



HAL
open science

O papel da argila na estabilização termica de nanocompositos: um estudo da ordem locale a média distância

Hudson Wallace Pereira de Carvalho

► **To cite this version:**

Hudson Wallace Pereira de Carvalho. O papel da argila na estabilização termica de nanocompositos: um estudo da ordem locale a média distância. Other. Université Paris Sud - Paris XI; Universidade estadual paulista (São Paulo, Brésil), 2012. Portuguese. NNT: 2012PA112049 . tel-00694069

HAL Id: tel-00694069

<https://theses.hal.science/tel-00694069>

Submitted on 3 May 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

HUDSON WALLACE PEREIRA DE CARVALHO

**O PAPEL DA ARGILA NA ESTABILIZAÇÃO TÉRMICA DE NANOCOMPÓSITOS:
UM ESTUDO DA ORDEM LOCAL E A MÉDIA DISTÂNCIA.**

Tese desenvolvida em regime de co-tutela, apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, e a Universidade de Paris Sud 11 Faculté des Sciences d'Orsay, para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr Sandra H. Pulcinelli

Araraquara

2012

FICHA CATALOGRÁFICA

C331p Carvalho, Hudson Wallace Pereira de
O papel da argila na estabilização térmica de
nanocompósitos : um estudo da ordem local e a média
distância / Hudson Wallace Pereira de Carvalho. –
Araraquara : [s.n], 2012
320 p. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química ; Université Paris Sud 11

Orientador: Sandra Helena Pulcinelli

Coorientador: Celso Valentin Santilli

Orientador: Anne-Marie Flank

1. Físico - química. 2. Nanocompósitos. 3. EXAFS .
4. WAXS. I. Título.

THESE

Présentée pour l'obtention du grade de
Docteur de L'Université Paris Sud 11

Specialité: Physico-Chimie

Par

Hudson Wallace Pereira de Carvalho

ROLE DE L'ARGILE DANS LA STABILISATION THERMIQUE DE NANOCOMPOSITES : ETUDE DE L'ORDRE LOCAL ET DE L'ORDRE À MOYENNE DISTANCE

Soutenance prévue le 26 Mars 2012 devant le jury composé de :

Professeur Alain MICHALOWICZ	Rapporteur
Professeur Bluma GUENTHER SOARES	Rapporteur
Dr. Fabrice LEROUX	Examineur
Professeur João BARROS VALIM	Examineur
Dr. Pedro de OLIVEIRA	Examineur
Dr. Anne-Marie FLANK	Directeur de thèse
Professeur Sandra Helena PULCINELLI	Directeur de thèse

DADOS CURRICULARES

Hudson Wallace Pereira de Carvalho

Brasileiro – 28/09/1981

HUDSONWPC@YAHOO.COM.BR

Endereço Residencial: Rua Cruzeiro do Sul, 377. Jardim Santa Lúcia.

Araraquara CEP 14801-465

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Licenciado em Química pela Universidade Federal de Lavras (2003-2008).

Monografia: Determinação de Dopantes em Semicondutor Modelo Empregando-se a Técnica de Fluorescência de Raios X em Incidência Rasante.

COMUNICAÇÕES ORAIS EM CONFERÊNCIAS

- Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânico: Síntese, Caracterização e Aplicações. Semana Acadêmica da UFLA, 2009, Lavras, Brasil.
- Intercalation d'Hydroxydes Double Lamellaires (HDL) dans des nanocomposites à base de PMMA: Rôle des cations 3d du HDL dans la décomposition en température. Journée Sciences et Techniques SOLEIL, 2010, Saint-Aubin, França.
- Polymer-Clay Nanocomposites Degradation: Looking *in situ* at the Inorganic Phase. SOLEIL Users' Meeting, 2011, Palaiseau, França.
- New Insights on Layered Double Hydroxides Thermal Decomposition. 9th International Conference of Young Chemists, 2011, Cracóvia, Polônia.
- Polymer-Clay Nanocomposites Degradation: Looking *in situ* at the Inorganic Phase. Polymers for Advanced Technologies, Lodz, Polônia.

