estabilidade coloidal foi moderada uma vez que no sistema não havia outro surfatante. Os nanocompósitos mostraram maior temperatura de degradação térmica do que o poliestireno puro. Com o aumento da carga de montmorilonita modificada com VDAC os nanocompósitos de poliestireno exibiram maior módulo dinâmico.

Kim *et al.* (2002) sintetizaram nanocompositos de PS e MMT sódica via polimerização em emulsão *in situ* usando um surfatante aniônico convencional, o dodecil benzeno sulfonato de sódio (SDBS) e um surfatante reativo, o ácido 2-acrilamido – 2-metil-1- propeno sulfônico (AMPS), o qual foi empregado para promover a adesão na interface argila-polímero. Foram obtidos nanocompósitos esfoliados de PS com até 3% de argila MMT sem modificação orgânica. No entanto, com o surfatante reativo AMPS e o surfatante convencional SDBS foram obtidas estruturas esfoliadas para os nanocompósitos com até 10% de argila. Foi proposto que íons hidrogênio do ácido sulfônico protonaram o grupo amido do AMPS o qual poderia experimentar reações de troca com os contra-íons da argila. Xu *et al.* (2003) também obtiveram nanocompósitos esfoliados de poli (estireno-co-metil metacrilato) e argila MMT empregando AMPS e SDBS como surfatantes. O surfatante reativo AMPS também foi empregado por Li *et al.* (2005) na obtenção de nanocompósitos com estrutura esfoliada de PS/MMT.

Nanocompósitos de PMMA com 10% de argila MMT modificada foram obtidos com o surfatante zwitteriônico octadecil dimetil betaine (C18DMB) e com o surfatante catiônico, cloreto de benzalconio (BAC), ou com o surfatante aniônico lauril sulfato de sódio (SDS) através de troca iônica. Foi mostrado que a morfologia das partículas e as propriedades do látex foram ambas afetadas pela natureza da interação entre o surfatante e a superfície da argila. Os nanocompósitos obtidos apresentaram estrutura parcialmente esfoliada (MENEGHETTI, QUTUBUDDIN, 2004).

Yei *et al.* (2005) sintetizaram nanocompósitos via polimerização em emulsão de PS e argila MMT sódica modificada organicamente. Os nanocompósitos de PS e argila MMT modificada com o cloreto de cetil piridina apresentaram estrutura parcialmente esfoliada enquanto os nanocompósitos de PS e argila MMT modificada com o complexo de inclusão do cloreto de cetil piridina, que é uma mistura do cloreto de cetil piridina com o α -ciclodextrina, sintetizado previamente, mostraram estrutura totalmente esfoliada.

A maior parte dos nanocompósitos de polímero e argila sintetizados via polimerização em emulsão apresentam cerca de 20% de teor de sólido, diferente de muitas aplicações industriais que precisam de 40-60% de sólidos. Diaconu *et al.* (2007) sintetizou látices de poli(acrilato de butila-co-metil metacrilato) com 3% de argila. O teor de sólidos foi de 45%, os quais apresentaram viscosidade moderada e estrutura parcialmente esfoliada.

Embora a maioria dos estudos sobre nanocompósitos utilizem a argila natural MMT, a argila Laponita sintética também tem sido empregada. Esta argila é semelhante à hectorita sintética, sendo a diferença entre elas o cátion interlamelar que é o Mg^{2+} na Laponita e o Al^{3+} na MMT e as dimensões da argila. Um disco de laponita tem a espessura de 1 nm e o diâmetro com cerca de 30-40 nm enquanto a argila MMT tem cerca de 1 nm de espessura e dimensões laterais que podem variar de 30 nm até alguns micra (RAY; OKAMOTO, 2003).

Herrera *et al.* (2004, 2006, 2006) realizaram várias sínteses via polimerização em emulsão empregando a argila laponita como semente e o copolímero poli (estireno-co-acrilato de butila). A argila foi modificada através da troca iônica com um iniciador catiônico, o cloreto de 2-azobis (2-metilpropanamida) - AIBA ou um monômero catiônico: o cloreto de 2-metacrilato oxietil trimetil amônio - MADQUAT, ou ainda através da reação das hidroxilas de suas arestas com moléculas polimerizáveis de silano monofuncional e trifuncional. As argilas modificadas foram suspensas em água com ajuda de ultrassom. Para as argilas funcionalizadas por troca iônica, uma pequena quantidade de pirofosfato de sódio foi adicionada a suspensão para reverter a carga positiva da aresta e promover a repulsão argila-argila. As reações de polimerização em emulsão foram realizadas em batelada com 10% de argila. Todas as três metodologias levaram a látices com morfologia “armadura”, ou seja, partículas de látex cobertas com lamelas de argila.

A utilização das lamelas de argila como estabilizante das partículas coloidais poliméricas, processo denominado *Pickering*, e a heterocoagulação das lamelas da argila,

apesar de apresentarem algumas vezes o produto final de maneira muito semelhante, como no caso de látices “com armaduras” são significativamente diferentes. A formação do látex híbrido através da heterocoagulação pode ocorrer a partir de interações eletrostáticas entre as partículas de polímeros e as lamelas hidrofílicas da argila ao se adicionar o látex a uma dispersão de argila com posterior evaporação do solvente. O processo *Pickering* trata de uma esfoliação-adsorção antes ou durante o processo de polimerização, no qual são criadas condições para que lamelas hidrofílicas de argila esfoliada em água posicionem-se na interface entre a partícula polimérica e o meio contínuo, no caso a água.

Voorn (2006) preparou nanocompósitos de polímero-argila usando duas diferentes abordagens (física e química) com o objetivo de encapsular as lamelas de argila por partículas de polímero. Na primeira rota empregou-se a heterocoagulação controlada das lamelas da argila gibsitica sintética seguida de um tratamento térmico, ou seja, as lamelas de argila foram dispersas com partículas esféricas de látex de poli (metacrilato de butila) e após o tratamento térmico o polímero formou um filme cobrindo as placas de argila. As imagens de microscopia de força atômica e de microscopia eletrônica de transmissão criogênica (“cryo-TEM”) confirmaram este resultado. Na abordagem química foram sintetizados nanocompósitos de poliacrilamida e argila montmorilonita modificada com sal quaternário de amônio via polimerização em emulsão inversa, livre de surfatante. Foi verificado que as lamelas da argila estavam posicionadas na interface óleo-água, e que a subsequente polimerização dos monômeros hidrofílicos propiciou a formação de emulsão inversa *Pickering*, isto é, as lamelas da argila modificada organicamente estavam estabilizando as partículas. As investigações microscópicas sugeriram que a rugosidade da superfície das partículas foi devida a presença das lamelas de argila hidrofóbica em sua superfície. Em outro trabalho a polimerização em emulsão do PMMA livre de surfatante e em condições de alimentação controlada de monômero também levaram a encapsulação da argila laponita por partículas esféricas de polímero, enquanto que lamelas maiores da argila MMT foram encapsuladas por partículas não esféricas, com a morfologia do tipo “sino” (dumbbell-like) ou “boneco-de-neve” (snow-man).

Cauvin; Cover; Bon (2005) observaram que a etapa de homogeneização por sistemas do tipo dispersores de alta velocidade, ultrassom ou homogeneizadores de alta pressão promoveram maior dispersão da argila na fase orgânica devido ao grande fluxo de energia desprendido, o qual promoveu maior intercalação de monômeros nas regiões interlamelares do silicato e conseqüentemente um maior espaçamento dessas regiões, que

facilitou a esfoliação antes da polimerização. A morfologia dos nanocompósitos de PMMA que foram sintetizados via polimerização em emulsão na presença de argila laponita e argila MMT sem modificação orgânica foi do tipo “armadura”.

Sun, Deng e Wang (2004) sintetizaram nanocompósitos de PS com 5% de argila laponita via polimerização em miniemulsão. A argila foi modificada com o sal quaternário de amônio, o brometo de hexadecil trimetil amônio (CTAB). Os nanocompósitos obtidos apresentaram estrutura esfoliada.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Introdução

Na primeira etapa deste trabalho dois processos de polimerização foram utilizados nesta investigação: a emulsão e a miniemulsão. A emulsão por ser largamente utilizada na indústria e a miniemulsão que tem sido empregada na síntese de látices híbridos, especialmente para a encapsulação de ativos orgânicos e cargas minerais, etc. No estudo comparativo entre estes dois processos, utilizou-se como argila “modelo” a argila Cloisite 20 A que é uma montmorilonita organicamente modificada (OMMT) e largamente empregada na obtenção de nanocompósitos. Com este estudo inicial foi possível definir uma formulação base para a preparação de látices de PS e uma argila nacional, a MMT sódica. Foram sintetizados látices de PS empregando a argila MMT sódica modificada com diferentes concentrações de um surfatante reativo aniônico. Também foram produzidos látices de PS com diferentes concentrações de argila. Estes látices híbridos podem ser utilizados como semente na preparação de látices híbridos de copolímeros, como por exemplo, poli (estireno-*co*-butadieno) e argila montmorilonita (MMT) para aplicação em revestimentos especiais nas áreas de tintas, têxtil e papel.

3.2 Materiais para síntese de látices híbridos PS - OMMT

Materiais

- Água deionizada
- Argila organofílica comercial Cloisite 20A, (OMMT), fornecida pela companhia Southern Clay Products, Inc (Texas, EUA).
- Monômero estireno – grau de pureza técnico, fornecido pela Indústria Química Taubaté, IQT;
- Iniciador persulfato de amônio (APS), de pureza 99%;
- Surfatante lauril sulfato de sódio (SLS), cuja concentração micelar crítica é 0,08 g/100 g água;
- Gás nitrogênio grau analítico (5.0) para as reações de polimerização.

A Tabela 2 mostra a estrutura e as propriedades físico-químicas do monômero estireno que foi empregado em todas as reações de polimerização em emulsão e miniemulsão. O monômero estireno com 99,8% de pureza foi fabricado pela Dow e gentilmente cedido pela Indústria Química Taubaté (IQT, Taubaté, SP).

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do monômero estireno (BRANDRUP; IMMERGUT; GRULKE, 1999).

Monômero	
Propriedades	Estireno (S)
Fórmula
Massa molar	104,14
Densidade a 20°C (g.cm ⁻³)	0,904
Ponto de ebulição (°C)	145
Solubilidade em H ₂ O a 25°C (g.L ⁻¹)	0,13
Homopolímero	
Densidade a 20°C (g cm ⁻³)	1,044
Tg (°C)	100

O iniciador utilizado em todas as polimerizações foi o persulfato de amônio (APS), fórmula química (NH₄)₂S₂O₈, com grau de pureza 99% e caráter hidrofílico. O surfatante empregado foi o lauril sulfato de sódio (SLS) de pureza 98,99%. Ambos, iniciador e surfatante foram fornecidos pela Rhodia (Paulínia, SP). A Tabela 3 apresenta as propriedades físico-químicas do surfatante SLS.

Tabela 3 – Propriedades físico-químicas do surfatante aniônico lauril sulfato de sódio.

Surfatante aniônico	
Propriedade	
Massa molar (g mol ⁻¹)	288,38
Densidade a 20°C (g cm ⁻³)	1,1
Ponto de fusão (°C)	204
Ponto de ebulição (°C)	380
Solubilidade em H ₂ O a 20°C (g L ⁻¹)	250
Fórmulas	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^-\text{Na}^+$
	Rhodapon SB-8208S
Lauril sulfato de sódio (SLS) - RHODIA S.A.	

Para a obtenção dos látices híbridos neste estudo empregou-se a argila comercial Cloisite 20A que é uma argila montmorilonita (MMT) natural modificada organicamente com um sal quaternário de amônio. A Figura 12 mostra a estrutura do modificador, na qual HT é o sebo hidrogenado com aproximadamente 65% de C18, 30% de C16 e 5% de C14 e o ânion é o íon cloreto. O modificador orgânico é o di (alquil de sebo hidrogenado) dimetil amônio. A capacidade de troca catiônica é de 95 meq/100g de argila. Os resultados de difração de raios X mostraram que o espaçamento interbasal $d_{001} = 24,2 \text{ \AA}$. Estes dados foram obtidos do boletim fornecido pela companhia *Southern Clay Products, Inc* (2009).

Figura 12 – Estrutura química do sal modificador orgânico 2M2HT - di(alquil de sebo hidrogenado) dimetil amônio.

O coestabilizante utilizado somente nas reações de polimerização em miniemulsão foi o hexadecano (HD) com grau de pureza maior que 99,0%. O HD foi fornecido pela empresa Sigma-Aldrich.

Água deionizada foi utilizada em todas as reações.

3.3 Materiais para síntese de látices híbridos de PS - MMT sódica modificada com surfatante reativo Sip.

O monômero empregado em todas as polimerizações foi o estireno com 99,7% de pureza, fabricado pela Dow e gentilmente cedido pela IQT. O estireno foi previamente destilado a vácuo a 30 °C e armazenado em geladeira à -5°C para uso posterior. O iniciador empregado em todas as polimerizações foi o persulfato de amônio - APS, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, de pureza 99% fornecido pela Rhodia.

Na obtenção dos látices híbridos foi empregada uma argila esmectítica, predominantemente montmorilonita (MMT), natural e policatiônica. O íon metálico predominante na estrutura dessa argila é o cálcio. Entretanto, antes de ser comercializada, essa argila é modificada, passando por um processo de troca catiônica, onde os íons cálcio são trocados por íons sódio. Esta argila com a denominação comercial de argila Brasgel PBS-50 é originária de Campina Grande, PB e foi fornecida pela BUN - Bentonit União Nordeste.

Para a modificação da argila MMT empregou-se um surfatante reativo aniônico, o sulfato de aliloxi (polietoxi) de amônio com 10 moléculas de óxido de etileno, de teor de ativos 99,8%, grau de pureza comercial, gentilmente cedido pela Rhodia (Estados Unidos) com o nome de Sipomer® AES 100 (Sip).

Em um estudo complementar buscando aumentar a conversão e a estabilidade coloidal, empregou-se o surfatante dodecil difenil-éter disulfonato de sódio - fórmula química $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}(\text{SO}_3\text{Na})_2$ - de nome comercial Rhodacal DSB, com teor de ativos 45%, de pureza comercial, fornecido pela Rhodia (Paulínia, SP). Em todas as reações de polimerização foi utilizada água deionizada.

Na Tabela 4 são mostradas as estruturas e as propriedades físico-químicas dos surfatantes utilizados neste trabalho.

Tabela 4 – Propriedades físico-químicas dos surfatantes utilizados neste trabalho.

Propriedades	Surfatante aniônico reativo	Surfatante aniônico
Fórmulas	$(C_2H_4O)_n C_3H_6O_4 SH_3N$	$C_{12}H_{25}C_{12}H_7O(SO_3Na)_2$
	Sipomer AES 100* (Sip)	Rhodacal DSB [#] (Rh)
* Sulfato de aliloxi (polietoxi) amônio		
# Dodecil difenil-éter disulfonato de sódio – Rhodia S.A.		

Materiais

- Água deionizada;
- Argila montmorilonita (MMT) natural, Brasgel PBS-50 (BUN®), fornecida pela Bentonit União Nordeste - BUN;
- Monômero estireno (S) com 99,7% de pureza, fabricado pela Dow, e gentilmente cedido pela IQT;
- Iniciador persulfato de amônio $(NH_4)_2S_2O_8$ - APS, de pureza 99% - Rhodia-99%;
- Nitrato de prata $(AgNO_3)$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ - Ecibra®-P.A;
- Ácido clorídrico concentrado (HCl) - Vetec®-P.A;
- Hidróxido de sódio (NaOH) 1 mol L^{-1} - Vetec®-P.A;
- Sulfato de aliloxi (polietoxi) amônio com 10 moléculas de óxido de etileno, de teor de ativos 99,8%, $(C_2H_4O)_n - C_3H_6O_4SH_3N$, de nome comercial Sipomer® AES 100 - Rhodia S.A.;
- Dodecil- (sulfonatofenoxi) benzenosulfonato de disódio $C_{12}H_{25}C_{12}H_7O(SO_3Na)_2$ de nome comercial Rhodacal DSB (Rhodia – pureza 45%);
- Nitrogênio (grau analítico 5) - White Martins.

3.4 Síntese dos látices híbridos PS-OMMT via polimerização em emulsão e miniemulsão

Foram utilizados reatores de vidro encamisado com capacidade de 250 mL, equipados com um tubo purgador de nitrogênio, condensador, e agitador. A temperatura foi controlada por um banho termostático. As sínteses foram feitas em processo batelada, usando as técnicas de polimerização em emulsão e em miniemulsão. Foi verificada a influência da concentração do surfatante aniônico lauril sulfato de sódio (SLS), e também da concentração da argila Cloisite 20A (OMMT) na cinética das reações, na estabilidade coloidal dos látices e nas propriedades finais dos produtos.

No primeiro estudo, para uma concentração fixa de 3% (m/m) de argila em relação à massa do monômero, variou-se a concentração do surfatante em 1%, 2% e 3% em relação à massa do monômero. Em outro estudo, fixou-se a concentração do surfatante em 3% (m/m) e verificou-se a influência do aumento da concentração de argila OMMT de 3% para 5% e 7%.

A Tabela 5 mostra a formulação base empregada para as polimerizações em emulsão e miniemulsão, sendo que o último componente, o hexadecano (HD) foi utilizado apenas nas reações de miniemulsão.

Tabela 5 - Formulação empregada na polimerização em emulsão e miniemulsão do estireno.

Reagentes	Massa (g)
Água deionizada	200,00
Estireno	50,0
Persulfato de amônio	0,25
Lauril sulfato de sódio	0,5-1,0-1,5
Argila Cloisite 20A	0-1,5-2,5-3,5
Hexadecano*	1,5

*Miniemulsão

Alguns parâmetros foram fixados para as duas técnicas de polimerização, tais como: tempo de contato de 1 hora entre a argila OMMT e o monômero estireno, o teor de sólidos aproximado 20% e a temperatura de reação 70 °C.

Primeiramente, a argila OMMT foi dispersa no monômero estireno durante uma hora, sob agitação magnética antes da reação de polimerização em emulsão ou miniemulsão. Neste período houve o intumescimento da argila. Após este tempo, para as polimerizações em emulsão, o sistema constituído de água e surfatante foi adicionado à dispersão da argila e monômero e mantido sob agitação por mais 15 minutos. Então a pré-emulsão foi transferida para o reator.

Para as miniemulsões, após o tempo de intumescimento da argila no monômero, adicionou-se o coestabilizador hexadecano, a água e o surfatante, sob agitação magnética que foi mantida por mais 15 minutos. Em seguida, a dispersão foi submetida ao processo de homogeneização via sonificação. O Ultrassom- Processador ultra-sônico Sonics VC com potência máxima de 375 W equipado com ponta de prova com $\frac{3}{4}$ " especificada para volumes de 10 - 250mL e alocado no laboratório de polímeros da EEL-USP foi empregado durante 3 minutos usando 90% de potência. Nesta etapa o meio foi resfriado com um banho de gelo para evitar que a polimerização fosse iniciada devido à grande liberação de calor causada pelo ultrassom. Imediatamente após a sonificação, a miniemulsão foi transferida para o reator.

Após esta etapa, para dar início às reações de polimerização em emulsão e em miniemulsão, a temperatura foi elevada a 70°C com velocidade de agitação de 135-150 rpm. Atingida esta temperatura, borbulhou-se nitrogênio no meio reacional por 20 minutos e em seguida adicionou-se uma solução de 0,25 g de APS em 10 g de água previamente degaseificada com nitrogênio. A reação foi mantida sob atmosfera inerte através de um fluxo contínuo de nitrogênio durante toda a polimerização. A reação prosseguiu durante 4 horas para a polimerização em miniemulsão e por 5 horas para a polimerização em emulsão. Amostras foram retiradas periodicamente do reator com o auxílio de uma seringa, para realização das análises de conversão, medição de diâmetro de partículas e leitura do pH.

3.4.1 Síntese dos látices híbridos PS-MMT sódica modificada com surfatante reativo

Sip via polimerização em emulsão

Equipamentos

- Agitador mecânico, modelo R50D, com velocidade máxima de trabalho de 1000 rpm, marca CAT;
- Balança eletrônica, com precisão de 0,01 g e capacidade máxima de 5000 g, marca Gehaka;
- Balança analítica, modelo E12140 Explorer, com precisão de 0,0001g e capacidade máxima de 210g, marca Ohaus;
- Banho maria, modelo 100, marca Fanem;
- Banho maria com agitação, modelo M.A-096, marca Dubnoff;
- Banho de aquecimento e resfriamento, modelo ThermoHaake DC10, marca Haake;
- Centrífuga eletrônica, modelo 206 BL, marca Excelsa Fanem;
- Estufa elétrica marca Fanem
- Medidor digital de pH, modelo DM-20, marca DIGIMED
- Microfiltro de PDVF com porosidade de 0,22 μm - (Micropore®), marca Millex;
- Placa de agitação magnética e aquecimento, modelo SLK5, marca Schott;
- Reator de vidro encamisado de borossilicato, com capacidade máxima de 250 mL, marca Dist (Figura 13);

Figura 13 – Fotografia dos reatores utilizados nas reações de polimerização em emulsão.