PUBLICAÇÕES EM PERIÓDICOS

Desenvolvimento de materiais para remediação ambiental

- Carvalho, HWP *et. al.* Removal of metal ions from aqueous solution by chelating polymeric hydrogel. Environmental Chemistry Letters, 8, 343-348, 2010.

- Carvalho, HWP *et. al.* Photocatalytic degradation of methylene blue by TiO₂-Cu thin films: Theoretical and experimental study. *Journal of Hazardous Materials*, 184, 273-280, 2010.
- Carvalho, HWP *et. al.* Photocatalyst TiO₂-Co: The effect of doping depth profile on Methylene blue degradation. *Journal of Materials Science*, 45, 5698-5703, 2010.
- Batista, APL; Carvalho, HWP; Luz, GHP; Martins, PFQ; Gonçalves, M; Oliveira, LCA; Preparation of CuO/SiO₂ and photocatalytic activity by degradation of methylene blue. *Environmental Chemistry Letters*, 8, 63–67, 2010.
- Silva, A; Oliveira, D; Oliveira, L; Anastacio, A; Ramalho, T; Lopes, J; Carvalho, HWP; Torres, C; Nb-containing Hematites Fe_{2-x}Nb_xO₃: The Role of Nb⁵⁺ on the Reactivity in presence of the H₂O₂ or ultraviolet light. *Applied Catalysis A*, 357, 79-84, 2009.
- Ramalho, TC; Carvalho, HWP *et. al.* Photocatalytic decomposition of methylene blue via Fenton mechanisms by silicon wafer doped with Au and Cu: a theoretical and experimental study. *Journal of Materials Science*, 44, 1029-1034, 2009.
- Carvalho, HWP *et. al.* The interaction between atoms of Au and Cu with clean Si(111) surface: A study combining synchrotron radiation grazing incidence X-ray fluorescence analysis and theoretical calculations. *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 74, 292-296, 2009.
- Esteves, A; Oliveira, L; Ramalho, T; Gonçalves, M; Anastacio, A; Carvalho, HWP; New materials based on modified synthetic Nb₂O₅ as photocatalyst for oxidation of organic contaminants. *Catalysis Communications*. 10, 330-332, 2008.

Purificação e identificação de moléculas orgânicas com atividade biológica.

- Alves, DS; Oliveira, DF; Carvalho, GA; Santos, HM, Carvalho, Santos, MAI; Carvalho, HWP. Plant extracts as an Alternative to Control *Leucoptera coffeella* (Guerin-Meneville)(Lepidoptera: Lyonetiidae). *Neotropical Entomology*, 40, 123-128, 2011.
- Santos, HM; Tirelli, AA; Carvalho, HWP *et al.* Purification of the flavonoid trans-tiliroside from the methanolic extract of *Gochnatia barrosii* Cabrera (Asteraceae) leaves and evaluation of the nematicidal activity. *Ciência e Agrotecnologia (UFLA)*, 34, 1224-1231, 2010
- Pereira, AC, Carvalho, HWP; *et. al.* Purification of an antibacterial compound from *Lantana lilacina*. *Brazilian Journal of Pharmacognosy*. 18, 204-208, 2008.
- Oliveira, DF; Carvalho, HWP; *et. al.* The activity of amino acids produced by *Paenibacillus macerans* and from commercial sources against the root-knot nematode *Meloidogyne exigua*. *European Journal of Plant Pathology*. 124, 57-63, 2008.