3.4.2 Preparação da argila MMT sódica

Adicionou-se 20 g de argila MMT em 200 mL de solução de HCl 6 mol L⁻¹. Essa dispersão foi mantida sob agitação por 2 horas. Em seguida, o precipitado foi filtrado a vácuo e lavado com água deionizada até a completa remoção de íons cloreto. Então, transferiu-se o precipitado para um béquer com 200 mL de água deionizada. Gotejou-se, sob agitação, solução de NaOH 1 mol L⁻¹ até ser atingido o valor pH de aproximadamente 11. Após uma hora de agitação, a argila foi filtrada e seca em estufa a 50°C. A argila sódica e purificada foi macerada em almofariz e apenas partículas com tamanho inferior a 200 mesh (75 µm) foram utilizadas.

3.4.3 Determinação da capacidade de troca catiônica da argila MMT sódica

A capacidade de troca catiônica (CTC) da argila MMT sódica foi calculada pelo método da titulação potenciométrica (TOPP; PEPPER 1947).

Para a determinação da CTC pesou-se 0,25 g de MMT sódica em um béquer. Em seguida adicionou-se 50 mL de água deionizada e 3 mL de HCl 0,1 eq.L⁻¹. Fez-se a titulação potenciométrica da solução de argila, utilizando NaOH 0,1 eq.L⁻¹, sob agitação magnética e até estabilização de pH. Uma curva característica foi obtida por este método e o ponto de inflexão foi determinado como equivalente a CTC.

3.4.4 Determinação da área superficial específica (ASE) da argila MMT sódica

A área superficial específica foi calculada usando o método do monoetil éter de etilenoglicol – EGME desenvolvido por Carter *et al.*, (1986).

Para a determinação da área específica pesou-se 1 g de argila. Em seguida recobriu-se esta argila com uma camada de monoetil éter de etilenoglicol (EMGE). Após 45 minutos a temperatura ambiente foi retirado o excesso de EMGE por evaporação em uma estufa com vácuo de 600 mmHg a temperatura ambiente, na presença de excesso de CaCl₂ como agente dissecante. A perda de massa foi monitorada durante 36 h em intervalos de

12 h. Quanto a perda de massa foi estabilizada, a área superficial específica foi determinada através da seguinte equação:

$$A = \frac{W_a}{0,000286 \times W_s} \quad (9)$$

Onde A = área de superfície específica em m²/g

W_a = massa de amostra com EGME adsorvido em gramas

W_s = massa de amostra seca em gramas

A constante 0,000286 é a massa de EGME necessária para formar uma camada monomolecular em um metro quadrado de superfície.

3.4.5 Estudo da adsorção do surfatante reativo aniônico Sipomer (Sip) em argila MMT sódica

Avaliou-se a cinética do processo de adsorção e a isoterma de adsorção, variando-se o tempo e a concentração do surfatante reativo aniônico Sip em argila MMT sódica e purificada. As isotermas de adsorção foram utilizadas para melhor compreensão e detalhamento do processo de adsorção.

3.4.5.1 Cinética de adsorção

Realizou-se a cinética de adsorção do surfatante reativo aniônico Sip sobre a argila MMT sódica e purificada pelo processo batelada, à temperatura ambiente e sem ajuste de pH. Pesou-se 0,15 g da argila em frasco de polietileno e então foram adicionados 50 mL de uma solução do surfatante Sip de concentração conhecida, 10 g.L⁻¹, para tempos de agitação de 0-3 h em um banho termostatizado com agitação orbital. Ao final de cada período, o sobrenadante foi separado do adsorvente por centrifugação, a 3500 rpm durante 5 minutos, e em seguida por filtração. A concentração do surfatante Sipomer no sobrenadante foi estimada em espectrofotômetro UV-Visível em comprimento de onda de 230 nm, previamente verificado.

Efeito do pH na adsorção do Sip em MMT

Estudou-se o efeito do pH na adsorção do surfatante Sip em argila MMT sódica e purificada através do processo batelada à temperatura ambiente. Pesou-se 0,15 g da argila em frascos de polietileno e adicionou-se 50 mL de solução de Sip 10 g. L^{-1} , alterando os valores de pH entre 2 e 8. Para o ajuste do pH soluções de NaOH e HCl 0,1 N foram adicionadas. Os frascos foram agitados por tempo pré-determinado em um banho com agitação. Ao final de cada período o sobrenadante foi separado do adsorvente por centrifugação a 3500 rpm durante 5 minutos e filtrado. A concentração do surfatante Sip no sobrenadante foi estimada em espectrofotômetro em comprimento de onda de 230 nm.

Isoterma de adsorção

Realizou-se a adsorção do surfatante Sip em argila MMT sódica e purificada, pelo processo batelada a temperatura ambiente e sem ajuste de pH. Pesou-se 0,15 g da argila em frascos de polietileno e adicionou-se 50 mL de solução de Sip com diferentes concentrações. A faixa de concentração do surfatante Sip estudada foi de 1 até 10 g.L^{-1} . Após o período de agitação, o sobrenadante foi separado do adsorvente por centrifugação, a 3500 rpm durante 5 minutos, e por filtração. A concentração do surfatante Sip no sobrenadante foi estimada em espectrofotômetro em um comprimento de onda de 230 nm.

3.5 Síntese dos látices híbridos PS-MMT sódica modificada com surfatante reativo Sip via polimerização em emulsão

Foram produzidos látices híbridos de PS e argila MMT sódica modificada com o surfatante reativo aniônico Sip. Também foram sintetizados látices de PS sem argila, usando concentrações idênticas de surfatante Sip para efeito de comparação.

Todas as reações usaram a técnica da polimerização em emulsão e foram realizadas em reator de vidro encamisado com capacidade de 250 mL, equipados com um tubo purgador de nitrogênio, condensador e agitador. A temperatura foi controlada por um banho termostático. As sínteses foram conduzidas em processo batelada e semicontínuo, na

temperatura de 70°C, com velocidade de agitação de 135-150 rpm sob atmosfera de N₂, durante cinco horas.

Foi verificada a influência da concentração do surfatante reativo aniônico Sip usado na modificação de 3% da argila MMT sódica na conversão, na estabilidade coloidal dos látices, e nas propriedades finais dos filmes. Em seguida verificou-se o efeito da concentração da argila MMT nas sínteses de PS com 4% de surfatante reativo aniônico Sip. Após esta etapa foi verificado o efeito da adição de um surfatante aniônico na polimerização do PS que usou a concentração com 3% de argila MMT sódica modificada com 4% de surfatante Sip.

As concentrações do surfatante empregadas para modificar a argila MMT foram escolhidas através de um estudo prévio, utilizando os dados da concentração inicial de surfatante C_i versus a quantidade adsorvida no equilíbrio q_e conforme mostra a Figura 14. A primeira concentração escolhida foi 2000 mg.L⁻¹, antes do equilíbrio de adsorção ser atingido. As outras duas concentrações, 4000 mg.L⁻¹ e 6000 mg.L⁻¹, respectivamente no início e na concentração de saturação foram selecionadas em função da quantidade de surfatante livre no sistema.

Figura 14 - Concentração inicial de Sipomer versus quantidade adsorvida

Tabela 6 Na Tabela 6 encontra-se a formulação básica utilizada nas reações de polimerização em emulsão. A fração de monômero estireno em solução foi definida para atingir um teor de sólidos final de 20%. A concentração de iniciador foi de 0,5% (m/m) de

monômero. As concentrações de 2000 mg.L^{-1} , 4000 mg.L^{-1} e 6000 mg.L^{-1} de surfatante Sip correspondem respectivamente a 2%, 4% e 6% (m/m) do monômero estireno.

Tabela 6 – Formulação básica empregada na polimerização em emulsão do estireno

Reagentes	Massa (g)
Água deionizada	200,0
Persulfato de Amônio (APS)	0,25
Surfatante Sipomer AES 100(Sip)	1,0; 2,0; 3,0
Surfatante Rhodacal DSB (Rh)	0; 0,24
Argila MMT	0; 1,5; 2,5; 3,5
Estireno (S)	50,0
NaHCO_3	0; 0,06

As reações de polimerização em emulsão para os primeiros estudos foram conduzidas em processo batelada, utilizando-se o reator e as condições de tempo e temperatura mencionadas acima.

O primeiro estudo verificou a influência das concentrações 2%, 4% e 6% do surfatante reativo aniônico Sipomer nas polimerizações do PS puro na ausência de tampão (bicarbonato de sódio). Após esta etapa preliminar, este estudo foi repetido na presença de tampão para as polimerizações do PS puro e PS com 3% de argila MMT sódica modificada com 2%, 4% ou 6% de surfatante reativo aniônico Sipomer.

No segundo estudo verificou-se a influência do aumento da concentração da argila de 3% para 5% e 7% empregando uma concentração fixa de 4% do surfatante Sipomer.

A metodologia adotada para as reações de polimerização foi à seguinte: pesou-se a argila seca (0%, 3%, 5% ou 7% m/m em relação ao monômero), o surfatante reativo aniônico (2%, 4% ou 6% m/m em relação ao monômero), e adicionou-se água deionizada. As massas da argila e do surfatante variaram de acordo com cada estudo realizado e estão identificadas na formulação base da

Tabela 6. Então, a suspensão aquosa da argila com o surfatante reativo aniônico foram colocados sob agitação magnética durante o tempo pré-estabelecido na cinética de adsorção. Após este tempo, o monômero estireno foi adicionado lentamente à suspensão e

a agitação magnética foi mantida por mais 15 minutos. Em seguida a pré-emulsão obtida foi transferida para o reator pré-aquecido. Para dar início a polimerização a temperatura foi elevada a 70°C, sob agitação mecânica de 135-150 rpm. Atingida esta temperatura borbulhou-se nitrogênio no meio reacional por 20 minutos e em seguida adicionou-se uma solução de 0,25 g de APS em 10 g de água, previamente degaseificada com N₂. O reator foi mantido em atmosfera inerte através do fluxo contínuo de nitrogênio durante 5 horas. Foram coletadas amostras em frascos previamente pesados contendo hidroquinona e colocados imediatamente em banho de gelo para o término total da reação.

Para complementar o estudo foi avaliado a adição, em diferentes tempos, de um surfatante aniônico, o Rhodacal DSB, abaixo de sua concentração micelar crítica (cmc), usando a formulação com 3% de argila MMT modificada com 4% de Sipomer. Foram realizadas três reações de polimerização. Na primeira a adição do surfatante Rhodacal DSB foi feita no início da reação, no tempo zero (t_0). Na segunda reação a adição foi feita após 75 minutos do início da reação (t_{75}). A terceira reação de polimerização foi conduzida em processo semicontínuo (sc), isto é, o surfatante foi adicionado no reator através de uma bomba dosadora do tipo seringa, da marca Genie Kent, modelo YA-12, com vazão controlada de 0,17 mL. min⁻¹.

As amostras coletadas durante as reações foram colocadas em frascos pré-pesados com hidroquinona e imediatamente colocadas em banho de gelo para o término total da reação. As amostras retiradas foram usadas para determinar a conversão gravimétrica.

3.6 Modelos de isotermas de adsorção

Os modelos de isotermas mais comumente empregados para descrever os processos de adsorção de surfatantes em argila são os de Langmuir e de Freündlich (SANHUEZA, 2001; GHIACI, M.; KALBASI, R. J.; ABBASPOUR, A., 2007).

O modelo de adsorção de Langmuir é considerado um dos mais simples e supõe que todas as moléculas são adsorvidas em sítios definidos na superfície do adsorvente, que todos os sítios são idênticos e cada sítio pode ser ocupado por uma única molécula do adsorvato; a energia de adsorção é igual em todos os sítios, e quando as moléculas adsorvidas ocupam sítios vizinhos, estas não interagem entre si. A adsorção se completa quando todos os sítios são ocupados, correspondendo a formação de uma monocamada de cobertura de adsorvato na superfície do adsorvente (DELIYANNI; PELEKA;

LAZARIDIS, 2007; GOMRI *et al.*, 2006; ORTIZ *et al.*, 2003; LIMOUSIN, *et al.*, 2007; SODRÉ; LENZI; COSTA, 2001).

A expressão linear do modelo de Langmuir é dada pela equação:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (10)$$

Sendo: C_e - concentração de equilíbrio da espécie estudada (surfatante) na fase fluida, após o equilíbrio (mg.L^{-1}).

q_e - quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1}).

Q_0 - constante relacionada com a capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1}).

b - constante de Langmuir relacionada com a energia de adsorção (L.mg^{-1}).

O gráfico linear de C_e/q_e vs C_e confirma a validade do modelo de Langmuir para o processo. A equação de reta obtida apresenta o coeficiente angular correspondente a $1/Q_0$ e coeficiente linear correspondente a $1/Q_0 b$ (FUNGARO; SILVA, 2002).

A adsorção aumenta linearmente com a concentração do soluto até atingir um valor constante.

A característica essencial da isoterma pode ser representada pela constante adimensional chamada parâmetro de equilíbrio, definida pela equação (FUNGARO, 2002; NASSAR, 2004):

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (11)$$

Sendo: C_0 - concentração inicial mais alta do surfatante (mg L^{-1}).

b - constante de Langmuir.

Se $0 < R_L < 1$ a adsorção é favorável.

O modelo de isoterma de Freündlich baseia-se na idéia de que a adsorção ocorre em multicamadas e é útil para descrever a adsorção em superfícies altamente heterogêneas (DELIYANNI; PELEKA; LAZARIDIS, 2007).

A forma linear de Freündlich é dada pela equação:

$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (12)$$

Sendo: q_e - quantidade da espécie estudada adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1})

C_e - concentração na fase líquida no equilíbrio (mg.L^{-1}).

k_F - constante relacionada com a capacidade de adsorção máxima. (mg g^{-1}).

$1/n$ - constante de Freundlich que indica a intensidade de adsorção.

Se o valor de $1/n$ é menor do que 1 (adsorção favorável), a capacidade de adsorção aumenta e novos sítios são formados. Quando o valor de $1/n$ é maior que 1 (adsorção desfavorável), as ligações tornam-se fracas induzindo a uma redução na capacidade de adsorção (JUANG *et al.*, 2007). Os valores de k_F - e $1/n$ podem ser obtidos pela intersecção e inclinação do gráfico linear de $\log q_e$ vs $\log C_e$. O valor de $1/n$ entre 2 e 10 indica processo de adsorção favorável (FUNGARO; SILVA, 2002).

Modelos cinéticos de adsorção

Existem vários modelos cinéticos para verificação do mecanismo ou da etapa limitante em cada processo adsorptivo específico. Dentre os vários modelos cinéticos, podemos citar: cinética de pseudo 1ª ordem; cinética de pseudo 2ª ordem e difusão intrapartícula.

Cinética de pseudo 1ª ordem

A equação de pseudo 1ª ordem é apresentada na equação (HAMEED; AHMAD; AZIZ, 2007):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (13)$$

Sendo: k_1 - constante da velocidade de adsorção pseudo 1ª ordem (L.h^{-1}).

t - tempo de adsorção (h).

q_e , q_t - quantidades adsorvidas no equilíbrio e no tempo t (mg.g^{-1}).

Após a integração e aplicação das condições $q_t = 0$ em $t = 0$; tem-se a equação:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (14)$$

Através da equação apresentada na forma linearizada pode-se através do gráfico de $\log (q_e - q_t)$ vs t encontrar os valores de q_e e k_1 .

Cinética de pseudo 2ª ordem

O modelo de pseudo 2ª ordem pode ser representado pela equação:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (15)$$

Sendo: k_2 - constante da velocidade de adsorção pseudo 2ª ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$).

t - tempo de adsorção (h).

q_e , q_t - quantidades adsorvidas no equilíbrio e no tempo t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

Integrando a equação e aplicando as condições iniciais tem-se a equação:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (16)$$

Através da equação na forma linearizada pode-se através do gráfico de t/q_t vs t encontrar os valores de q_e e k_2 .

Cinética de difusão intrapartícula

Quando a etapa limitante do processo de adsorção é consequência de um mecanismo de difusão intrapartícula, o modelo utilizado é dado pela equação (HAMEED; AHMAD; AZIZ, 2007):

$$q_t = k_{dif} \cdot t^{0,5} + C \quad (17)$$

Sendo: k_{dif} - constante da velocidade de difusão intrapartícula ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-0,5}$).

t - tempo de adsorção (h).

q_t - quantidade adsorvida no tempo t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

C - valores que podem ser obtidos graficamente.

A velocidade da difusão dentro da partícula é obtida pela linearização da curva q_t vs $t^{0,5}$.

3.7 Técnicas de caracterização

Os equipamentos empregados na caracterização dos materiais utilizados e produzidos neste trabalho foram:

- Analisador de espalhamento dinâmico de luz, marca Malvern Instruments, modelo Zetasizer 1000, com feixe de LASER de He-Ne de 633nm de comprimento de onda e 10mW de potência, detector de espalhamento de luz fixo em 90° e software PCS versão 1.41;
- Analisador de potencial Zeta Malvern Instruments modelo HPPS;
- Termobalança Shimadzu modelo TGA-50, faixa de temperatura ambiente a 1200°C.
- Analisador dinâmico-mecânico, modelo DMA 2980, marca TA Instruments;
- Analisador térmico simultâneo DTA/DSC/TG Setaram LabSys 1600°C;
- Calorímetro exploratório diferencial, modelo Q10, faixa de temperatura de 150 a 600°C, marca TA Instruments;
- Difratorômetro de raios X, modelo XRD6000, com fonte de radiação Cu K α , marca Shimadzu;
- Espectrofotômetro UV-Vísivel, modelo 600, marca FEMTO;
- SEM - microscópio eletrônico de varredura, modelo LEO 1450VP,
- Espectrômetro de dispersão de energia Oxford, modelo INCA Energy;
- TEM - Microscópio eletrônico de transmissão JEOL, modelo JEM 1010.

3.7.1 Caracterização das argilas e dos látices de PS e PS-MMT

A argila MMT sódica e a organicamente modificada com o surfatante reativo aniônico Sip foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) e por termogravimetria (TG/DTG).

Os látices híbridos de PS-MMT foram caracterizados por espalhamento dinâmico de luz (DLS), termogravimetria (TG/DTG) e análise termomecânica dinâmica (DMTA). Os resultados foram estudados e comparados com os látices de PS puro.

Potencial zeta

As amostras para as medidas de Potencial Zeta foram preparadas com 0,2 g de argila MMT e 100 mL de água (0,2% em massa de argila MMT), ficando 5 minutos no ultrasom Vibra-Cell Ultrasonic Processor (Sonic and Materials, INC.) com sonda padrão a 30% amplitude, alocado no Key Centre for Polymer & Colloids (KCPC) na Universidade de Sydney na Austrália. Durante a sonificação a dispersão foi agitada magneticamente e resfriada com banho de gelo. Após descanso de dois dias o potencial Zeta foi medido em função da variação do pH de 1 - 11, obtidos com adição de NaOH e HCl. Estas medidas foram realizadas em um aparelho da “Brookhaven Instruments Corporation – “ZETA PALS”, sendo os dados obtidos diretamente do equipamento.

Grau de intumescimento

O grau de intumescimento da argila MMT após a modificação com Sipomer foi verificado utilizando como solvente a água e também o monômero estireno. Pesou-se 2 g da argila MMT em uma proveta graduada de 200 mL e adicionou-se 100 mL do solvente em questão (monômero estireno). Após 24 horas, a temperatura e pressão ambientes o volume aparente ocupado pela argila foi observado (LEE e LEE, 2004).

3.7.2 Caracterização dos látices

Cinética de polimerização dos látices

As amostras retiradas em diferentes intervalos de tempo foram caracterizadas quanto ao pH, conversão (X), e diâmetro de partícula (D_p), através da técnica de espalhamento dinâmico de luz, em um aparelho Malvern Zetasizer 1000, utilizando-se como diluente uma solução de água deionizada. O pH das amostras retiradas foi medido em um pH-metro digital Gehaka modelo PG2000, na temperatura de 25°C.

Determinação do teor de sólidos e da conversão global

Amostras dos látices foram retiradas do reator em frascos de vidro nos tempos 0, 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240 e 300 minutos, contendo aproximadamente 0,03 g de hidroquinona, previamente pesados, e colocadas em banho de gelo para o término total da reação. O teor de sólidos (TS) e a conversão global (X) das reações de polimerização em emulsão e em miniemulsão foram determinados por gravimetria. Uma alíquota de aproximadamente 1 g de cada amostra foi pesada em suporte de alumínio e secas em estufa com circulação de ar a 105°C por 2 horas. A conversão global foi obtida usando a equação:

$$X_{g(t)} = \frac{[TS(t) - TS_{(t=0)}]}{[TS_{(f)} - TS_{(t=0)}]} \quad (18)$$

Onde:

$X_{g(t)}$ - A conversão global

$TS_{(f)}$ - teor de sólidos teórico no final da reação (conversão de 100%);

$TS_{(t)}$ - teor de sólidos no instante t ;

$TS_{(t=0)}$ - teor de sólidos no início da reação (conversão de 0%).