- Oliveira, DF; Carvalho, HWP; *et. al.* Activity against *Meloidogyne exigua* Goeldi by a carbohydrate isolated from onion (*Allium cepa* L.) and by commercially available carbohydrates and analogs. *Nematologia Brasileira*. 31, 202-209, 2007.
- Oliveira, D; Pereira AC; Figueiredo, H; Carvalho, D; Silva, G; Alves, DS; Carvalho, HWP; Antibacterial activity of plant extracts from Brazilian southeast region. *Fitoterapia*. 78,142-145, 2007.

Ensino de Química

- Batista, APL; Carvalho, HWP., *et al.* Análise da Construção do Conhecimento na Perspectiva das teorias de Vygotsky. *Educação (UFSM)*, v. 32, p. 1, 2007.
- Carvalho, HWP; *et al.* Ensino e Aprendizado de Química na Perspectiva Dinâmico-interativa EENCI_21. *Experiências em Ensino Ciências*, v. 2, p. 34-47, 2007.

PATENTES

- Carvalho, HWP; Batista, APL; Hammer, P; Luz, GHP; Ramalho, TC; New Hydrogel Material for Metal Adsorption. Número: 014.070.009.187.2007. 2007
- Carvalho, HWP; Batista, APL; Maciel, DT; Oliveira, LCA; Silva, JP; Electromagnetic Device for Improve adsorption Capacity of Activated Carbon. Número: 220.701.755.110. 2007, 2007
- Carvalho, HWP; Batista, APL; Gonçalves, M; Oliveira, DQL; Oliveira, LCA; Polystyrene Based Resin for Oil Absorption. Número: PI0601762-2. 2006

HUDSON WALLACE PEREIRA DE CARVALHO

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, em co-tutela com a Université de Paris – SUD XI – França, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

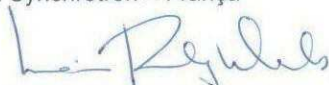
Araraquara, 26 de março de 2012.

BANCA EXAMINADORA



Profª Drª Sandra Helena Pulcinelli (Orientadora/Brasil)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Drª Anne-Marie Flank (Orientadora/França)
Soleil Synchrotron – França



Profª Drª Marian Rosaly Davolos
Instituto de Química– UNESP, Araraquara

Prof. Dr. Fabrice Leroux
Université Blaise Pascal – França



Profª Drª Bluma Guenther Soares
Instituto de Macromoléculas – UFRJ - Rio de Janeiro

Prof. Dr. Pedro de Oliveira
Universidade de Paris - SUD XI–França

HUDSON WALLACE PEREIRA DE CARVALHO

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, em co-tutela com a Université de Paris – SUD XI – França, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Araraquara, 26 de março de 2012.

BANCA EXAMINADORA

Profª Drª Sandra Helena Pulcinelli (Orientadora/Brasil)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Drª Anne-Marie Flank (Orientadora/França)
Soleil Synchrotron – França



Profª Drª. Marian Rosaly Davolos
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Prof. Dr. Fabrice Leroux
Université Blaise Pascal – França



Profª Drª Bluma Guenther Soares
Instituto de Macromoléculas – UFRJ - Rio de Janeiro

Prof. Dr. Pedro de Oliveira
Universidade de Paris - SUD XI–França



Etudiant : M. HUDSON CARVALHO né le : 28/09/1981

Version de diplôme : DOCTORAT CHIMIE

Titre des travaux : RÔLE DE L'ARGILE DANS LA STABILISATION THERMIQUE DE NANOCOMPOSITES : ETUDE DE L'ORDRE LOCAL ET DE L'ORDRE A MOYENNE DISTANCE.

Ecole doctorale : Chimie de Paris-Sud

Directeur : Mme ANNE-MARIE FLANK

Cotutelle : Brésil

Lieu de soutenance : SYNCHROTRON SOLEIL ORME DES MERISIERS 91192 GIF SUR YVETTE CEDEX

La soutenance est publique.