Diâmetro médio de partículas partícula (D_p) e distribuição de tamanhos de partículas

O diâmetro médio (D_p) e o índice de polidispersidade (IP) das partículas em função do tempo de polimerização foram determinados através da técnica de espalhamento dinâmico de luz.

As amostras dos látices produzidos por polimerização em emulsão foram colocadas em uma cubeta e diluídas várias vezes com água deionizada.

Para as amostras dos látices produzidos através da polimerização em miniemulsão foi usado como diluente uma solução saturada contendo monômero, água deionizada e o surfatante na mesma concentração da formulação correspondente para reduzir o efeito da diluição no tamanho de gota até a primeira hora de reação. Após a primeira hora de reação as amostras foram diluídas em água deionizada.

Número de partículas (Np)

O cálculo do número de partículas por litro de emulsão Np/V foi calculado usando a seguinte equação:

$$\frac{Np}{V} = \frac{\text{Massa do monômero}}{\frac{4}{3}\pi r^3 \rho_p} \quad (19)$$

Onde:

r - raio da partícula (m)

ρ_p - densidade do polímero (g.cm^{-3})

Teor de coágulos (TC)

A massa de coágulos foi determinada filtrando-se a massa do látex obtido em uma peneira de malha 200 *mesh*, previamente pesada e seca em estufa com circulação de ar a temperatura de 105°C por 2 horas. Após a secagem a peneira foi pesada, e o teor de coágulos foi determinado de acordo com a equação:

$$TC = \frac{m_f - m_i}{ml} \times 100 \quad (2)$$

Onde: TC é a concentração de coágulo formado durante a polimerização;

m_i - a massa da peneira antes da filtração (g);

m_f - a massa da peneira seca em estufa após filtração (g) e

ml - a massa de látex pesada (g).

Propriedades termomecânicas dinâmicas (DMTA)

Os corpos de prova foram preparados por prensagem a quente (temperatura da prensa 120°C, pressão 20 kgf.cm^{-2} , tempo 10 minutos) dos produtos da secagem dos látices feita em estufa, foram caracterizados quanto ao seu comportamento mecânico e térmico. As análises termomecânicas dinâmicas (DMTA) foram realizadas em um equipamento TA Instruments, modelo DMA-2980, no modo de tensão, numa faixa de temperatura de 30°C a 180°C, com taxa de aquecimento de 2°C. min^{-1} e frequência de 1 Hz.

Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Diferencial (DTG)

As propriedades de resistência térmica foram analisadas pela técnica de análise termogravimétrica (TG/DTG) em um analisador termogravimétrico Shimadzu, modelo TGA-50H. As amostras foram aquecidas em cadinho de platina aberto, com razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, numa faixa de temperatura entre 25 até 800°C , em atmosfera de nitrogênio.

Difratometria de raios X (DRX)

O difratômetro de raios X usado é da marca Shimadzu, modelo XRD 6000, os ângulos de difração 2θ foram monitorados de $1,5^{\circ}$ a 10° com varredura contínua de 2 graus por minuto, passo de $0,05^{\circ}$, tempo de acumulação de sinal 1 s, voltagem 40 kV e corrente 30 mA no anodo de cobre (fonte de radiação $\text{Cu K}\alpha$). A análise do difratograma de raios X foi feita através da observação do pico correspondente ao plano (100) da argila. Foram obtidos os difratogramas de raios X da argila organofílica Cloisite 20 A (OMMT), da argila sódica Brasgel PBS-50 (MMT) e também da argila Brasgel após ser modificada com o surfatante reativo Sip, para determinar a variação do espaçamento basal causada pelo processo de intercalação das moléculas funcionais do surfatante. Esta técnica também foi empregada na caracterização de todos os látices híbridos, sendo que neste caso as amostras dos látices foram secas em estufa de circulação de ar a temperatura de 50°C e depois os agregados foram suavemente desfeitos.

Análise microestrutural das partículas de látex

Foram feitas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) para analisar a microestrutura das amostras de argila e dos látices de PS, PS-OMMT e PS-MMT.

Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas utilizando-se um equipamento da marca Philips, modelo CM 120 alocado na Faculdade de

Medicina da Universidade de São Paulo (FMUSP), em São Paulo e também em um microscópio eletrônico de transmissão Philips CM120 Biofilter alocado no KCPC na Universidade de Sydney na Austrália.

As análises foram feitas com uma voltagem de 80 kV. As amostras foram preparadas de acordo com a seguinte metodologia: sobre as grades suporte de cobre, recobertas com colódio (Formvar®), foi adicionada uma gota do látex diluído, e deixado secar a temperatura ambiente por 12 horas. As amostras secas foram recobertas com uma fina camada de carbono e analisadas.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas no Laboratório de Microscopia do Departamento de Engenharia de Materiais do DEMAR, utilizando o microscópio LEO Zeiss 1450VP e também utilizando um MEV Philips XL 30 CP locado no KCPC na Universidade de Sydney. As amostras de látex foram secas em estufa com circulação de ar, a temperatura de 50⁰C por 12 horas. Em seguida, o pó das amostras foi colocado sob fita de carbono no porta-amostra e então recoberto com uma fina camada de ouro e analisadas.

4 LÁTICES HÍBRIDOS DE ESTIRENO E ARGILA ORGANOFÍLICA

4.1 Introdução

Dois processos de polimerização foram utilizados neste projeto, a emulsão e a miniemulsão, que é um processo de polimerização que tem sido muito estudado especialmente para a encapsulação de ativos orgânicos, cargas minerais, etc. No estudo comparativo entre estes dois processos, utilizando-se como argila “modelo”, a Cloisite 20A, que é uma argila organofílica comercial, foi possível definir uma formulação base para a preparação de látices de PS com diferentes concentrações de argila e de surfatante.

4.2 Objetivos

Na primeira etapa deste trabalho látices híbridos de estireno foram preparados com argila natural de nome comercial Cloisite 20A. Esta argila é uma montmorilonita (MMT) natural modificada com um sal quaternário de amônio e foi empregada como modelo devido a sua vasta utilização na obtenção de nanocompósitos. Foi utilizada a polimerização “in-situ” com monômero de estireno através das técnicas de emulsão e miniemulsão, em processo batelada. Para cada técnica foram realizados dois estudos: o primeiro, para verificar a influência da concentração do surfatante lauril sulfato de sódio (SLS) e o segundo, para estudar a influência da concentração da argila MMT organofílica (OMMT) na cinética de polimerização, na estabilidade térmica e nas propriedades mecânicas dos látices obtidos. Também foram produzidos látices de poliestireno puro para efeito de comparação.

4.3 Resultados e discussão

Este capítulo apresentará primeiramente os resultados dos látices de PS-OMMT via emulsão e miniemulsão e então os resultados dos látices de PS-MMT via emulsão.

4.3.1 Polimerização em emulsão dos Látices de PS e PS-OMMT

Látices de poliestireno (PS) e látices híbridos de PS e argila montmorilonita organofílica (OMMT) - PS/OMMT foram sintetizados a 70°C através da técnica de polimerização em emulsão, usando processo batelada.

4.3.1.1 Influência da concentração do surfatante nos látices de PS obtidos via polimerização em emulsão

Nesta etapa foram empregados 1%, 2% e 3% do surfatante SLS. Como esperado para as reações de polimerização de PS puro, com o aumento da concentração do surfatante SLS, a velocidade de conversão (Figura 15) e o número de partículas (Figura 16) aumentaram enquanto o diâmetro médio das partículas diminuiu (Figura 17). Isto aconteceu porque com o aumento da concentração do surfatante, a concentração de micelas para nucleação de partículas foi maior, levando a um aumento do número de partículas e consequentemente a uma redução do diâmetro médio. As reações de PS puro apresentaram redução do valor de pH para todas as concentrações de surfatante durante a polimerização devido a decomposição do iniciador persulfato de amônio (Figura 18).

Figura 15 - Efeito da concentração do surfatante SLS na conversão dos látices de PS via emulsão.

Figura 16 - Efeito da concentração do surfatante SLS no número de partículas N_p dos látices de PS via emulsão.

Figura 17 - Efeito da concentração do surfatante SLS no diâmetro médio de partículas D_p dos látices de PS via emulsão.

Figura 18 - Efeito da concentração do surfatante SLS no pH dos látices de PS via emulsão.

4.3.1.2 Influência da concentração do surfatante SLS nos látices de PS - OMMT obtidos via polimerização em emulsão

As Figuras 19, 20, 21 e 22 são referentes aos resultados das sínteses de PS com 3% de argila OMMT e com 1%, 2% e 3% de surfatante SLS.

O perfil das polimerizações realizadas na presença de argila foi análogo ao observado para as reações sem argila, ou seja, com o aumento da concentração de surfatante SLS o diâmetro médio das partículas diminuiu, o número de partículas aumentou e consequentemente a velocidade de conversão foi maior.

As polimerizações na presença de 3% de argila mostraram um aumento no valor inicial de pH para todas as concentrações de surfatante e uma diminuição deste valor no decorrer da reação devido a decomposição do iniciador persulfato de amônio (APS) como pode ser verificado na Figura 22.

Figura 19 - Efeito da concentração do surfatante SLS na conversão dos látices de PS com 3% de argila OMMT via emulsão.

Figura 20 - Efeito da concentração do surfatante SLS no número de partículas Np dos látices de PS com 3 % de argila OMMT via emulsão.

Figura 21 - Efeito da concentração do surfatante SLS no diâmetro médio de partículas D_p dos látices de PS com 3 % de argila OMMT via emulsão.

Figura 22 - Efeito da concentração do surfatante SLS no pH dos látices de PS com 3 % de argila OMMT via emulsão.

A Tabela 7 apresenta os dados numéricos referentes às polimerizações dos látices de PS e PS/OMMT, via emulsão, como função da concentração de surfatante SLS, apresentados nas Figuras de números 15 a 22.

A influência do aumento da concentração do surfatante SLS na cinética das reações do PS na presença de argila foi análoga aquela das polimerizações do PS puro, isto é o aumento da concentração do surfatante SLS gerou um número maior de partículas que levou a maior velocidade de conversão visto que a velocidade de polimerização é linearmente proporcional ao produto do número de partículas e do número médio de radicais por partícula de acordo com a equação (1). A concentração do surfatante SLS empregada neste estudo foi de 1%, 2% e 3% em relação à massa de monômero. Estas concentrações são 4, 8 e 12 vezes respectivamente maiores do que a concentração micelar crítica (cmc) do surfatante SLS. Em uma polimerização em emulsão onde a concentração de surfatante esta acima da cmc, tem-se preferencialmente nucleação micelar, cuja cinética é prevista pela teoria de Smith-Ewart. Por isso o número de partículas que é gerado nos primeiros 10-40 minutos de reação foi determinado preferencialmente pela concentração de micelas disponíveis para nucleação, via nucleação micelar (CHERN, 2006).

Foi observado que o tamanho médio das partículas diminuiu com o aumento da concentração do surfatante SLS, por isso aumentando o número de partículas no sistema. Nas condições experimentadas observou-se variação do tamanho das partículas de 62 a 99 nm. Isto foi consistente com o aumento da velocidade de conversão observado.

Quando os resultados dos látices de PS foram comparados aos dos híbridos PS-OMMT verificou-se que ambos se ajustaram a teoria de Smith-Ewart, todavia a adição da argila no sistema aumentou ligeiramente o tamanho médio das partículas, levando a diminuição do número de partículas, e no entanto este fato não refletiu na redução da velocidade de conversão da reação.

A composição com 3% de SLS e 3% de argila apresentou a maior velocidade de conversão (Figura 19) e maior valor inicial de pH (Figura 22) apesar do número de partículas ter sido inferior àquele de mesma composição sem a presença da argila. Isto se deve ao consumo de iniciador APS pelas hidroxilas presentes na argila sob condições ácidas do meio, o que comprovou que a argila participou da reação como um sítio de nucleação. A adição de argila levou a velocidades mais elevadas, porém ao atingir altas conversões o látex foi parcialmente agregado (Figura 43). Estes agregados aumentaram o tamanho médio das partículas, entretanto nas imagens obtidas através da técnica de

microscopia eletrônica de transmissão o tamanho original das partículas primárias pode ser distinguido. Estas partículas primárias foram responsáveis pela maior velocidade de conversão antes que agregados fossem formados.

A formulação com 1% de SLS, com ou sem argila, apresentou uma percentagem pequena de coágulos e uma redução do número de partículas no final da reação. Foi concluído que 1% do surfatante SLS não foi suficiente para estabilizar as partículas geradas que vieram a colidir apresentando um aumento no seu diâmetro médio final.

Tabela 7 - Influência da concentração do surfatante SLS nos látices de PS e PS-OMMT via emulsão.

OMMT (%)	SLS (%)	Xt ₃₀₀ (%)	TC (%)	Np (10 ¹⁶) t ₁₅	Np (10 ¹⁶) t ₃₀₀	Dp (nm) t ₁₅	Ip t ₁₅	Dp (nm) t ₃₀₀	Ip t ₃₀₀	pH t ₁₅	pH t ₃₀₀
0	1	87,3	0,1	12,7	9,98	63,2	0,131	92,7	0,046	2,7	2,3
0	2	87,0	0	21,3	22,6	64,6	0,083	70,5	0,018	2,9	2,3
0	3	91,6	0	26,0	26,0	62,9	0,060	68,4	0,072	3,1	2,6
3	1	89,9	1,3	9,5	6,33	75,5	0,078	110,0	0,138	4,1	2,3
3	2	97,5	0	9,0	9,44	93,2	0,283	99,1	0,103	3,7	2,4
3	3	99,4	0	15,3	16,30	80,6	0,136	83,4	0,060	4,0	2,3

Os tempos t₁₅, e t₃₀₀ representam os tempos em que as amostras foram retiradas para a determinação das variáveis de processo; o tempo 15, após os 15 minutos até o tempo final da reação de 300 minutos, respectivamente. Xt₃₀₀ representa a conversão (%) no tempo de 300 min, TC representa o teor de coágulos, Np é o número de partículas por unidade de volume (L⁻¹), Dp o diâmetro médio de partículas, e Ip o índice de polidispersidade do tamanho das partículas.

4.3.1.3 Influência da concentração da argila OMMT nos látices de PS obtidos via polimerização em emulsão

Nesta etapa a concentração de surfatante foi fixada em 3% e a concentração de argila foi aumentada de 3% para 5% e 7% (m/m).

Foi verificado com o aumento da concentração de argila, um acréscimo no tamanho da partícula que não foi refletido na velocidade da reação, tal qual no estudo anterior. A conversão final foi menor para reações com concentrações maiores de argila. O tamanho médio da partícula também pode ter sido aumentado pela presença de lamelas esfoliadas de argila no látex final que não afetaram a velocidade da reação, mas aumentaram o tamanho médio da partícula.

Verificou-se que a composição com 3% de argila OMMT e 3% SLS mostrou a maior velocidade de conversão (Figura 23). Também foi observado através das Figuras 24 e 25 que para a mesma concentração de surfatante, o aumento da concentração de argila levou a uma redução do número de partículas devido a competição do consumo dos radicais iniciador pelas hidroxilas presentes na argila. Para concentrações de argila maiores que 3% a quantidade fixa de 3% de surfatante SLS não foi suficiente para estabilizar as partículas geradas levando a coagulação parcial de partículas menores durante a reação de polimerização e consequentemente ao aumento do diâmetro destas. O menor diâmetro de partícula na presença da argila foi verificado para a sua menor concentração, ou seja 3% (Figura 25).

A Figura 26 mostra que o valor inicial do pH aumentou com a concentração de argila. À medida que a reação de polimerização avançou houve a diminuição deste valor devido a decomposição do iniciador. Como era esperado, os látices sem argila não apresentaram queda acentuada do valor do pH ao longo da reação uma vez que o valor inicial de pH foi baixo.

Figura 23 - Efeito do aumento da concentração da argila Cloisite 20A na conversão dos látices de PS com 3 % de surfatante SLS via emulsão.

Figura 24 - Efeito do aumento da concentração da argila OMMT no número de partículas N_p dos látices de PS com 3 % de surfatante SLS via emulsão.

Figura 25 - Efeito do aumento da concentração da argila OMMT no diâmetro médio de partículas D_p dos látices de PS com 3 % de surfatante SLS via emulsão.

Figura 26 - Efeito do aumento da concentração da argila OMMT no pH dos latices de PS com 3 % de surfatante SLS via emulsão.

A Tabela 8 apresenta os dados referentes às polymerizações dos latices de PS e PS/OMMT via emulsão para diferentes concentrações de argila.

Pôde ser concluído que o aumento da concentração da argila OMMT influenciou mais significativamente os latices de PS do que o aumento do surfatante SLS.

Ao serem comparadas as composições com a mesma concentração de surfatante na presença e ausência de argila concluiu-se que a diminuição no número de partículas de polímero não reduziu a velocidade de conversão porque além da nucleação micelar, as lamelas de argila participaram como sítios de nucleação.

Todavia, ao serem comparadas as composições com concentração fixa de 3% de SLS e 3%, 5% e 7 % de argila verificou-se que o aumento da concentração de argila levou a redução do número de partículas o que está em concordância com a menor velocidade de conversão, e com o maior tamanho médio de partículas. A redução no número de partículas aconteceu devido à dissociação do iniciador persulfato de amônio (APS) pelos grupos hidroxílicos presentes nas arestas esfoliadas da argila. A competição do consumo do iniciador pela argila resultou na redução de radicais monoméricos necessários para a formação de partículas de polímero, daí o aumento da concentração da argila levar a significativa diminuição do número de partículas.

Como era esperado a composição com a maior concentração de argila apresentou o maior valor inicial de pH.

Tabela 8 - Influência do aumento da concentração da argila OMMT nos látices de PS via emulsão

OMMT	SLS	Xt ₃₀₀	TC	Np (10 ¹⁶)	Np (10 ¹⁶)	Dp (nm)	Ip	Dp (nm)	Ip	pH	pH
(%)	(%)	(%)	(%)	t ₁₅	t ₃₀₀	t ₁₅	t ₁₅	t ₃₀₀	t ₃₀₀	t ₁₅	t ₃₀₀
0	3	91,6	0	26,0	26,0	62,9	0,060	68,4	0,072	3,1	2,6
3	3	99,4	0	15,3	16,30	80,6	0,136	83,4	0,060	4,0	2,3
5	3	96,8	0	3,3	4,41	120,9	0,254	128,1	0,415	6,3	2,5
7	3	87,3	0,2	2,8	3,33	125,5	0,220	136,9	0,256	6,1	2,9

Os tempos t₁₅, e t₃₀₀ representam os tempos em que as amostras foram retiradas para a determinação das variáveis de processo. Xt₃₀₀ representa a conversão (%) no tempo de 300 min, TC representa o teor de coágulos, Np é o número de partículas por unidade de volume (L⁻¹), Dp o diâmetro médio de partículas, e Ip o índice de polidispersidade do tamanho das partículas.

4.3.1.4 Influência da concentração do surfatante SLS nas propriedades termomecânicas dinâmica dos látices de PS e PS-OMMT via emulsão

As Figuras 27 a 30 apresentam os resultados dos ensaios termomecânicos dos látices PS/OMMT sintetizados por emulsão com diferentes concentrações de surfatante SLS. Os valores do módulo de armazenamento E' e da temperatura de transição vítrea, a qual foi determinada neste estudo através de máximos nas curvas do amortecimento mecânico (tangente δ), foram verificados nas temperaturas de 50°C e 150°C (abaixo e acima da temperatura de transição vítrea).

Figura 27 - Efeito da concentração do surfatante SLS no módulo de armazenamento dos látices de PS via emulsão.

Figura 28 - Efeito da concentração do surfatante SLS na tangente δ dos látices de PS via emulsão.

Figura 29 - Efeito da concentração de SLS no módulo de armazenamento dos látices de PS com 3% argila OMMT via emulsão.

Figura 30 - Efeito da concentração de SLS na tangente delta dos látices de PS com 3% argila OMMT via emulsão.

A Tabela 9 mostra os dados referentes a influência da concentração do surfatante nas propriedades termomecânica dinâmica dos látices PS e PS/OMMT via emulsão, juntamente com as temperaturas de pico da tangente δ .

A elevação do módulo de armazenamento E' foi causada pelo alto grau de dispersão da argila na matriz polimérica, bem como da interação entre as cadeias poliméricas e as lamelas da argila, resultando num decréscimo da mobilidade dos segmentos poliméricos perto da interface polímero/argila.

Comparando-se os valores dos módulos de armazenamento E' no patamar vítreo ($T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$) e no patamar borrachoso ($T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$) observou-se para os látices sem argila um aumento de 16% no módulo de armazenamento E' no patamar vítreo da composição de 3% SLS em relação à de 1% de SLS e redução de 6% no E' do patamar borrachoso.

O surfatante plastificou a matriz polimérica e isto foi confirmado nos látices de PS e nos híbridos PS-OMMT através da redução do valor da temperatura de pico da $\tan \delta$. A temperatura de pico da $\tan \delta$ reduziu de $116,5^{\circ}\text{C}$ (1% SLS) para $111,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3% SLS) para o látex sem argila enquanto o látex com 3% de argila apresentou variação de $115,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1% SLS) a $111,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3% SLS).

O máximo no módulo de armazenamento foi encontrado para os látices com 3% de argila e 3% de surfatante, indicando esta como a composição com melhores propriedades termomecânicas entre as composições dos látices mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 –Influência da concentração do surfatante nas propriedades termomecânica dinâmica dos látices PS e PS/OMMT via emulsão

OMMT	SLS (%)	E' (MPa) 50°C	E' (MPa) $150\text{ }^{\circ}\text{C}$	T_g ($^{\circ}\text{C}$) $\tan \delta$
0	1	5737	2,72	116,5
0	2	5595	2,18	113,1
0	3	6602	2,55	111,2
3	1	6956	2,60	115,7
3	2	6671	3,60	111,4
3	3	7434	6,49	111,5

Onde: T_g = temperatura máximo de $\tan \delta$

4.3.1.5 Influência da concentração da argila OMMT nas propriedades termomecânicas dinâmicas dos látices de PS e PS-MMT via emulsão

As Figuras de número 31 e 32 mostram os resultados dos ensaios termomecânicos dos látices PS/OMMT sintetizados via polimerização em emulsão com diferentes concentrações de argila OMMT e 3% fixo de surfatante SLS. Os valores do módulo de armazenamento e tangente δ foram verificados nas temperaturas de 50°C e 150°C (abaixo e acima da temperatura de transição vítrea).

Figura 31 - Efeito do aumento da concentração da argila OMMT no módulo de armazenamento dos látices de PS com 3% SLS via emulsão.

Figura 32 - Efeito do aumento da concentração da argila OMMT na tangente δ dos látices de PS com 3% SLS via emulsão.

Os dados dos módulos de armazenamento referentes ao aumento da concentração de argila nas composições de látices de PS e PS-OMMT estão apresentados na Tabela 10 juntamente com as temperaturas de pico da tangente δ .

Comparando-se os látices de PS-OMMT com 0% e 7% de argila, observou-se um aumento no módulo de armazenamento E' tanto no patamar vítreo (6%) como no borrachoso (150%) evidenciando o efeito de reforço mecânico da argila. Verificou-se redução no módulo de armazenamento E' para a composição com 5% de argila e também na temperatura de pico da $\tan \delta$ que manteve-se praticamente constante para as concentrações de 0, 3 e 7% mas teve seu valor reduzido na composição de 5% de argila.

Estes resultados mostraram que a incorporação da argila na matriz de poliestireno resultou em aumento da rigidez e diminuição da $\tan \delta$. O aumento da concentração da argila levou a maiores valores de módulo de armazenamento no platô borrachoso indicando que adição de argila induziu a um efeito reforço, a temperaturas maiores este efeito reforço foi ainda mais pronunciado. Este comportamento evidenciou a melhor estabilidade térmica dinâmico-mecânica destes materiais a temperaturas mais elevadas.

O incremento módulo E' sem aumento concomitante na temperatura de pico na $\tan \delta$ para a composição de 7% confirmou a formação de um compósito convencional.

Tabela 10 - Influência da concentração da argila OMMT nas propriedades termomecânica dinâmica dos látices PS e PS/OMMT via emulsão

OMMT (%)	SLS (%)	E' 50 °C (MPa)	E' 150 °C (MPa)	Tg (°C) tan δ
0	3	6602	2,55	111,2
3	3	7434	6,49	111,5
5	3	5981	4,14	106,4
7	3	7090	7,69	112,1

Onde: Tg' = temperatura máximo de tan δ

4.3.1.6 Influência da concentração do surfatante SLS nas propriedades termogravimétricas dos látices de PS e PS-OMMT via emulsão

Os resultados da termogravimetria e termogravimetria diferencial estão apresentados nas Figuras 33 a 36. As curvas de TG apresentaram apenas um evento térmico de perda de massa na faixa de temperatura de medição (30-800 °C).

Através da análise dos resultados verificou-se que o surfatante não teve influência significativa sobre os eventos de perda de massa para os látices sem argila.

A temperatura de pico na curva da derivada da TG representa a máxima velocidade de decomposição e foi observado que a temperatura de pico da velocidade máxima de decomposição aumentou com a concentração do surfatante nos dois casos, com e sem argila.

Figura 33 - Efeito da concentração de SLS sobre a perda de massa dos látices de PS.

Figura 34 - Efeito da concentração de SLS sobre a derivada da perda de massa (DTG) dos látices de PS.

Figura 35 - Efeito da concentração de SLS sobre a perda de massa dos latices de PS com 3% argila OMMT.

Figura 36 - Efeito da concentração de SLS sobre a derivada da perda de massa (DTG) dos latices de PS com 3% argila OMMT.

Os valores de temperatura de pico na derivada da perda de massa (dm), massa e resíduo (%) da decomposição dos latices estão apresentados na Tabela 11.

Foi verificado que apenas um evento térmico ocorreu na faixa de temperatura de medição para todas as composições.

A massa residual apresentada na Tabela 11 mostrou que os látices com 1 e 2% de surfatante SLS e 3% de argila OMMT mantiveram a quantidade originalmente incorporada de argila, mas que o látex com 3% de SLS e 3% de argila apresentou redução acentuada na massa residual em relação ao valor esperado. Este fato também foi observado no látex com 3% de SLS sem argila.

Todos os látices híbridos apresentaram temperatura inicial de decomposição mais alta que os látices de PS puro. Sendo que a diferença de temperatura dm para as composições com e sem argila foi de 20 °C.

Tabela 11 – Análise termogravimétrica (TG) e termogravimetria diferencial (DTG) - efeito da concentração do surfatante SLS nos látices de PS e PS-MMT via emulsão.

Material	ΔT (°C)	dm (°C)	% m_p	Resíduo (%)
1%SLS	30 - 800	440	99,22	0,78
2%SLS	30 - 800	447	97,62	2,38
3%SLS	30 - 800	450	99,19	0,81
1%SLS-3%OMMT	30 - 800	452	96,79	3,21
2%SLS-3% OMMT	30 - 800	467	96,87	3,13
3%SLS-3% OMMT	30 - 800	464	99,53	0,47

Onde as temperaturas correspondentes a velocidade máxima de perda de massa na curva DTG (dm) nos respectivos intervalos de temperatura (ΔT) com perdas de massa na curva TG (mp).

4.3.1.7 Influência da concentração da argila OMMT nas propriedades termogravimétricas dos látices de PS e PS-OMMT via emulsão

A análise termogravimétrica e de termogravimetria diferencial para os látices com diferentes composições de argila estão apresentados nas Figuras 37 e 38.

A análise TG mostra um aumento na temperatura de pico da derivada de decomposição térmica dos látices em função do aumento da concentração de argila.

Figura 37 - Efeito do aumento da concentração da argila OMMT sobre a perda de massa dos latices de PS com 3% SLS.

Figura 38 - Efeito do aumento da concentração da argila OMMT sobre a derivada da perda de massa (DTG) dos latices de PS com 3% SLS.

A Tabela 12 mostra os dados dos eventos térmicos das curvas dos latices de PS com 3% de surfatante SLS e 3%, 5% e 7% de argila OMMT.

A análise TG mostra um aumento na temperatura de pico da derivada de decomposição térmica dos latices em função do aumento da concentração de argila. Esta temperatura foi de 450 °C para o látex sem argila para 473 °C para o látex com 7% de

argila. Da mesma forma que para os látices com diferentes composições de surfatante, observou-se discrepância entre a massa residual medida e a esperada para todas as composições de argila.

A temperatura inicial de degradação aumentou com a concentração da argila. A composição com 7 % de argila apresentou um aumento de 23 graus na temperatura em relação a composição sem argila.

Tabela 12 - Análise termogravimétrica e de termogravimetria diferencial (DTG) - efeito da concentração de argila nos látices de PS e PS-OMMT obtidos via emulsão.

Material	ΔT (°C)	dm (°C)	% m _p	Resíduo (%)
3%SLS 0% OMMT	30 - 800	450	99,19	0,81
3%SLS-3% OMMT	30 - 800	464	99,53	0,47
3%SLS-5% OMMT	30 - 800	466	99,64	0,36
3%SLS-7% OMMT	30 - 800	473	97,32	2,68

Onde as temperaturas correspondentes a velocidade máxima de perda de massa na curva DTG (dm) nos respectivos intervalos de temperatura (ΔT) com perdas de massa na curva TG (mp).

4.3.1.8 Difração de raios X

A Figura 39 mostra os difratogramas de raios X da argila Cloisite 20A (OMMT), do poliestireno puro e dos látices híbridos com diferentes composições de argila e surfatante. O pico característico da argila foi observado em $2\theta = 3,48^\circ$ correspondendo à distância interlamelar $d = 2,54$ nm. Para os demais materiais este pico de difração não foi visto na varredura realizada na faixa 2θ de $1,5^\circ$ a 10° .

O deslocamento do pico característico para baixos ângulos em relação ao pico da argila organofílica pura indica que ao houve intercalação do polímero nas galerias. Quando a distância entre as lamelas excede um determinado valor limite (aproximadamente 6 nm), não é mais possível observar o pico da direção (100). A sua ausência indica uma possível esfoliação. O resultado das análises de raios X é um valor médio, não sendo possível detectar defeitos ou heterogeneidades no interior do material. Por esta razão foram realizadas imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microscopia eletrônica

de transmissão (TEM) para a complementação da análise de raios X na investigação da morfologia dos látices.

Figura 39 - Difratoogramas de raios X da argila Cloisite 20A e dos látices híbridos produzidos através da polimerização em emulsão.

4.3.1.9 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 40 é referente ao látex híbrido de composição 2% SLS e 3% de argila OMMT. A imagem de microscopia eletrônica de varredura mostra além de partículas esféricas de polímero, partículas com diferente morfologia: halteres, boneco de neve, amendoim (*dumbbells*, *snowman* e *peanut*) evidenciando que lamelas de argila foram encapsuladas por polímero.

As imagens mostradas nas Figuras 43a, 43b e 44 são do látex de PS com composição 3% SLS e 7% de argila OMMT. Na Figura 43a, pode ser visto lamelas de argila (linha preta) ao redor de partículas de látex. A Figura 43b mostra lamelas esfoliadas de argila entre as partículas de polímero. A imagem da Figura 44 mostra grande quantidade de argila esfoliada separada das partículas de polímero.

(a) 3% OMMT 2% SLS

(b) 3% OMMT 2% SLS

Figura 42(a) e (b) - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos látices híbridos com 3% argila OMMT e 2% SLS.

(a) 7% OMMT 3% SLS

(b) 7% OMMT 3% SLS

Figura 43 (a), (b) - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos látices híbridos com 7% argila OMMT e 3% SLS.

7% OMMT 3% SLS

Figura 44 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos látices híbridos com 7% argila OMMT e 3% SLS.

Embora seja sabido que a nucleação é predominantemente micelar quando se emprega o surfatante SLS acima de sua concentração micelar crítica (cmc), e que a nucleação nas gotas de monômero não é considerada porque essas estão presentes em menor número e são muito maiores (1 a 10 μm) do que as micelas (10 a 20 nm) o que resulta em baixa probabilidade de captura dos oligorrádicaís gerados na fase aquosa (VAN HERK, 2005), com base nos resultados obtidos neste estudo foi concluído que parte das lamelas de argila foram encapsuladas por gotas de monômero.

Este resultado foi sugerido pela ausência do pico característico da argila nos difratogramas de raios X e mostrado nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, embora não tenha sido confirmado nas imagens que foram obtidas através da microscopia eletrônica de transmissão

Para aperfeiçoar este resultado, uma vez que não houve encapsulação de todas as lamelas de argila e alcançar o objetivo principal deste estudo que é a esfoliação / encapsulação das lamelas da argila, empregou-se a técnica de polimerização em miniemulsão devido a maior afinidade da argila organofílica com o monômero estireno podendo desta forma aumentar a possibilidade de encapsulação.

4.3.2 Polimerização em miniemulsão

Nesta etapa do trabalho látices de PS e PS-OMMT foram sintetizados através da técnica de polimerização em miniemulsão.

4.3.2.1 Influência da concentração do surfatante SLS nos látices de PS obtidos via polimerização em miniemulsão

As Figuras 45 a 48 mostram a influência da concentração do surfatante SLS na conversão, número de partículas (N_p), diâmetro médio de partículas (D_p) e no pH das reações de polimerização em miniemulsão do PS puro.

Com o aumento da concentração do surfatante SLS houve um aumento na velocidade de conversão dos látices de PS, sendo mais significativo de 1% para 2% de SLS como mostra a Figura 45.

Embora em um sistema ideal o número de gotas gerados na polimerização em miniemulsão deve ser o mesmo das partículas de polímero formadas, em alguns casos a nucleação homogênea não pode ser excluída. Foi evidenciado nos primeiros estágios da polimerização uma redução do diâmetro médio das partículas geradas, resultado da competitiva nucleação (nas gotas e nucleação homogênea) e crescimento de partículas. Com o aumento da conversão o diâmetro permaneceu relativamente sem mudanças, porque a probabilidade de partículas de látex com maior área superficial para capturar os radicais iniciadores gerados no meio aquoso aumentou significativamente e a nucleação homogênea passou a ser então desprezível. Observou-se que após ser atingida a estabilidade que o número de partículas tornou-se constante (Figura 46).

A composição com maior concentração de surfatante de surfatante (3%) foi à que apresentou o menor diâmetro médio de partícula em concordância com o maior número de partículas gerado (Figura 47).

Como era esperado o valor do pH diminuiu com a evolução da reação de polimerização devido a decomposição do iniciador APS (Figura 48).

Figura 45 - Efeito da concentração do surfatante SLS na conversão dos látices de PS via miniemulsão.

Figura 46 - Efeito da concentração do surfatante SLS no número de partículas Np dos látices de PS via miniemulsão.

Figura 47 - Efeito da concentração do surfatante SLS no diâmetro médio de partículas D_p dos látices de PS via miniemulsão.

Figura 48 - Efeito da concentração do surfatante SLS no pH dos látices de PS via miniemulsão.

4.3.2.2 Influência da concentração do surfatante SLS nos látices de PS - OMMT via miniemulsão

As Figuras 49 a 52 mostram a influência da concentração do surfatante SLS na conversão, número de partículas (N_p), diâmetro médio de partículas (D_p) e no pH das reações de polimerização em miniemulsão do PS-OMMT.

Neste estudo a concentração de argila foi fixada em 3% em relação à massa de monômero e as concentrações de surfatante SLS foram 1%, 2% e 3%, iguais às empregadas nas sínteses do PS puro para efeito de comparação.

O aumento da concentração de SLS nas polimerizações via miniemulsão na presença de 3% de argila não apresentou aumento significativo na velocidade de conversão, como pode ser verificado na Figura 49.

Também foi verificada uma redução do diâmetro inicial das partículas nos primeiros tempos das reações na presença de argila. Isto ocorreu devido a competição entre a nucleação nas gotas e na fase aquosa. O número de partículas no final da reação se aproximou do número de gotas gerado como mostra a Figura 50. Como era esperado o número de partículas aumentou com a concentração de surfatante (Figura 50) e consequentemente o diâmetro médio destas partículas diminuiu (Figura 51), tal qual foi para as reações do PS puro. Não houve diferença significativa entre o diâmetro médio inicial e final da partícula.

Na presença de argila OMMT as polimerizações em miniemulsão apresentaram um aumento do valor inicial do pH seguido da diminuição deste valor devido a decomposição do iniciador ao longo da reação. Deve ser ressaltado que para a mesma concentração de argila o valor inicial de pH foi maior para as reações com 3% de SLS (Figura 52).

Figura 49 - Efeito da concentração do surfatante SLS na conversão dos látices de PS na presença de 3% argila OMMT via miniemulsão.

Figura 50 - Efeito da concentração do surfatante SLS no Np dos látices de PS na presença de 3% argila OMMT via miniemulsão.

Figura 51 - Efeito da concentração do surfatante SLS no Dp dos látices de PS na presença de 3% argila OMMT via miniemulsão.

Figura 52 - Efeito da concentração do surfatante SLS no pH dos látices de PS na presença de 3% argila OMMT via miniemulsão.

A Tabela 13 mostra os dados referentes ao estudo da influência da concentração do surfatante SLS nos látices de PS e PS-OMMT mostrados nas Figuras de números 45-52.

Na polimerização em miniemulsão o número inicial de gotas de monômero geralmente reflete o número de partículas final. O hexadecano foi empregado como agente hidrofóbico para impedir a difusão molecular.

Foi verificada a influência do aumento da concentração do surfatante na diminuição do tamanho inicial das partículas entre as concentrações 1% e 2 % de SLS, sendo que não houve mudança significativa para 3% de surfatante e tão pouco para as reações na presença de argila. Sob diferentes condições o tamanho das partículas variou entre 110 e 169 nm. A velocidade geral de conversão foi menor para a miniemulsão do que para a emulsão, o que foi consistente com o menor número de partículas gerado neste caso nas polimerizações em miniemulsão. Pode ser verificado que o tamanho de partícula foi constante durante a conversão, o que é típico da polimerização em miniemulsão. O tamanho inicial das gotas de monômero correspondeu ao tamanho de partícula final. O fato de que ambos tamanho de partícula e velocidade de polimerização não tenham mudado significativamente com a presença da argila pode indicar que ela foi inicialmente incorporada nas gotas de monômero, sem afetar muito seu tamanho.

Tabela 13 - Influência da concentração do surfatante SLS nos látices de PS e PS-OMMT via miniemulsão.

OMMT (%)	SLS (%)	Xt ₂₄₀ (%)	TC (%)	Np (10 ¹⁶) t ₀	Np (10 ¹⁶) t ₂₄₀	Dp (nm) t ₀	Ip t ₀	Dp (nm) t ₂₄₀	Ip t ₂₄₀	pH t ₀	pH t ₂₄₀
0	1	90,2	0,8	1,94	1,93	168,9	0,241	169,4	0,009	2,76	2,33
0	2	92,2	0	4,63	4,20	126,9	0,139	131,1	0,040	3,15	2,66
0	3	91,6	0	4,22	4,45	130,9	0,023	128,6	0,018	3,23	273,
3	1	91,2	0	4,34	4,70	130,6	0,210	127,2	0,048	4,16	2,52
3	2	94,1	0	5,15	5,97	123,2	0,179	117,3	0,052	3,87	2,40
3	3	94,2	0	5,60	7,23	119,9	0,210	110,1	0,122	5,83	2,81

Os tempos t₀, t₁₅, e t₂₄₀ representam os tempos em que as amostras foram retiradas para a determinação das variáveis de processo; o tempo zero, no início da reação, o tempo 15, após 15 minutos até o tempo final da reação de 240 minutos, respectivamente. Xt₂₄₀ representa a conversão (%) no tempo de 240 min, TC representa o teor de coágulos, Np é o número de partículas por unidade de volume (L⁻¹), Dp o diâmetro médio de partículas, e Ip o índice de polidispersidade do tamanho das partículas.

4.3.2.3 Influência da concentração de argila OMMT nos látices de PS via miniemulsão

Não foi verificada influência significativa na velocidade de conversão para as diferentes concentrações de argila, como pode ser observado na Figura 53.

Foi observado ao ser fixado a concentração de surfatante em 3% e aumentado a concentração da argila de 3% para 5% e 7% que o número de partículas cresceu com a concentração da argila OMMT até 5% (Figura 54) e consequentemente o diâmetro das partículas diminuiu (Figura 55).

O valor inicial de pH aumentou significativamente com o aumento da concentração da argila como mostra a Figura 56.

Figura 53 - Efeito do aumento da concentração da argila OMMT na conversão dos látices de PS com 3% SLS via miniemulsão.

Figura 54 - Efeito do aumento da concentração da argila OMMT no número de partículas N_p dos látices de PS com 3% SLS via miniemulsão.

Figura 55 - Efeito do aumento da concentração da argila OMMT no diâmetro médio de partículas D_p dos látices de PS com 3% SLS via miniemulsão.

Figura 56 - Efeito do aumento da concentração da argila OMMT no pH dos latices de PS com 3% SLS via miniemulsão.

A Tabela 14 mostra os dados apresentados nas Figuras de números 53 a 56 correspondentes as composições de latices de PS com 3% fixo de surfatante SLS e com 3%, 5% e 7% de argila.

Foi verificado que o menor valor de conversão foi para composição com a maior concentração de argila (7%). O número inicial de partículas cresceu com a concentração da argila. O diâmetro médio de partícula não apresentou diferença significativa ao longo da reação. O valor inicial de pH foi maior para a composição com 3% de argila e 3% de surfatante SLS.

Tabela 14 – Influência do aumento da concentração da argila OMMT nos latices de PS via miniemulsão.

OMMT (%)	SLS (%)	Xt ₂₄₀ (%)	TC (%)	Np(x10 ¹⁶) t ₀	Np(x10 ¹⁶) t ₂₄₀	Dp(nm) t ₀	Ip t ₀	Dp(nm) t ₂₄₀	Ip t ₂₄₀	pH t ₀	pH t ₂₄₀
0	3	91,6	0	4,22	4,45	130,9	0,023	128,6	0,018	3,23	2,73
3	3	94,2	0	5,60	7,23	119,9	0,210	110,1	0,122	5,83	2,81
5	3	88,3	0	6,83	7,07	112,9	0,052	111,6	0,035	3,22	2,51
7	3	85,2	0	5,78	6,62	120,2	0,192	114,9	0,213	5,40	3,37

Os tempos t₀, t₁₅, e t₂₄₀ representam os tempos em que as amostras foram retiradas para a determinação das variáveis de processo; o tempo zero, no início da reação, o tempo 15, após 15 minutos até o tempo final da reação de 240 minutos, respectivamente. Xt₂₄₀ representa a conversão (%) no tempo de 240 min, TC representa o teor de coágulos, Np é o número de partículas por unidade de volume (L⁻¹), Dp o diâmetro médio de partículas, e Ip o índice de polidispersidade do tamanho das partículas.

4.3.2.4 Influência da concentração do surfatante SLS nas propriedades termomecânicas dinâmicas dos látices de PS e PS-MMT via miniemulsão

Os resultados da influência da concentração do surfatante SLS nas análises termomecânicas dinâmicas do PS puro e do PS na presença de 3% de argila OMMT estão apresentados nas Figuras 57 a 60.

Figura 57 - Efeito da concentração do surfatante SLS no módulo de armazenamento dos látices de PS via miniemulsão.

Figura 58 - Efeito da concentração do surfatante SLS na tangente delta dos látices de PS via miniemulsão.

Figura 59 - Efeito da concentração do surfatante SLS no módulo de armazenamento dos látices de PS com de 3% de argila OMMT via miniemulsão.

Figura 60 - Efeito da concentração do surfatante SLS na tangente delta dos latices de PS com de 3% de argila OMMT via miniemulsão.

A Tabela 15 apresenta os dados das análises termomecânica dinâmica dos latices de PS puro e na presença de 3% de argila OMMT.

A composição de PS-OMMT com 1% de surfatante SLS apresentou no platô vítreo, na temperatura de 50 °C um aumento no módulo de armazenamento E' de 21,5% e no platô borrachoso, na temperatura de 150 °C um aumento de 92,9% comparado com a composição de PS puro. Também houve um aumento de 3°C na temperatura de pico na $\tan \delta$. Para a composição com 2% de surfatante houve um acréscimo de 21,9% no platô borrachoso, na temperatura de 150 °C e um também houve um aumento de 3°C na temperatura de pico na $\tan \delta$. No entanto, para a composição com 3% de surfatante SLS não houve aumento do módulo concomitante com a temperatura de pico na $\tan \delta$, portanto só houve formação de compósito convencional.

Tabela 15 - Análise termomecânica- dinâmica - efeito da concentração do surfatante SLS nos látices PS e PS-OMMT via miniemulsão.

OMMT	SLS (%)	E'(MPa) 50 °C	E' (MPa) 150 °C	Tg (°C) tan δ
0	1	6445	2,42	103,93
0	2	7427	2,92	100,51
0	3	6805	2,85	102,60
3	1	7830	4,67	107,30
3	2	6983	3,56	103,50
3	3	6639	5,47	99,80

Onde: Tg= temperatura no máximo de tan δ

4.3.2.5 Influência da concentração da argila OMMT nas propriedades termomecânicas dinâmicas dos látices de PS e PS-MMT via miniemulsão

As Figuras 61 e 62 mostram os resultados da influência do aumento da concentração de argila nas propriedades termomecânicas dinâmicas. Foram sintetizados látices de PS com 3% de surfatante SLS para concentrações de 3%, 5% e 7% de argila OMMT.

Figura 61 - Efeito do aumento da concentração da argila OMMT no módulo de armazenamento dos látices de PS com 3% SLS via miniemulsão.

Figura 62 - Efeito do aumento da concentração da argila OMMT na tangente delta dos látices de PS com 3% SLS via miniemulsão.

Os dados da Tabela 16 mostram que houve no platô elastomérico na temperatura de 150°C um aumento no módulo de armazenamento E' de 91%, 40% e de 210% respectivamente para as composições com 3%, 5% e 7 % de argila respectivamente. Foi observado também um aumento de 4 graus na temperatura de pico da $\tan \delta$ para a composição com 7% de argila.

Tabela 16 – Análise termomecânica- dinâmica - efeito da concentração do surfatante SLS nos látices PS e PS-OMMT via miniemulsão

OMMT	SLS (%)	E' (MPa) 50 °C	E' (MPa) 150 °C	Tg (°C) $\tan \delta$
0	3	6805	2,85	102,60
3	3	6639	5,47	99,80
5	3	5895	3,99	102,47
7	3	6695	8,86	106,53

Onde Tg = Temperatura no máximo de $\tan \delta$

4.3.2.6 Influência da concentração de surfatante SLS nas propriedades termogravimétricas dos látices de PS e PS-MMT via miniemulsão

As Figuras 63 a 66 mostram a influência da concentração do surfatante SLS na análise termogravimétrica dos látices de PS e PS-OMMT.

Figura 63 - Efeito da concentração do surfatante SLS na perda de massa dos látices de PS via miniemulsão.

Figura 64 - Efeito da concentração do surfatante SLS na derivada da perda de massa (DTG) dos látices de PS via miniemulsão.

Figura 65 - Efeito da concentração do surfatante SLS na perda de massa dos látices de PS com 3% de argila OMMT via miniemulsão.

Figura 66 - Efeito da concentração do surfatante SLS na derivada da perda de massa (DTG) dos latices de PS com 3% de argila OMMT via miniemulsão.

Na Tabela 17 estão apresentadas as temperaturas correspondentes a velocidade máxima de perda de massa na curva DTG (dm) nos respectivos intervalos de temperatura (ΔT) com perdas de massa na curva TG (mp).

A curva TG dos latices de PS puro com diferentes concentrações de surfatante não mostrou influência sobre os eventos de perda de massa para os latices sem argila.

Todavia, na presença da argila todas as composições apresentaram um aumento na temperatura inicial de decomposição térmica, denotando uma maior estabilidade do material híbrido. É verificado um aumento de 19 $^{\circ}\text{C}$ na temperatura inicial de degradação térmica para a composição com 3% de surfatante SLS e 3 % de argila.

Tabela 17 – Efeito do aumento da concentração do surfatante SLS na derivada da perda de massa (DTG) dos látices de PS com 3% de OMMT via miniemulsão.

Material	ΔT (°C)	dm (°C)	% m_p	Resíduo
1% SLS	30 - 800	449	99,61	0,39
2% SLS	30 - 400	305	5,21	1,40
	400 - 800	451	93,39	
$\Sigma = 98,60$				
3% SLS	30 - 400	374	6,01	3,29
	400 - 800	449	90,70	
$\Sigma = 96,71$				
1% SLS-3% OMMT	30 - 400	325	3,869	2,24
	400 - 800	463	93,89	
$\Sigma = 97,76$				
2% SLS-3% OMMT	30 - 800	471	94,04	5,96
3% SLS-3% OMMT	30 - 400	310	5,37	3,76
	400 - 800	468	90,87	
$\Sigma = 96,24$				

4.3.2.7 Influência da concentração da argila OMMT nas propriedades termogravimétricas dos látices de PS e PS-MMT via miniemulsão

As Figuras 67 e 68 mostram as curvas de TG dos látices de PS com 3%, 5% e 7% de argila e 3% fixo de surfatante SLS. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 18.

Figura 67 - Efeito do aumento da concentração do surfatante SLS na perda de massa dos látices de PS com 3% de argila OMMT via miniemulsão.

Figura 68 - Efeito do aumento da concentração de argila OMMT na derivada da perda de massa (DTG) dos látices de PS com 3% do surfatante SLS via miniemulsão.

As temperaturas correspondentes a velocidade máxima de perda de massa na curva DTG (dm) nos respectivos intervalos de temperatura (ΔT) com perdas de massa na curva TG (mp) estão apresentados na Tabela 18.

Os resultados obtidos nas análises de TG para os látices de PS-OMMT obtidos via miniemulsão mostraram que o aumento da concentração de argila não influenciou a temperatura inicial de degradação. Para a composição com 7% de argila e 3% de surfatante verificou-se um aumento de 20°C para a mesma composição sem argila.

Tabela 18 – Efeito do aumento da concentração da argila OMMT na derivada da perda de massa (DTG) dos látices de PS com 3% de surfatante SLS via miniemulsão.

Material	ΔT (°C)	dm (°C)	% m_p	Resíduo
3%SLS-0%OMMT	30 – 400	374	6,01	3,29
	400 - 800	449	90,70	
$\Sigma = 96,71$				
3%SLS-3%OMMT	30 – 400	310	5,37	3,76
	400 - 800	468	90,87	
$\Sigma = 96,24$				
3%SLS-5%OMMT	30 – 400	280	4,80	4,28
	400 - 800	465	90,92	
$\Sigma = 95,72$				
3%SLS-7%OMMT	30 – 400	270	4,23	4,84
	400 - 800	469	90,93	
$\Sigma = 95,16$				

4.3.2.8 Difração de raios X

Foram realizadas análises de difratometria de raios X para as amostras de látices de poliestireno sem argila e poliestireno com diferentes composições de surfatante e de argila, como mostra a Figura 69. Foi observado que nenhuma composição apresentou o pico característico da argila OMMT. Deve ser lembrado que a varredura foi feita para 2θ de 1,5° até 10°.

Este resultado mostrou que a argila foi esfoliada e dispersa na matriz de poliestireno e que a distância média entre as lamelas de argila foi maior que 6 nm devido ao intumescimento e intercalação da argila. Por esta razão foram realizadas imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para a complementação da análise de raios X na investigação da morfologia dos látices.

Figura 69 - Difratogramas de raios X da argila OMMT e dos látices híbridos produzidos através da polimerização em miniemulsão.

4.3.2.9 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 70a mostra a composição do látex de PS puro sintetizado via polimerização em miniemulsão com 2% do surfatante SLS. Foi observado látex de PS com partículas esféricas e monodispersas.

A Figura 70b mostra o látex de PS com composição 2% do surfatante SLS e 3% de argila OMMT. As partículas do látex estão monodispersas, mas não foi possível observar a presença de argila através desta imagem.

As Figuras 71a, 71b, 72a, 72b e 73 mostram imagens do látex de PS com a composição de 7% de argila OMMT e 3% do surfatante SLS. Podem ser observadas enormes lamelas de argila OMMT entre as partículas do polímero. Também foi observado através destas imagens que há partículas esféricas de polímero cujo tamanho é distinto e

muito maior do que as demais, sugerindo que possa ter ocorrido encapsulação de algum fino da argila.

Figura 70 – Fotomicrografias de SEM dos látices sintetizados (a) sem argila e 2% SLS e (b) 3% argila OMMT e 2% SLS, sintetizados por polimerização em miniemulsão.

Figura 71 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos látices híbridos com 7% argila OMMT e 3% SLS via miniemulsão.

Figura 72 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos látices híbridos com 7% argila OMMT e 3% SLS via miniemulsão.

7% OMMT 3% SLS

Figura 73 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos látices híbridos com 7% argila OMMT e 3% SLS via miniemulsão.

4.3.2.10 Microscopia eletrônica de transmissão

A imagem da Figura 74a mostra a composição do PS puro com 3% de surfatante SLS, via polimerização em miniemulsão. Foi observado para esta composição a presença de alguns aglomerados das partículas de polímero devido à maior concentração de surfatante.

A Figura 74b apresenta o látex de PS com 3% de surfatante SLS e 3% de argila OMMT, no entanto nesta imagem não é possível ver lamelas de argila. As partículas de polímero apresentam tamanhos diferentes. Isto ocorreu porque além da formação de

partículas nas gotas próprias do processo de miniemulsão, também houve formação de partículas na fase aquosa através da nucleação homogênea.

A Figura 75a mostra a imagem do látex de composição 5% de argila OMMT e 2% de surfatante SLS. É observado muitas lamelas esfoliadas de argila cujo tamanho é superior ao das partículas de látex. As lamelas são flexíveis e estão envolvendo as partículas de polímero. Novamente observa-se também para esta composição partículas com diâmetros de tamanhos diferentes devido a seus mecanismos de formação (gotas e homogêneo).

As figuras 75b, 76a e 76b correspondem ao látex de composição 7% de argila OMMT e 3% de surfatante SLS. Novamente as imagens nos permitem ver lamelas esfoliadas e flexíveis de argila posicionadas ao redor, sobre e envolvendo as partículas de polímero. Para esta composição também houve formação de algumas partículas na fase aquosa.

Figura 74 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos látexes híbridos com (a) 0% argila OMMT e 3% surfatante SLS e (b) 3% argila OMMT e 3% surfatante SLS.

(a) 5%OMMT3%SLS

(b) 7%OMMT3%SLS

Figura 75 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do látex híbrido com (a) 5% de argila OMMT e 2% surfatante SLS e (b) 7%OMMT3%SLS

(a) 7%OMMT3%SLS

(b) 7%OMMT3%SLS

Figura 76 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos látices híbridos com 7% argila OMMT e 3% surfatante SLS.

4.4 Conclusão

Nos dois processos de polimerização (emulsão e miniemulsão) foram obtidos nanocompósitos de poliestireno e argila MMT.

A presença da argila aumentou a velocidade de conversão em ambos processos, emulsão e miniemulsão.

Para o estudo do efeito da concentração do surfatante observou-se em ambos os processos um aumento na velocidade de reação com o aumento da quantidade de surfatante e para as reações na presença de argila este aumento foi ainda maior, levando a conclusão que a argila participou da reação como sítio de nucleação das partículas e auxiliou na estabilização dos látices.

Os valores encontrados na análise TG para os dois processos de polimerização mostraram uma elevação significativa da temperatura de degradação térmica para as reações na presença de argila sendo que este valor cresceu com o aumento da concentração de argila, sendo de 23°C e 20°C para a composição com 3% de surfatante e 7% de argila via emulsão e miniemulsão, respectivamente.

O látex de PS sintetizado via emulsão com a composição com 3% de argila OMMT e 3% de surfatante SLS apresentou maior módulo de armazenamento no patamar vítreo, na temperatura de 50°C e maior velocidade de conversão, enquanto a composição com 7% OMMT e 3% SLS apresentou a maior temperatura inicial de degradação. O látex de PS sintetizado via miniemulsão apresentou o maior módulo de armazenamento no patamar borrachoso, na temperatura de 150°C.

Os látices produzidos via emulsão e miniemulsão não mostraram o pico característico da argila através da análise dos difratogramas de raios X, o que significa que as lamelas da argila se encontram afastadas por uma distância superior a 6 nm sugerindo que elas estão esfoliadas.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos látices de PS e argila organofílica Cloisite 20A obtidas via polimerização em miniemulsão confirmaram a esfoliação das lamelas da argila e mostraram que elas estão entre as partículas de látex devido a seu superior tamanho.

Embora as imagens de microscopia eletrônica de varredura do látex de PS e argila Cloisite 20A via polimerização em emulsão tivessem mostrado a presença de partículas de polímero com morfologia não esférica sugerindo a encapsulação de lamelas de argila de

menor tamanho, as imagens que foram obtidas de microscopia eletrônica de transmissão não confirmaram a encapsulação.

Com base na análise dos resultados do estudo exploratório das sínteses de PS e argila montmorilonita organofílica via polimerização em emulsão e miniemulsão, o método de polimerização em emulsão foi o escolhido para dar continuidade ao objetivo deste trabalho de tese que é esfoliar e encapsular lamelas de argila montmorilonita sódica de origem brasileira por partículas de poliestireno.

5 LÁTICES HÍBRIDOS DE ESTIRENO E ARGILA MONTMORILONITA NATURAL

5.1 Introdução

Neste capítulo são apresentados os resultados da síntese de látices híbridos de estireno e argila montmorilonita sódica, de origem brasileira, modificada por um surfatante reativo aniônico através da polimerização intercalativa “in-situ” usando a técnica de emulsão. Tratando-se de uma argila hidrofílica observou-se a vantagem do uso da técnica de emulsão, na qual as lamelas da argila são esfoliadas em água sem a necessidade de tratamento prévio. O surfatante reativo aniônico, Sipomer AES 100 (Sip) foi escolhido para modificar a superfície da argila por possuir em sua molécula o grupo óxido de etileno, capaz de formar ligações de hidrogênio com os grupos silanois (-SiOH) presentes na argila, e também por ter um grupo insaturado capaz de tornar possível sua participação na polimerização do monômero.

5.2 Objetivos

Os objetivos principais nesta etapa do trabalho foram os seguintes:

- Estudar a modificação da argila MMT com um novo surfatante reativo aniônico, Sipomer AES 100;
- Analisar os parâmetros cinéticos, isoterma de adsorção e o efeito do pH durante a adsorção do surfatante em argila;
- Caracterizar a argila natural e a modificada com o surfatante Sipomer através da difração de raios X (DRX), da termogravimetria (TG/DTG) e também da microscopia eletrônica de varredura (SEM).
- Preparar látices híbridos de estireno e argila MMT;
- Caracterizar os produtos obtidos através das técnicas de espalhamento dinâmico de luz (DLS), termogravimetria (TG/DTG) e análise termomecânica dinâmica (DMTA);
- Comparar os resultados dos látices híbridos com o de PS puro.

5.3 Resultados e discussão

5.3.1 Caracterização da argila MMT

O valor da capacidade de troca catiônica (CTC) da argila MMT sódica encontrado através da titulação potenciométrica foi de 140 meq/100 g.

A área superficial específica da argila foi de $575 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

5.3.2 Cinética da adsorção do surfatante reativo aniônico Sipomer em argila MMT

A Figura 77 mostra a curva de cinética de adsorção do surfatante Sipomer em argila MMT. Observou-se que 60 minutos de interação entre o surfatante e a argila foram suficientes para que o equilíbrio de saturação fosse atingido com uma adsorção de 27% do surfatante.

Figura 77 - Cinética de adsorção de Sipomer em MMT.

5.3.2.1 Efeito do pH na adsorção

O efeito do pH na adsorção do surfatante reativo aniônico Sipomer em MMT é apresentado na Figura 78. Os resultados mostraram que a adsorção do surfatante Sipomer

em argila MMT foi fortemente dependente do pH. Observou-se que a quantidade de surfatante Sipomer adsorvido aumentou de 529.20 para 945 mg.g^{-1} quando o pH foi reduzido de 8 para 4. A dependência do pH na adsorção foi atribuída ao fato de que a argila MMT possui duas cargas diferentes como mostra a Figura 3 apresentada no capítulo 2. As cargas na face que são negativas e permanentes resultantes da substituição isomórfica e a carga na superfície da aresta a qual é dependente de pH. Por esta razão quando o valor de pH é reduzido tem-se maior densidade de cargas positivas facilitando a adsorção do surfatante reativo aniônico Sip adsorvido.

Figura 78 - Estudo do efeito do pH na capacidade de adsorção do surfatante Sipomer em MMT.

5.3.2.2 Efeito do Potencial Zeta na adsorção

O equipamento Mavern Instruments foi utilizado para fazer a curva do potencial zeta e também a distribuição de tamanho da argila MMT natural e sódica. A Figura 79 apresenta a curva de potencial zeta em função do pH da argila MMT e mostra que o potencial zeta é negativo sobre a superfície da argila natural. Verifica-se que com o aumento do valor do pH a superfície da aresta da argila se torna mais carregada negativamente não favorecendo a adsorção do surfatante aniônico devido a repulsão eletrostática; em valores mais baixos de pH a adsorção é mais favorável.

Os resultados da distribuição do tamanho de partículas da suspensão da argila MMT sódica obtidos para valor de pH igual a 9,95 foram: diâmetro médio global de 359,4

nm; sendo que 15,8% dessas partículas apresentaram diâmetro médio de 568,5 nm, 3,9% diâmetro médio de 119,7 nm e 80,2% 5328 nm. O valor do potencial zeta desta suspensão foi -34,5 mV.

Figura 79 - Potencial Zeta em função do pH.

5.3.2.3 Isoterma de adsorção

A Figura 80 mostra a isoterma de adsorção do surfatante Sipomer AES 100 em argila montmorilonita natural e sódica.

Observou-se que a quantidade de surfatante Sipomer adsorvida aumentou com o a concentração até a saturação ser alcançada.

Figura 80 - Isoterma de adsorção (q_e versus C_e) do surfatante Sipomer em MMT.

Os dados de adsorção foram ajustados pelos modelos de Langmuir e de Freundlich, que são os mais utilizados nos estudos de adsorção. Os gráficos dos modelos linearizados de Langmuir e de Freundlich são mostrados nas Figuras 81 e 82, respectivamente.

Figura 81 - Isoterma de Langmuir para adsorção do surfatante Sipomer em MMT.

Figura 82 - Isoterma de Freundlich para adsorção Sipomer em MMT.

As constantes de Langmuir e de Freundlich foram determinadas e estão listadas na Tabela 18.

Tabela 18 - Parâmetros dos modelos de Langmuir e de Freundlich.

Constantes de Langmuir				Constantes de Freundlich		
Q_0 (mg.g ⁻¹)	b (L.mg ⁻¹)	R_L	r^2	n	k_F	r^2
793,65	0,0031	0,9993	1,00	3,65	74,79	0,79

Verificou-se que os dados da adsorção se ajustaram ao modelo de Langmuir. O valor do coeficiente de correlação linear r^2 e o valor de R_L indicaram que a adsorção foi um processo favorável na faixa de concentração estudada para o material preparado. Através da constante Q_0 , observou-se que a capacidade de adsorção máxima da argila MMT sódica foi de 793,65 mg.g⁻¹.

5.3.2.4 Modelo cinético de pseudo 1ª ordem

Através do gráfico de $\log(q_e - q_t)$ vs t (Figura 83) observou-se que os dados experimentais não se ajustaram ao modelo de pseudo 1ª ordem, pois o coeficiente de correlação obtido foi baixo e igual a 0,92 como apresentado na Tabela 20.

Figura 83 - Modelo de pseudo 1ª ordem para adsorção do surfatante Sipomer em MMT

5.3.2.5 Modelo cinético de pseudo 2ª ordem

Através do gráfico de $t q_t^{-1}$ vs t (Figura 84) observou-se que os dados experimentais se ajustaram ao modelo de pseudo 2ª ordem pois $r^2 = 1$ (Tabela 20).

Figura 84 - Modelo de pseudo 2ª ordem para adsorção do surfatante Sipomer em MMT.

5.3.2.6 Modelo cinético de difusão intrapartícula

A Figura 85 mostra o gráfico da equação de difusão intrapartícula em função de $t^{0,5}$. Observou-se que a curva não é linear para toda faixa de tempo estudada, indicando que mais de um processo afetou a adsorção do surfatante Sipomer na argila MMT sódica. A primeira porção é a etapa linear que está relacionada ao processo de difusão intrapartícula. A segunda porção é atribuída ao estágio final de equilíbrio onde a difusão intrapartícula diminuiu devido à redução da concentração do surfatante Sipomer em solução. Assim sendo, a constante de velocidade para difusão intrapartícula (k_{dif}) foi determinada considerando apenas a porção linear do gráfico (RODRIGUES; SILVA, 2009). A constante k_{dif} estimada foi de $10,45 \text{ mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ e o coeficiente de correlação r^2 foi igual a 0,94.

Figura 85 - Modelo da difusão intrapartícula para adsorção do surfatante Sipomer em MMT.

Concluiu-se com os estudos cinéticos de adsorção que os dados experimentais se ajustaram ao modelo de pseudo 2ª ordem (Tabela 19).

Tabela 19 - Parâmetros cinéticos da reação de adsorção do surfatante Sipomer em MMT

C_0 (g.L ⁻¹)	Pseudo 1ª ordem			Pseudo 2ª ordem			Difusão intrapartícula	
	k_1 (min ⁻¹)	q_1 (mg.g ⁻¹)	r^2	k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	q_2 (mg.g ⁻¹)	r^2	k_{dif} (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	r^2
10	0,0038	66,57	0,92	0,0017	892,86	1,00	10,45	0,94

5.3.3 Difração de raios X das argilas

Os difratogramas de raios X das argilas MMT sódica e MMT modificada com o surfatante Sipomer encontram-se na Figura 86.

Figura 86 - Difratogramas de raios X da argila MMT sódica e purificada, e MMT sódica purificada e modificada com o surfatante Sipomer.

A Tabela 20 apresenta as distâncias interlamelares d calculadas a partir do pico do plano <001> dos difratogramas de raios X para cada uma das argilas.

Observou-se através dos valores das distâncias interlamelares que a argila MMT modificada com Sipomer não apresentou expansão significativa do espaçamento interlamelar, como foi observado para a modificação da montmorilonita com sais quaternários de amônio (RAY; OKAMOTO, 2003). Este fato mostra que dependendo da densidade de carga entre a argila e o ânion do surfatante, arranjos diferentes dos ânions são possíveis; no caso em questão os ânions estão paralelos a superfície da argila como uma

monocamada (LEBARON; WANG; PINNAVAIA, 1999), fato que vem corroborar o modelo de Langmuir, no qual os dados experimentais da adsorção do surfatante aniônico reativo Sipomer se ajustaram.

Foi concluído que o processo de adsorção entre o surfatante Sipomer AES 100 se deu através da interação de seu grupo hidrofílico óxido de etileno com a superfície da argila (Si-OH), e não através da cabeça polar que possui carga negativa como a encontrada na superfície da argila.

Tabela 20 - Distâncias interlamelares d das argilas MMT sódica e modificada com Sipomer.

Argila	2θ (°)	d (nm)
Argila MMT sódica	6,25	142,2
Argila MMT modificada com Sipomer	5,70	162,3

5.3.4 Termogravimetria e termogravimetria diferencial (TG/DTG) das argilas

As argilas MMT sódica (Figura 87) e MMT modificada com Sipomer (Figura 88) foram caracterizadas por termogravimetria.

5.3.4.1 Argila MMT sódica

A Figura 87 mostra a curva TG/DTG da argila MMT sódica.

Figura 87 - Curva TG/DTG da argila MMT purificada e sódica.

A curva TG da argila MMT purificada e sódica mostrou a presença de dois eventos que estão mostrados na Tabela 21.

No primeiro evento observou-se uma perda de massa de 10,97 % no intervalo da temperatura ambiente a 250°C. Este evento foi devido a saída da água adsorvida tanto na superfície quanto no espaço interlamelar da montmorilonita (XIE et al., 2001). O segundo evento importante observado aconteceu entre 250 e 800°C, com uma perda de massa de 5,45% e correspondeu à perda de moléculas de água formadas na reação de desidroxilação da montmorilonita, na qual duas hidroxilas formam uma molécula de água que é eliminada restando um oxigênio na rede cristalina (XIE et al., 2001).

Tabela 21 - Resultados das curvas termogravimétricas (TG) obtidas para a argila MMT purificada e sódica com as temperaturas correspondentes a velocidade máxima de perda de massa na curva DTG (dm) nos respectivos intervalos de temperatura (ΔT) com perdas de massa na curva TG (mp).

Evento	ΔT (°C)	% mp	dm (°C)
1	$T_{amb} - 250$	10,97	93
2	250 – 800	5,45	518
Σ		16,42	

5.3.4.2 Argila MMT sódica modificada com surfatante Sipomer

A curva TG/DTG da argila MMT purificada e sódica modificada com Sipomer encontra-se na Figura 88.

Figura 88 - Curva TG/DTG da argila Brasgel purificada e sódica modificada com Sipomer.

A curva TG da argila MMT purificada e sódica modificada com Sipomer mostrou quatro eventos que estão apresentados na Tabela 22.

O primeiro evento ocorreu na faixa da temperatura ambiente até 200°C com uma perda de massa de 3,40% e foi correspondente a saída das moléculas de água adsorvidas na superfície e no espaço interlamelar da argila montmorilonita. A argila ao ser modificada com o surfatante Sipomer tornou-se organofílica e portanto sua superfície e espaço interlamelar adquiriram um caráter hidrofóbico, fazendo com que a água existente tivesse menor interação com a superfície da argila, sendo portanto eliminada a uma temperatura menor. O segundo evento ocorreu no intervalo entre 200°C e 400°C, com uma perda de massa de 5,5% que foi atribuída à primeira decomposição térmica da molécula de surfatante Sipomer. O terceiro evento ocorreu no intervalo de 400°C a 600°C com uma perda de massa de 5,1% e correspondeu à reação de desidroxilação estrutural da montmorilonita. O quarto e último evento ocorreu no intervalo de 600°C a 800°C com perda de massa de 1,8% e foi atribuído à segunda decomposição térmica do surfatante Sipomer AES 100.

A curva dTG mostrou a maior velocidade de perda de massa nas temperaturas de 67°C, 291°C, 494°C e 648°C, respectivamente.

Tabela 22 - Resultados das curvas termogravimétricas (TG) obtidas para a argila purificada e sódica modificada com Sipomer com as temperaturas correspondentes a velocidade máxima de perda de massa na curva DTG (dm) nos respectivos intervalos de temperatura (ΔT) com perdas de massa na curva TG (mp).

Evento	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	% mp	dm($^{\circ}\text{C}$)
1	$T_{\text{amb}} - 150$	3,4	67
2	150 – 400	5,5	291
3	400 – 600	5,1	494
4	600 – 800	1,8	648
Σ		15,8	

5.3.5 Polimerização em emulsão

Os látices híbridos de PS e argila MMT foram sintetizados via polimerização em emulsão a temperatura de 70°C usando o processo batelada.

As concentrações do surfatante reativo Sip empregadas na modificação da argila MMT foram definidas na seção 3.5. Este estudo prévio foi baseado nos dados da concentração inicial de surfatante, C_i versus a quantidade adsorvida no equilíbrio, q_e (Figura 14).

As concentrações de 2000 mg.L⁻¹ (antes do equilíbrio de adsorção ser atingido); 4000 mg.L⁻¹ e 6000 mg.L⁻¹ respectivamente no início e na concentração de saturação correspondem as concentrações de surfatante 2%, 4% e 6% (m/m) em relação ao monômero estireno.

Todavia, verificou-se no estudo da adsorção do surfatante Sip em argila MMT que ao se empregar 2% de surfatante Sipomer (1 g) 0,62g foram adsorvidos e 0,38g ficaram livres no meio aquoso. Para 4% de surfatante (2 g) 1,14 g foram adsorvidos e 0,86 gramas ficaram livres e em 6% de surfatante (3 g) 1,15 g foram adsorvidos e 1,85 g ficaram livres no meio aquoso.

Deve-se ressaltar a partir destes resultados que somente a concentração de surfatante reativo aniônico Sip não adsorvida na argila, ou seja, aquela que ficou livre no

meio aquoso é a que foi disponível para nucleação e estabilização das partículas formadas na polimerização em emulsão.

5.3.5.1 Influência da concentração do surfatante Sipomer nas reações dos látices de PS e PS-MMT via polimerização em emulsão

Na primeira etapa deste estudo verificou-se a influência da concentração de surfatante livre no meio aquoso sobre a conversão (Figura 89), número e diâmetro de partículas (Figuras 90 e 91, respectivamente) e pH (Figura 92). Os valores característicos destas curvas estão apresentados na Tabela 23.

Foi observado através das curvas da Figura 89 que a velocidade de conversão foi muito baixa para os látices de PS e PS-MMT para todas as concentrações empregadas de surfatante (aquelas não adsorvidas pela argila MMT que estavam disponíveis no meio aquoso) após cinco horas de reação. Os menores valores de conversão corresponderam as formulações sem argila.

Pode ser verificado que a composição 3% MMT modificada com 6% de surfatante reativo Sip foi a que apresentou o menor número de partículas e em consequencia o maior diâmetro médio, porém este fato não influenciou a velocidade de conversão. O valor de pH desta composição não apresentou diferença significativa durante a polimerização.

Figura 89 - Efeito da concentração do surfatante Sipomer na conversão dos látices de PS puro e PS com 3% de argila MMT.

Figura 90 - Efeito da concentração do surfatante Sipomer no número de partículas N_p dos látices de PS puro e PS com 3% de argila MMT.

Figura 91 - Efeito da concentração do surfatante Sipomer no D_p dos látices de PS puro e com 3% de argila MMT.

Figura 92 - Efeito da concentração do surfatante Sipomer no Dp dos latices de PS puro e com 3% de argila MMT.

A Tabela 23 apresenta os resultados das polymerizações de PS e PS-MMT mostrados nas Figuras acima.

As polymerizações apresentaram valor inicial e final de pH de 2,8 e 4,6 respectivamente. Em estudo prévio foi verificado que a maior adsorção do surfatante reativo aniônico Sip em argila MMT ocorreu nesta faixa de valores de pH.

Foi observado que a conversão para todas as reações foi muito baixa, sendo os menores valores (7,4%) das composições dos latices de PS puro. As polymerizações de PS na presença de 3% de argila MMT modificada com 6% de surfatante reativo Sip alcançou a conversão 33,5%.

Tabela 23 – Influência do surfatante sobre as propriedades dos latices de PS e PS/MMT sem tampão

MMT (%)	Sip (%)	X(%) t ₃₀₀	TC (%)	Np(x10 ¹⁵) t ₁₅	Np(x10 ¹⁵) t ₃₀₀	Dp(nm) t ₁₅	Ip t ₁₅	Dp(nm) t ₃₀₀	Ip t ₃₀₀	pH t ₀	pH t ₃₀₀
0	2*	9,3	0	0,31	0,44	175,8	0,33	269,0	0,109	3,21	3,24
0	4*	7,4	0	7,37	1,06	76,3	0,05	185,7	0,066	2,80	2,48
3	2*	28,1	0	1,10	0,74	143,8	0,01	329,2	0,143	4,06	3,23
3	4	27,5	0	0,05	1,07	434,7	1	288,7	0,030	3,44	2,30
3	6	33,5	0	0,013	0,29	639,2	1	480,5	0,523	3,48	3,50

As amostras das composições com 0% argila 2% Sip, 0% argila 4% Sip e 3% argila 2% Sip foram retiradas no tempo de 5 minutos e aquelas com 3% argila 4% Sip e 3% argila 6% Sip no tempo de 15 minutos.

5.3.5.2 Influência da concentração do surfatante Sipomer nas reações de PS via emulsão na presença de tampão

Após verificar para todas as composições de látices de PS e PS-MMT que a conversão máxima dos monômeros foi cerca de 33%, o valor inicial de pH das reações foi controlado através da adição de 0,024% NaHCO_3 definida em estudo preliminar.

Nesta etapa as reações de PS foram repetidas na presença de NaHCO_3 e foi verificada a influência da concentração do surfatante reativo, aniônico Sip na velocidade de conversão (Figura 93), no número e diâmetro de partículas (Figuras 94 e 95), e no pH (Figura 96).

Foi observado que a velocidade de conversão dos látices de PS puro com diferentes concentrações de surfatante livre no meio aquoso foi lenta para todas as composições independentemente da concentração de surfatante, evidenciando a difícil e complexa etapa de nucleação do surfatante reativo Sip.

Entre as composições dos látices de PS, a composição com 4% de surfatante Sip e 3% de argila MMT foi a que apresentou o maior número de partículas e consequentemente o menor diâmetro médio.

Pode ser observado que a concentração de tampão empregada não manteve o valor de pH constante até o final da reação, embora tenha ocorrido um acréscimo no valor inicial de pH para todas as composições de surfatante, houve uma diminuição deste valor após a decomposição do iniciador.

Figura 93 - Efeito da concentração do surfatante SLS na conversão dos látices de PS.

Figura 94 - Efeito da concentração do surfatante Sipomer no número de partículas Np dos látices de PS.

Figura 95 - Efeito da concentração do surfatante SLS no diâmetro médio de partículas D_p dos látices de PS.

Figura 96 - Efeito da concentração do surfatante Sipomer no pH dos látices de PS

5.3.5.3 Influência da concentração do surfatante Sipomer nas reações de PS - MMT via emulsão na presença de tampão

Verificou-se nesta etapa a influência da concentração do surfatante livre no meio aquoso, na velocidade de conversão (Figura 97), no número e diâmetro de partículas (Figuras 98 e 99), e no pH (Figura 100) das reações PS - MMT na presença de tampão.

Foi observado que as reações dos látices de PS na presença de argila MMT alcançaram maior conversão com a adição do NaHCO_3 , embora o perfil da velocidade de conversão ainda tenha sido lento. A composição com 4% do surfatante Sip e 3% de argila MMT foi a que apresentou maior velocidade de conversão, maior número de partículas e menor diâmetro médio.

Tal como para os látices de PS, foi observado que todas as reações de PS-MMT apresentaram um acréscimo no valor inicial de pH independentemente da concentração de surfatante, devido a adição do NaHCO_3 . No decorrer da polimerização o valor de pH foi diminuído devido a decomposição do iniciador.

Figura 97 - Efeito da concentração do surfatante Sipomer na conversão dos látices de PS com 3% de argila MMT.

Figura 98 - Efeito da concentração do surfatante Sipomer no número de partículas N_p dos látices de PS com 3 % de argila MMT.

Figura 99 - Efeito da concentração do surfatante Sipomer no diâmetro médio de partículas D_p dos látices de PS com 3 % de argila MMT.

Figura 100 - Efeito da concentração do surfatante Sipomer no pH dos latices de PS com 3 % de argila MMT.

A Tabela 24 apresenta as propriedades dos latices de PS e PS-MMT em função da concentração de surfatante, na presença de tampão.

Observa-se que a argila catalisa as reações de polimerização, sendo que a composição com 3% de argila MMT e 4% de surfatante Sip a que atingiu a maior conversão (61,9%), maior número de partículas e com isto o menor diâmetro médio (242,9 nm).

Nas reações sem argila com 4% e 6% de surfatante houve perda de estabilidade confirmada pela redução do número médio final de partículas, diferente do comportamento apresentado nas reações na presença de argila.

O valor inicial do pH teve um acréscimo para todas as composições dos latices de PS e PS-MMT devido a adição do NaHCO_3 . Este valor foi diminuído após a decomposição do iniciador, porém para as reações na presença de argila MMT este valor se manteve em ao redor de 5.

Tabela 24 – Influência do surfatante sobre as propriedades dos látices de PS e PS/MMT com tampão

MMT (%)	Sip (%)	X(%) t ₃₀₀	TC (%)	Np(x10 ¹⁵) t ₁₅	Np(x10 ¹⁵) t ₃₀₀	Dp(nm) t ₁₅	Ip t ₁₅	Dp(nm) t ₃₀₀	Ip t ₃₀₀	pH t ₀	pH t ₃₀₀
0	2*	37,9	0,44	1,32	1,41	87,5	0,603	291,2	0,005	7,52	3,13
0	4*	39,8	0,31	2,28	1,52	104,5	0,675	287,6	0,005	7,22	3,59
0	6	34,8	2,60	5,95	1,65	68,8	0,037	267,8	0,017	7,32	3,42
3	2	45,4	0	0,03	1,94	325,4	1	279,8	0,013	7,26	5,10
3	4	61,9	0	0,03	4,00	382,5	1	242,9	0,010	7,55	4,96
3	6	52,2	0,22	0,04	2,51	408,2	1	269,3	0,072	7,26	5,13

*As composições com 0% argila 2% Sip e 0% argila 4% Sip foram retiradas no tempo de 5 minutos

5.3.5.4 Influência da concentração da argila MMT nas reações de PS via emulsão na presença de tampão

Após ter sido observada a influência da concentração do surfatante nos látices de PS e PS-MMT na presença de tampão, verificou-se a influência da concentração da argila na velocidade de conversão (Figura 101), no número e diâmetro de partículas (Figuras 102 e 103), e no pH (Figura 104) dos látices de PS.

Observou-se ao fixar em 4% a concentração de surfatante e aumentar a concentração de argila de 3% para 5% e 7% que a composição com 4% de surfatante Sip e 3% de argila MMT continuou a apresentar a maior velocidade de conversão, o maior número de partículas e consequentemente o menor diâmetro médio.

A composição com maior concentração de argila, 7% apresentou um decréscimo acentuado no valor de pH após a decomposição do iniciador.

Figura 101 - Efeito do aumento da concentração da argila MMT na conversão dos latices de PS com 4 % de surfatante Sipomer.

Figura 102 - Efeito do aumento da concentração da argila MMT no número de partículas N_p dos latices de PS com 4 % de surfatante Sipomer.

Figura 103 - Efeito do aumento da concentração da argila MMT no diâmetro médio de partículas Dp dos latices de PS com 4 % de surfatante Sipomer.

Figura 104 - Efeito do aumento da concentração da argila MMT no pH dos latices de PS com 4% de surfatante Sipomer.

A Tabela 25 apresenta as propriedades dos latices de PS e PS-MMT na presença de tampão em função do aumento da concentração da argila MMT.

Verifica-se nos dados abaixo que ao fixar o surfatante Sip em 4% e aumentar a concentração da argila de 3% para 7%, a conversão diminuiu de 61,9% para 49,3%.

Observou-se que o valor inicial de pH teve um acréscimo com o aumento da concentração da argila.

Tabela 25 – Influência da concentração da argila MMT nos látices de PS e PS-MMT via emulsão na presença de tampão

MMT (%)	Sip (%)	X(%) t ₃₀₀	TC (%)	Np(x10 ¹⁵) t ₁₅	Np(x10 ¹⁵) t ₃₀₀	Dp(nm) t ₁₅	Ip t ₁₅	Dp(nm) t ₃₀₀	Ip t ₃₀₀	pH t ₀	pH t ₃₀₀
0	4*	39,8	0,31	2,28	1,52	104,5	0,675	287,6	0,005	7,22	3,59
3	4	61,9	0	0,03	4,00	382,5	1	242,9	0,010	7,55	4,96
5	4	41,9	0	0,04	1,97	480,0	1	273,1	0,127	7,55	5,91
7	4	49,3	0	0,02	2,28	443,0	1	275,4	0,138	7,79	5,71

*A amostra da composição com 0% argila 4% Sip foi retirada no tempo de 5 minutos

Após o estudo da influência da concentração de surfatante e de argila nos látices de PS na presença de tampão, observou-se que o máximo de conversão atingido foi 61,9% correspondente a composição 3% de argila MMT modificada com 4% de surfatante reativo Sip. Por esta razão uma estratégia alternativa foi considerada.

No caso da composição que alcançou a maior conversão (61,9%), sabe-se que dos 3% de argila MMT que foi modificada com 4% (2 g) de surfatante reativo aniônico Sip, 1,14 g foi adsorvido e 0,86 gramas ficaram livres no meio aquoso para a formação das partículas e sua estabilização.

O surfatante reativo aniônico Sip tem em sua cadeia a presença de grupos de óxido de etileno (PEO) ($n=10$) e também grupos sulfato de amônio, sendo predominantemente hidrofílico, não mostrando qualquer concentração micelar crítica (cmc).

Verificou-se que a quantidade do surfatante livre no sistema necessitou de um tempo maior na etapa de nucleação, a qual foi predominantemente homogênea formando, portanto, partículas com maior diâmetro médio; devido também a pobre estabilidade conferida pelo grupamento alílico do surfatante (GUYOT, 2002).

Sabe-se que para os surfatantes aniônicos, a hidrofobicidade é promovida por grupos sulfônicos ou sulfatos e o maior comprimento da sequência de PEO é essencial para conferir ao surfatante polimérico propriedade de estabilização estérica. Por isso muitas vezes o surfatante reativo que não apresenta cmc não é empregado sozinho, mas juntamente com outro surfatante para garantir a estabilização estérica e eletrostática das partículas do látex.

Objetivando alcançar a conversão completa e látices mais estáveis empregou-se um segundo surfatante abaixo de sua concentração micelar crítica (cmc), o Rhodacal DSB (Rh) na síntese do látex de PS com a composição que apresentou a maior conversão.

5.3.5.5 Influência da adição do surfatante Rhodacal DSB (Rh) na conversão dos látices de PS com 3% de argila MMT e 4 % de surfatante Sipomer

Após observar que a quantidade de surfatante livre no meio aquoso da composição do látex híbrido de PS 3% de argila MMT com 4 % de surfatante Sip possibilitou a conversão máxima de 61,9%, verificou-se nesta etapa a influência da adição de um surfatante aniônico, o Rhodacal DSB (Rh), abaixo de sua concentração micelar crítica (cmc) na velocidade de conversão (Figura 105), no número e diâmetro de partículas (Figuras 106 e 107), e no pH (Figura 108). Foram realizadas três reações de polimerização. Na primeira reação o surfatante foi adicionado no início da reação (t_0) e na segunda após 75 (t_{75}) minutos de reação. O processo batelada foi empregado nas duas primeiras polimerizações. O processo semicontínuo (sc) foi usado na terceira reação para controlar a vazão do surfatante durante todo o tempo de polimerização.

Observa-se através da Figura 105 que quando adição do segundo surfatante ocorreu no início da reação de polimerização a conversão completa foi alcançada em aproximadamente 100 minutos. Nessa condição foi atingida a maior velocidade de reação, gerado o maior número de partículas e, conseqüentemente com menor diâmetro médio (Figuras 106 e 107) em comparação com as adições do surfatante após 75 minutos ou de maneira controlada (SC) durante toda a reação.

A Figura 108 mostra que o valor inicial de pH se manteve elevado com a adição do segundo surfatante e como já era esperado este valor diminuiu com a decomposição do iniciador ao longo da reação.

Figura 105 - Efeito da adição do surfatante Rhodacal DSB (Rh) na conversão dos latices de PS com 3% de argila MMT modificada com 4 % de surfatante Sipomer e com adição de 0,2% de surfatante Rh.

Figura 106 - Efeito da adição do surfatante Rhodacal DSB (Rh) no número de partículas NP dos latices de PS com 3% de argila MMT e 4 % de surfatante Sipomer.

Figura 107 - Efeito da adição do surfatante Rhodacal DSB (Rh) no diâmetro médio de partículas Dp dos latices de PS com 3% de argila MMT e 4 % de surfatante Sipomer.

Figura 108 - Efeito da adição do surfatante Rhodacal DSB (Rh) no pH dos latices de PS com 3% de argila MMT e 4 % de surfatante Sipomer.

A Tabela 26 apresenta os resultados da composição do látex com 3% de argila modificada com 4% de surfatante reativo aniônico Sip na presença de tampão e com a adição, abaixo da concentração micelar crítica, de um segundo surfatante, o aniônico Rh. Observa-se que 100% de conversão foram alcançados em aproximadamente 100 minutos

quando a adição do surfatante aniônico Rh foi feita no início da reação. Nesta condição foi gerado o maior número de partículas e o menor diâmetro médio final (128 nm). que O valor inicial de pH continuou acima de 7, diminuindo durante a reação até cerca de 3,8.

Tabela 26 – Efeito da adição do surfatante Rhodacal DSB (Rh) nos látices de PS com 3% de argila MMT e 4 % de surfatante Sipomer e tampão.

Tempo (min)	Rh (%)	X(%) t ₃₀₀	TC (%)	Np(x10 ¹⁵) t ₁₅	Np(x10 ¹⁵) t ₃₀₀	Dp(nm) t ₁₅	Ip t ₁₅	Dp(nm) t ₃₀₀	Ip t ₃₀₀	pH t ₀	pH t ₃₀₀
-	0,0	61,9	0	0,03	4,0	382,5	1	242,9	0,010	7,26	5,13
0	0,2	100,0	0	11,3	44,8	81,4	0,462	128,0	0,079	7,22	3,80
75	0,2	70,6	0	0,09	8,04	371,6	1	201,9	0,038	7,59	4,94
contínuo	0,2	41,0	0	0,07	2,94	428,0	1	235,8	0,012	7,23	4,58

5.3.6 Difração de raios X

A Figura 109 mostra os difratogramas de raios X da argila MMT sódica, do PS e PS-MMT com diferentes concentrações do surfante aniônico reativo Sip (2%, 4% e 6%) e da argila MMT (3%, 5% e 7%).

O pico característico da argila MMT foi observado em $2\theta = 5,75^\circ$ correspondendo a distância interlamelar de 154,5 nm.

Na varredura realizada de $1,5^\circ$ a 10° este pico não foi observado para os látices de PS e PS-MMT. Este resultado quer dizer que as lamelas de argila estão afastadas por uma distância maior que 6 nm devido ao intumescimento e intercalação da argila, sugerindo que a argila foi esfoliada na matriz de PS.

Figura 109 - Difractogramas de raios X da argila MMT e dos látices híbridos produzidos através do PS/MMT

5.3.7 Termogravimetria e Termogravimetria Diferencial (TG/DTG)

5.3.7.1 Influência da concentração do surfatante Sipomer nas propriedades termogravimétricas dos látices de PS e PS-MMT.

Os resultados de termogravimetria e termogravimetria diferencial estão apresentados nas Figuras 110 a 113. As curvas de TG dos látices de PS e PS-MMT apresentaram somente um evento térmico de perda de massa na faixa de temperatura de medição (30-800 °C), apresentados na Tabela 27.

Figura 110 - Efeito da concentração de Sipomer sobre a perda de massa dos látices de PS.

Figura 111 - Efeito da concentração de Sipomer sobre a derivada da perda de massa (DTG) dos látices de PS.

Figura 112 - Efeito da concentração de Sipomer sobre a perda de massa dos latices de PS com 3% argila MMT.

Figura 113 - Efeito da concentração de Sipomer sobre a derivada da perda de massa (DTG) dos latices de PS com 3% argila MMT.

Na Tabela 27 estão apresentadas as temperaturas correspondentes a velocidade máxima de perda de massa na curva DTG (dm) nos respectivos intervalos de temperatura (ΔT) com perdas de massa na curva TG (mp).

As curvas TG dos latices de PS e PS-MMT mostram a influência da concentração do surfatante Sip em todas as composições. Houve aumento na temperatura inicial de

decomposição térmica com o aumento da concentração do surfatante Sip para todos os látices, sendo maior para os látices de PS na presença de argila.

Tabela 27 – Efeito da concentração do surfatante Sip na derivada da perda de massa (DTG) dos látices de PS e PS - MMT

Material	ΔT (°C)	dm (°C)	% m_p	Resíduo
2% Sip	30 - 800	420	90,47	9,42
4% Sip	30 - 800	423	89,46	10,18
6% Sip	30 - 800	430	92,90	5,99
2% Sip-3% MMT	30 - 800	434	87,10	12,06
4% Sip-3% MMT	30 - 800	429	89,64	8,00
6% Sip-3% MMT	30 - 800	438	87,65	10,02

5.3.7.2 Influência da concentração da argila MMT nas propriedades termogravimétricas dos látices de PS e PS-MMT

Os resultados de termogravimetria e termogravimetria diferencial estão apresentados nas Figuras 114 a 115. As curvas de TG apresentaram somente um evento térmico de perda de massa na faixa de temperatura de medição (30-800 °C) apresentados na Tabela 28.

Figura 114 - Efeito do aumento da concentração da argila MMT sobre a perda de massa dos latices de PS com 4% Sipomer.

Figura 115 - Efeito do aumento da concentração da argila MMT sobre a derivada da perda de massa (DTG) dos latices de PS com 4 % Sipomer.

Na Tabela 28 estão apresentadas as temperaturas correspondentes a velocidade máxima de perda de massa na curva DTG (dm) nos respectivos intervalos de temperatura (ΔT) com perdas de massa na curva TG (mp).

Foi observado na curva TG dos latices de PS com 4% de surfatante Sip a influência do aumento da concentração da argila sobre a temperatura de pico na curva da derivada da

TG, que representa a máxima velocidade de decomposição. Houve aumento na temperatura inicial de decomposição térmica com o aumento da concentração de argila, denotando uma maior estabilidade dos látices híbridos obtidos.

Verificou-se um aumento de 25°C na temperatura inicial de degradação térmica entre a composição sem argila e com 7% de argila MMT.

Tabela 28 –Efeito do aumento da concentração concentração de argila MMT na derivada da perda de massa (DTG) dos látices de PS e PS - MMT

Material	ΔT (°C)	dm (°C)	% m_p	Resíduo
4%Sip-0%MMT	30 - 800	423	89,46	10,18
4%Sip-3%MMT	30 - 800	429	89,64	8,00
4%Sip-5%MMT	30 - 800	438	79,96	18,71
4%Sip-7%MMT	30 - 800	448	81,40	17,21

5.3.7.3 Influência da adição do surfatante Rhodacal DSB (Rh) sobre a perda de massa dos látices de PS com 3% de argila MMT e 4 % de Sipomer.

Os resultados da influência da adição do surfatante aniônico Rh nas análises de termogravimetria e termogravimetria diferencial dos látices de PS com 3% de argila MMT modificada com 4% de surfatante Sip estão apresentados nas Figuras 116 a 117. As curvas de TG apresentaram somente um evento térmico de perda de massa na faixa de temperatura de medição (30-800 °C), apresentados na Tabela 29.

Figura 116 - Efeito da adição do surfatante Rhodacal DSB (Rh) sobre a perda de massa dos latices de PS com 3% de argila MMT e 4 % de Sipomer.

Figura 117 - Efeito da adição do surfatante Rhodacal DSB (Rh) sobre a derivada da perda de massa (DTG) dos latices de PS com 3% de argila MMT e 4 % de Sipomer.

A Tabela 29 mostra a influência da adição do surfatante aniônico Rh nas temperaturas correspondentes a velocidade máxima de perda de massa na curva DTG (dm) nos respectivos intervalos de temperatura (ΔT) com perdas de massa na curva TG (mp) dos latices de PS com 3% de argila MMT e 4% de surfatante Sip.

Foi verificado que a temperatura inicial de decomposição apresentou um ligeiro aumento após a adição do segundo surfatante.

Tabela 29 – Efeito da adição do surfatante Rh sobre a derivada da perda de massa (DTG) dos látices de PS com 3% MMT e 4 % de Sip

4%Sip3%MMT	ΔT (°C)	dm (°C)	m _p %	Resíduo
0%Rh processo batelada	30 - 800	429	89,64	8,00
0,2%Rh(t ₀) processo batelada	30 - 800	430	90,93	8,69
0,2%Rh processo semi-contínuo (sc)	30 - 800	432	83,87	14,54

5.3.8 Análise termomecânica dinâmica

5.3.8.1 Influência da concentração do surfatante Sipomer nas propriedades termomecânicas dinâmicas dos látices de PS e PS-MMT

As Figuras 118 a 121 apresentam os resultados da influência da concentração do surfatante Sip nos ensaios termomecânicos dos látices de PS e PS-MMT.

Os valores do módulo de armazenamento E' e da temperatura de transição vítrea que foi determinada neste estudo através de máximos nas curvas do amortecimento mecânico (tangente δ), foram verificados nas temperaturas de 50°C e 125°C (abaixo e acima da temperatura de transição vítrea).

Figura 118 - Efeito da concentração do surfatante Sipomer no módulo de armazenamento dos latices de PS.

Figura 119 - Efeito da concentração do surfatante Sipomer na tangente δ dos latices de PS.

Figura 120 - Efeito da concentração de Sipomer no módulo de armazenamento dos latices de PS com 3% argila MMT.

Figura 121 - Efeito da concentração de Sipomer na tangente delta dos latices de PS com 3% argila MMT.

A Tabela 30 mostra os dados das análises termomecânica dinâmica dos latices de PS e PS com argila MMT modificada com diferentes concentrações de surfatante Sip.

As composições de PS-MMT com 2% e 4% de surfatante Sip apresentaram no platô vítreo, na temperatura de 50 °C um aumento no módulo de armazenamento E' de 16,8% e 19,5 % e no platô borrachoso, na temperatura de 150 °C um aumento de 214% e

147% comparado com a composição de PS puro. A composição com 2% de surfatante Sip teve um aumento de cerca de 5°C na temperatura de pico na $\tan\delta$.

Foi verificado para os látices de PS puro que houve um aumento no módulo de armazenamento tanto no platô vítreo como no borrachoso com o aumento da concentração de surfatante Sip.

Tabela 30 – Efeito da concentração do surfatante Sip na DMTA dos látices de PS e PS com 3% MMT

MMT	Sip (%)	E' (MPa) 50 °C	E' (MPa) 125 °C	Tg'(°C) $\tan\delta$
0	2	3,098	0,002865	108,47
0	4	3,973	0,002924	107,23
0	6	5,646	0,003253	105,54
3	2	3,619	0,008997	113,10
3	4	4,748	0,007229	107,26
3	6	2,758	0,002572	104,74

5.3.8.2 Influência do aumento da concentração da argila MMT nas propriedades termomecânicas dinâmicas dos látices de PS e PS-MMT com 4% Sipomer

As Figuras 122 e 123 apresentam os resultados da influência do aumento da concentração da argila MMT nos ensaios termomecânicos dos látices de PS. Os valores do módulo de armazenamento E' e da temperatura de transição vítrea determinados neste estudo através de máximos nas curvas do amortecimento mecânico (tangente δ), foram verificados nas temperaturas de 50°C e 125°C (abaixo e acima da temperatura de transição vítrea).

Figura 122 - Efeito do aumento da concentração da argila MMT no módulo de armazenamento dos látices de PS com 4% Sipomer.

Figura 123 - Efeito do aumento da concentração da argila MMT na tangente δ dos látices de PS com 4% Sipomer.

A Tabela 31 mostra os dados das análises termomecânica dinâmica dos látices de PS e PS com diferentes concentrações de argila MMT.

Foi verificado ao fixar a concentração do surfatante Sip em 4% e aumentar a concentração da argila de 3% para 5% e 7% que a composição de PS com 3% de argila

MMT e 4% de surfatante Sip continuou apresentando o maior módulo de armazenamento E' tanto no platô vítreo como no borrachoso. A temperatura de pico da $\tan \delta$ não apresentou variação.

A composição com 7% de argila e 4% de surfatante Sip ao ser comparada com a composição de PS puro, mostra no platô vítreo, na temperatura de 50 °C um decréscimo de 21% no módulo de armazenamento E' . Todavia, ocorreu um aumento de 217% no módulo de armazenamento E' na temperatura de 125 °C no platô borrachoso e um aumento de cerca de 2°C na temperatura de pico na $\tan \delta$.

Tabela 31 – Efeito do aumento da concentração MMT sobre a DMTA dos látices de PS com 4 % Sipomer.

MMT	Sip (%)	E' (MPa) 50 °C	E' (MPa) 125 °C	T_g' (°C) $\tan \delta$
0	4	3,973	0,002924	107,23
3	4	4,748	0,007229	107,26
5	4	2,053	0,004010	86,07
7	4	3,123	0,009271	109,39

5.3.8.3 Efeito da adição do surfatante Rhodacal DSB (Rh) no módulo de armazenamento látices de PS com 3% de argila MMT e 4 % de Sipomer

As Figuras 124 e 125 apresentam os resultados da influência da adição do surfatante Rh nos ensaios termomecânicos dos látices de PS com 3% de argila MMT modificada com 4% do surfatante Sip. Os valores do módulo de armazenamento E' e da temperatura de transição vítrea, a qual foi determinada neste estudo através de máximos nas curvas do amortecimento mecânico (tangente δ), foram verificados nas temperaturas de 50°C e 125°C (abaixo e acima da temperatura de transição vítrea).

Figura 124 - Efeito da adição do surfatante Rhodacal DSB (Rh) no módulo de armazenamento latices de PS com 3% de argila MMT e 4 % de Sipomer.

Figura 125 - Efeito da adição do surfatante Rhodacal DSB (Rh) na tangente δ latices de PS com 3% de argila MMT e 4 % de Sipomer.

A Tabela 32 mostra os dados das análises termomecânica dinâmica dos latices de PS com 3% de argila MMT modificada com 4% de surfatante Sip e adição de outro surfatante aniônico, o Rhodapex DSB, Rh.

A adição do surfatante Rh foi feita em três tempos diferentes. Na primeira reação o surfatante Rh foi adicionado no início da reação (t_0). Na segunda reação depois de decorridos 75 minutos da reação. Na terceira polimerização o processo semicontínuo foi usado para a adição do surfatante.

Quando a adição do surfatante Rh ocorreu no início da reação houve um decréscimo de 16,7% no valor do módulo de armazenamento E' no platô vítreo, na temperatura de 50 °C, no entanto houve um aumento de 83% no módulo de armazenamento E' no platô borrachoso na temperatura de 125 °C e um acréscimo de 6,5°C na temperatura de pico na $\tan\delta$.

Tabela 32 – Efeito da adição do surfatante Rh na tangente δ de PS 3% MMT 4 % de Sip.

Tempo (min)	Rh (%)	E' (MPa) 50 °C	E' (MPa) 125 °C	Tg' (°C) $\tan \delta$
-	0	4,748	0,0072	107,26
0	0,2	3,954	0,0133	113,66
75	0,2	3,623	0,0065	108,07
contínuo	0,2	2,273	0,0040	108,06

5.3.9 Microscopia eletrônica de transmissão

Através das imagens de microscopia eletrônica de transmissão pode ser verificada a heterogeneidade da argila MMT de origem brasileira. A argila empregada apresentou larga distribuição do tamanho de partícula como pode ser verificado na Figura 126. Esta foi a razão da grande dificuldade para encapsular a argila MMT após sua esfoliação.

Figura 126 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de argilas montmorilonita Brasgel purificada.

A Figura 127 (a) mostra imagens de microscopia eletrônica de transmissão do látex de PS sem argila com 4% de surfatante Sip e 0,2% de surfatante Rh. Pode ser verificado que a adição do segundo surfatante levou a um látex de PS estável e monodisperso.

A Figura 127 (b) mostra imagem do látex híbrido de PS com 3% argila MMT e 4% de surfatante reativo aniônico Sip sem adição do segundo surfatante. É possível verificar lamelas de argila ao redor das partículas de látex.

Figura 127 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de látices híbridos (a) 0% argila 4% Sip 0,2% Rh, (b) 3% argila 4% Sip.

As Figuras de números 128, 129 e 130 mostram imagens do látex híbrido de PS com 7% argila e 4% de surfatante reativo Sip sem adição do segundo surfatante. Pode ser verificada larga distribuição de tamanho de partícula, grandes lamelas de argila ao redor das partículas de polímero, lamelas esfoliadas e flexíveis encapsulando as partículas de polímero e, finalmente, pode ser confirmado que houve a encapsulação das lamelas (de menor tamanho) de argila por partículas de polímero.

A imagem da Figura 130 mostra a rugosidade na superfície da partícula de polímero evidenciando lamelas de argila recobrindo as partículas de látex.

As imagens da Figura 131 e 132 mostram látices de PS com 3% argila MMT 4% Sip e 0,2% Rh. O látex obtido com esta composição se mostrou estável, sua distribuição de tamanho médio de partícula foi homogênea; no entanto, as lamelas de argila visualizadas nestas imagens se encontram em sua maioria ao redor das partículas de látex e não encapsuladas por elas.

(7%argila 4% Sip)

Figura 128 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de látex 7% argila 4% Sip.

(7%argila 4% Sip)

Figura 129 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de látex 7% argila 4% Sip.

Figura 130 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de látex 7% argila 4% Sip.

(3%argila 4%Sip 0,2%Rh)

(3%argila 4%Sip 0,2%Rh)

Figura 131 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão 3% argila 4% Sip 0,2% Rh.

6 CONCLUSÕES

O principal objetivo desta tese foi desenvolver uma metodologia para sintetizar látices híbridos de estireno e argila montmorilonita de origem brasileira com lamelas de argila esfoliadas e encapsuladas por partículas de polímero, empregando a técnica de polimerização *in situ* através dos processos em emulsão e miniemulsão.

Na primeira etapa do trabalho utilizou-se a argila comercial Cloisite 20A, que é uma montmorilonita modificada com sal quaternário de amônio, como argila modelo. Os látices híbridos de estireno e argila organofílica foram preparados através da polimerização em emulsão e miniemulsão. Nos dois processos foram obtidos nanocompósitos esfoliados de PS/argila. A presença da argila aumentou a velocidade de polimerização em ambos os processos mostrando que ela participou como sítio de nucleação e auxiliou na estabilização dos látices. A composição de látex com 3% de argila OMMT e 3% de surfatante SLS foi a que apresentou maior módulo de armazenamento, maior temperatura inicial de degradação e as maiores velocidade e taxa de conversão.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos látices híbridos de PS sintetizados via polimerização em emulsão apresentaram morfologias distintas e entre elas partículas não esféricas sugerindo a ocorrência incipiente de encapsulação, mas que não foi comprovada com as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão. Entretanto, as imagens de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão dos látices híbridos de PS sintetizados através da miniemulsão mostraram grandes lamelas de argila entre as partículas de látex.

A partir dos resultados da polimerização em emulsão e miniemulsão com a argila OMMT Cloisite foi possível definir uma formulação base com diferentes concentrações de argila e o processo de polimerização a ser empregado.

Na sequência uma série de látices híbridos de poliestireno foi sintetizada na presença de uma argila montmorilonita (MMT) sódica de origem brasileira através da técnica de polimerização em emulsão “*in-situ*”. A argila montmorilonita sódica foi modificada previamente com o surfatante reativo alil-oxipoliétoxissulfato de amônio (Sipomer AES-100), que é um surfatante hidrofílico e de caráter reativo aniônico, possuindo na sua estrutura grupos capazes de interagir com a superfície da argila, além de um grupo insaturado capaz de iniciar a reação de polimerização.

No entanto, foi verificado que ao utilizar somente este surfatante reativo Sip, os valores de conversão foram muito baixos.

Desta forma um estudo preliminar foi realizado e verificado a necessidade do controle do valor inicial do pH utilizando NaHCO_3 . O pH da solução aquosa foi uma variável importante que influenciou a adsorção. A quantidade de surfatante adsorvida na argila foi fortemente dependente do pH, resultando em um aumento significativo da adsorção com a diminuição do valor do pH de 8 para 2.

Verificou-se que a etapa de nucleação foi lenta por se tratar de um surfatante reativo que não apresenta concentração micelar crítica. Assim sendo, concluiu-se que moléculas livres de monômero nucleadas na fase aquosa se ligaram ao surfatante reativo Sip, até que uma molécula com características anfifílicas fosse formada. Esta macromolécula então pôde formar micelas para dar início a polimerização; no entanto, o radical iniciador passou a ser disputado também por moléculas de surfatante adsorvidas na superfície da argila através de pontes de hidrogênio dos grupos de óxido de etileno do surfatante reativo. Desta forma que este mecanismo complexo explica o porquê do tempo de nucleação ter sido maior e o processo de formação de partículas leva a maiores valores de diâmetro médio para todos os sistemas investigados.

No entanto, tal comportamento não foi mais observado na presença de outro surfatante, no caso, o Rhodacal DSB, que foi adicionado para aumentar a conversão e a estabilidade dos látices através de dois grupos sulfatos em sua molécula, o que confere maior densidade de carga às partículas de látex. Ao ser adicionado no início da polimerização e abaixo de sua concentração micelar crítica obteve-se maior velocidade de conversão, a qual alcançou 100%, maior número de partículas e, conseqüentemente, menor diâmetro médio. Os resultados da análise dinâmico-mecânica mostraram aumento no valor do módulo de armazenamento na presença da argila. Houve um acréscimo de $6,5^\circ\text{C}$ na temperatura de pico na $\tan \delta$. Foi verificado que a temperatura inicial de decomposição apresentou um pequeno aumento após a adição do segundo surfatante. Uma melhor estabilização foi obtida para os látices com argila modificada com surfatante reativo e com adição do surfatante aniônico. Através da difratometria de raios X verificou-se ausência do pico característico da argila, indicando sua esfoliação..

Concluindo, o objetivo desta tese foi atingido com a polimerização em emulsão que usou a composição de 3% MMT nacional e 4% surfatante reativo aniônico: a argila foi esfoliada e encapsulada pelas partículas de polímero.

Este trabalho mostrou que os materiais híbridos exibem melhores propriedades quando comparados aos látices de poliestireno puro e que é possível a encapsulação completa da lamela da argila natural sódica através de sua modificação com um surfatante aniônico reativo empregando a técnica de polimerização em emulsão radicalar livre.

REFERÊNCIAS

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

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

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

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

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

BERGAYA, F.; THENG, B. K.G.; LAGALY, G. IN: **Handbook of Clay Science**, Elsevier Ltd, v. 1, 1224 p, 2006.

BITTLES, J. A.; CHAUDHURI, A.K. BENSON, S. W. Clay-catalyzed reactions of olefins.I. Polymerization of styrene. **Journal of Polymer Science Part A: General papers**, v. 2, p. 1221-1231, 1964.

BITTLES, J. A.; CHAUDHURI, A.K. BENSON, S. W. Clay-catalyzed reactions of olefins.II. Catalyst acidity and mechanism. **Journal of Polymer Science Part A: General papers**, v. 2, p. 1847-1862, 1964.

BLUMSTEIN, A. Etude des polymerization en couche adsorbée. 1. **Bulletin de la Société Chimique de France**, n. 5, p. 899, 1961.

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

BOURGEAT-LAMI, E. Organic-inorganic nanostructured colloids. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 2, n. 1, p. 1-24, 2002.

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

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. Análise térmica dinâmico-mecânica. In: **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2004. p. 263-284.

CARTER, D. L.; HEILMAN, M. D.; GONZALEZ, C. L. Ethylene glycol monoethyl ether (EGME) for determining surface area of silicate materials. **Soil Science**, v. 100, p. 409-413, 1965.

CAUVIN, S.; COLVER, P. J.; BON, S. F. Pickering stabilized miniemulsion polymerization: Preparation of clay armored latexes. **Macromolecules**, v. 38, p. 7887-7889, 2005.

CHERN, C. *et al.* Kinetics of styrene emulsion polymerization in the presence of montmorillonite. **European Polymer Journal**, v. 42, p. 1033-1042, 2006.

CHERN, C. S. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. **Program Polymer Science**, v. 31 p. 443–486, 2006.

CLARKE, N.; HUTCHINGS, L. R.; ROBINSON, I.; ELDER, J. A.; COLLINS, S. A. Suspension polymerization of poly(methyl methacrylate)/ clay nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v.113, p. 1307–1315, 2009.

DELIYANNI, E. A.; PELEKA, E. N.; LAZARIDIS, N. K. Comparative study of phosphates removal from aqueous solutions by nanocrystalline akaganéite and hybrid surfactant akaganéite. **Separation and Purification Technology**, v. 52, p. 478-486, 2007.

DIACONU, G.; ASUA, J.M.; PAULIS, M.; LEIZA, J. R. High-solids content waterborne polymer-clay nanocomposites. **Macromolecular. Symposia**, v. 259, p. 305–317, 2007.

DOH, J. G.; CHO, I. Synthesis and properties of polystyrene-organoammonium montmorillonite hybrid. **Polymer Bulletin**, v. 41, p. 511 – 518, 1998.

DO AMARAL, M. **Industrial aspect of miniemulsion polymerization**. 2003. 333f. Tese

(Doutorado em Ciência de Polímeros) – Departamento de Engenharia Química, Universidade do País Basco, San Sebastian, 2003.

DURÁN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. **Nanotecnologia**. São Paulo: Artliber Editora, 2006.

FONSECA, M. G.; AIROLDI, C. Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossilicatos com organossilanos. **Química Nova**, v. 26, n. 5, 2003.

FITCH, R. M.; **Polymer Colloids: A Comprehensive Introduction**. New York : Elsevier Science Technology Books. 1997. 346p.

FUNGARO, D. A.; SILVA, M. G. Use of zeolite from coal bottom ash as adsorbent of metals from water. **Química Nova**, v.25, p.1081-1085, 2002.

GARCÍA-GARCÍA, S.; WOLD, S.; JONSSON, M. Effects of temperature on the stability of colloidal montmorillonite particles at different pH and ionic strength. **Applied Clay Science**, v. 43, p. 21–26, 2009.

GHIACI, M.; KALBASI, R. J.; ABBASPOUR, A., Adsorption isotherms of non- ionic surfactants on Na-bentonite (Ilean) and evaluation of thermodynamic parameters. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, v. 297, p. 105-113, 2007.

GIANNELIS, E. P.; KRISHNAMOORTI, R.; MANIAS, E. Polymer-silica nanocomposites: model systems for confined polymers and polymer brushes. **Advances in Polymer Science**, v. 118, p. 108-147, 1999.

GILBERT, R. G. **Emulsion polymerization: a mechanistic approach**, London, Academic Press, 1995.

GOICOECHEA, M.; BARANDIARAN, M. J.; ASUA, J. M. Entry of hydrophilic radicals into latex particles. **Macromolecules**, v. 39, p. 5165-5166, 2006.

GOMES, C. F. **Argilas: O que são e para que servem**. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 456p., 1986.

GOMRI, S.; SEGUIN, J.-L; GUERIN, J.; AGUIR, A. Adsorption–desorption noise in gas

sensors: Modelling using Langmuir and Wolkenstein models for adsorption. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 114, p. 451-459, 2006.

GRIM, R. E. **Clay Mineralogy**, N. York, McGraw - Hill Book Company, Inc, 383p., 1953.

GUYOT, A.; TAUER, K.; ASUA, J. M.; VAN ES, S.; GAUTHIER, C.; HELLGREN, A. C.; SHERRINGTON, D.C.; MONTOYA-GONZALEZ, A.; SJOBERG, M.; SINDT, O.; VIDAL, F.; UNZUE, M.; SCHOONBROOD, H.; SHIPPER, E.; LACROIX-DESMAZES, P. Reactive surfactants in heterophase polymerization, **Acta Polymerica**, v. 50, p. 57-60, 1999.

GUYOT, A. Recent progress in reactive surfactants in emulsion polymerization. **Macromolecular Symposia**, v. 179, p. 105-132, 2002.

HAMEED, B. H; AHMAD, A. A.; AZIZ, N. Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash. **Chemical Engineering Journal**, v. 133, p. 195-203, 2007.

HANSEN, F. K.; UGELSTAD, M. S. J. Particle nucleation in emulsion polymerization. III. Investigation of nucleation in systems with anionic emulsifier by seeded and unseeded polymerization. **Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Education**, v. 17, p. 3047, 1979.

HERRERA, N. N.; LETOFFE, J.M.; PUTAUX, J. L.; DAVID, L.; BOURGEAT-LAMI, E. Aqueous dispersions of silane-functionalized laponite clay platelets. A first step toward the elaboration of water based polymer/clay nanocomposites. **Langmuir**, v.20, p. 1564-1571, 2004.

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

HERRERA, N. N.; PUTAUX, J. L.; BOURGEAT-LAMI, E. Synthesis of polymer/Laponite nanocomposite latex particles via emulsion polymerisation using silylated and cation-exchanged laponite clay platelets. **Progress in Solid State Chemistry**,

v.34, p. 121-137, 2006.

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

JUANG, L-C; WANG, C-C; LEE, C-K; HSU, T-C. Dyes adsorption onto organoclay and MCM-41. **Journal of Environmental Engineering Management**, v. 17, p. 29-38, 2007.

KIM, Y. K.; CHOI, Y. S.; WANG, K. H. ; CHUNG, I. J. Synthesis of exfoliated PS/Na-MMT nanocomposites via emulsion polymerization. **Chemical Materials**, v. 14, p. 4990-4995, 2002.

KLUG, M; SANCHES, M. N. M.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Análise das isotermas de adsorção de Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Zn(II) pela N-(3,4-dihidroxibenzil) quitosana empregando o método da regressão não linear. **Química Nova**, v.21, p.410-413, 1998.

LAGALY, G.; ZIESMER, S. Colloid chemistry of clay minerals: The coagulation of montmorillonite dispersions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 100 –102 (2003) p. 105–128, 2003.

LANDFESTER, K; SCHORK, F. J.; KUSUMA, V. A. Particle size distribution in mini-emulsion polymerization. **Comptes Rendus Chimie**, v. 6, p. 1337–1342, 2003.

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

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

LI, H; YU, Y.; YANG, Y. Synthesis of exfoliated polystyrene/montmorillonite nanocomposite by emulsion polymerization using a zwitterion as the clay modifier. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 2016-2022, 2005.

LIMOUSIN, G; GAUDET, J.-P.; CHARLET, L.; SZENKNECT, S.; BARTHÈS, V.; SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A. C. S. Utilização de modelos físico-químicos de

adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, v. 24, p. 324-330, 2001.

LUCKHAM, P. F.; ROSSI, S. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 82, p. 43-92, 1999.

MANIAS, E.; KUPPA, V. Relaxation of polymers in 2-nm slit-pores: confinement induced segmental dynamics and suppression of the glass transition. **Colloids Surfaces A**, v. 187-188, p. 509-521, 2001.

MANO, E. B. Introdução a polímeros. Editora Edgard Blücher, São Paulo, 191p, 1999.

MENEGHETTI, P.; QUTUBUDDIN, S. Synthesis of poly(methyl methacrylate) nanocomposites via emulsion polymerization using a Zwitterionic surfactant. **Langmuir**, v. 20, p. 3424-3430, 2004.

MORAES, R. P.; VALERA, T. S.; DEMARQUETTE, N. R.; OLIVEIRA, P. C.; DA SILVA, M. L. C. P.; SANTOS, A. M. Influence of granulometry and organic treatment of a Brazilian montmorillonite on the properties of poly(styrene-co-butyl acrylate)/layered silicate nanocomposites prepared by miniemulsion polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, p. 1949-1958, 2009.

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

ORTIZ, N.; SUSCA, C.; OLIVEIRA, K. M. R.; BRESSIANI, J. C. Estudo da estabilidade química da magnetita utilizada como adsorvedor na remoção de compostos orgânicos de soluções. **Cerâmica**, v. 49, p. 216-222, 2003.

QUNHUI, S. *et al.* Synthesis and characterization of polystyrene encapsulated laponite composites via miniemulsion polymerization, **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 289, p. 288-295, 2004.

FU, X.-A.; QUTUBUDDIN, S.; TAJUDDIN, Y. Synthesis of polyesterene clay nanocompósitos via emulsion polymerization using a reactive surfactant. **Polymer Bulletin**, v.48, p. 143-149, 2002.

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

RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P. An investigation of phosphate adsorption from aqueous solution onto hydrous niobium oxide prepared by co-precipitation method **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 334, p. 191–196, 2009.

SAMAKANDE, A.; HARTMANN, P. C.; CLOETE, V.; SANDERSON, R. D. Use of acrylic based surfmers for the preparation of exfoliated polystyrene-clay nanocomposites. **Polymer**, v. 48, p. 1490-1499, 2007.

SOUZA SANTOS, P. **Tecnologia das Argilas**, v. 1. São Paulo: Editora da USP/Edgard Blücher, 1975.

SHAW, D. J. **Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies**. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1975.

SPINELLI, V. A.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T.; KIMURA, I. Y. Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxianions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 15, n° 3, p. 218-223, 2005.

SUN, Q.; DENG, Y.; WANG, Z. L. Synthesis and characterization of polystyrene-encapsulated Laponite composites via miniemulsion polymerization. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 289, p. 288-295, 2004.

SUZUKI, K *et al.* Effect of mixing ratio of anionic and nonionic emulsifiers on the kinetic behavior of methyl methacrylate emulsion polymerization, **Polymer**, v. 46, p. 5890-5895, 2005.

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 809-817, 2009.

THOSTENSON, E. T.; LI, C.; CHOU, T. W. Review - Nanocomposites in context.

Composites Science and Technology, v. 65, p. 491–516, 2005.

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

TOPP, N. E.; PEPPER, K. W. Properties of ion-exchange resins in relation to their structure. I. Titration curves. **Journal of the Chemical Society**, v. 3, p. 3299, **1949**.

UGELSTAD, M. S.; EL-AASSER, M. S.; VANDRHOFF, J. W. Emulsion polymerization: initiation of polymerization in monomer droplets. **Journal of Polymer Science, Polymer Letters**, v. 11, p. 503–513, 1973.

UTHIAKUMAR, P. *et al.* Preparation of polystyrene montmorillonite nanocomposites using a new radical initiator-montmorillonite hybrid via in-situ intercalative polymerization, **European Polymer Journal**, v.40, p.2437-2444, 2004.

VAIA, R. A.; JANDT, K. D. ; KRAMER, E. J.; GIANNELIS, E. P. Kinetics of polymer melt intercalation. **Macromolecules**, v. 28, p. 8080-8085, 1995.

VAIA, R. A.; JANDT, K. D. ; KRAMER, E. J.; GIANNELIS, E. P. Microstructural evolution of melt intercalated polymer-organically modified layered silicates nanocomposites. **Chemical Materials**, v. 8, p. 2628-2635, 1996.

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

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

VAN OLPHEN, H. **An Introduction to Clay Colloid Chemistry**, 2nd Ed., A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York, 318 p., 1977.

VOORN, D. J.; MING, W.; VAN HERCK, A. M.; BOMANS, P. H. H.; FREDERIK, P. M.; GASEMJIT, P.; JOHANSSMANN, D. Controlled heterocoagulation of platelets and spheres. **Langmuir**, v. 21, p. 6950-6956, 2005.

VOORN, D. J.; MING, W.; VAN HERCK, A. M. Polymer-clay nanocomposite latex

particles by inverse pickering emulsion polymerization stabilized with hydrophobic Montmorillonite platelets. **Macromolecules**, v. 39, p. 2137-2143, 2006.

VOORN, D. J. **Polymer / platelet nanocomposite particles: Encapsulation of platelets by physical and chemical approaches**. Tese (doutorado em ciências), Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2006. 179p.

WANG, D.; ZHU, J.; YAO, Q.; WILKIE, C. A. A comparison of various methods for the preparation of polystyrene and poly (methyl methacrylate) clay nanocomposites. **Chemistry of Materials**, v. 14, p. 3837-3843, 2002.

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

XU, M. *et al.* Synthesis and characterization of exfoliated poly(styrene-*co*-methylmethacrilate)/clay nanocomposites via emulsion polymerization with AMPS, **Polymer**, v. 44, p. 637-6395, 2003.

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

ZHANG, Z. *et al.* New fabricate of styrene-butadiene rubber/montmorillonite nanocomposites by anionic polymerization, **Polymer**, v.46, p. 129-136, 2005.