Résultat : ADMIS

Mention : TRES HONORABLE

Membres du Jury

Nom	Qualité	Etablissement	Rôle	Signature
M. JOAO BARROS VALIM	Professeur	UNIVERSIDADE DE S. PAULO	EXAMINATEUR	ABSENT
M. PEDRO DE OLIVEIRA	Professeur	UNIVERSITÉ PARIS-SUD	PRÉSIDENT	Flank
Mme ANNE-MARIE FLANK	Directeur de Recherche	Syn SOLEIL	Directeur de thèse	Flank
M. BLUMA GUENTHER SOARES	Professeur	UNIV. FEDERAL RIO JANEIRO	Rapporteur	Bluma Soares
M. FABRICE LEROUX	Directeur de Recherche	ICCF	Examinateur	Leroux
M. ALAIN MICHALOWICZ	Professeur	UPEE	Rapporteur	Michalowicz
Mme SANDRA PULCINELLI	Professeur	IQ/UNESP	directeur de thèse	Pulcinelli

Le Président de l'Université Paris Sud

Guy COUARAZE

RAPPORT DE SOUTENANCE

Agradecimentos

Eu agradeço à Deus por ter me concedido a saúde para realizar esse trabalho, assim como por ter permitido que eu estivesse ao lado de seres tão especiais durante essa etapa.

Agradeço também a Professora Sandra Pulcinelli e ao Professor Celso Santilli, pela oportunidade de desenvolver meus estudos de doutoramento no Grupo de Físico-Química de Materiais. E pela ajuda nas diversas etapas desse trabalho.

Esse estudo não teria sido realizado sem a imensurável contribuição da Dr. Valerie Briois. Muito Obrigado.

Quero também agradecer a Dr. Anne-Marie Flank por ter me aceitado com aluno de doutorado. Pelo aprendizado, e pelo bom humor quando eu tinha dúvidas.

Prof. Peter Hamer pela amizade, conselhos, e ensinamentos. E ao Dr. Fabrice Leroux pelo acompanhamento no preparo das fases HDL.

Eu quero também agradecer aos amigos, que fizeram parte dessa história. Um abraço para o Dr. Molina, MSc. Marlon, MSc. Celso Robertão, Dr. Bruno, MSc. Patrícia Sgarbi, Dr. Wellington, Fábio, MSc. Aninha, MSc. Renata Lins, MSc. Aline, MSc. Marinalva, Dr. Renta Kaminsk, Dr. Marina, Dr. André, Dr. Luis, MSc. Elder, MSc. Leandro, Ali e Gleyci, e os demais lembrados e não citados aqui.

Muito obrigado Mme. Annie, pelo carinho e amizade.

Quero também agradecer a equipe da linha de luz SAMBA, no Soleil Síncrotron, com quem eu muito aprendi: Laurent, Stephanie Belin, Françoise, Amelie, e ao Emiliano pela ajuda com os estudos sobre EXFAS, e também pela bicicleta. Agradeço ainda ao Nicolas e à Delphine da LUCIA beamline, e ao Dr. Florian Meneau pela ajuda com as medidas de SAXS.

Um ‘merci’ especial à Dr. Stephanie Blanchandin e a Karine pelo sempre solícito auxílio no laboratório. Igualmente ao Ricardo, Dr. Serginho e Irene do IQ UNESP, que sempre me ajudaram com boa vontade.

Também agradeço aos companheiros de moradia em Araraquara: Rodrigo Chapola, Dimitri, Felipe Novelha, Estevão, Robson, Paulinho, Maria, Eduardo, Renan, Lucas Obama.

Por último, porém não menos importante, eu agradeço à duas mulheres. Minha mãe, pelo exemplo. E à Elodie, pela compreensão, pelo suporte, e por fazer parte da minha vida.

Este trabalho foi realizado com apoio financeiro da FAPESP, Programa CAPES-COFECUB e EGIDE.

‘Bendito seja o Senhor, minha rocha, que
adestra as minhas mãos para a peleja, e os
meus dedos para a guerra.’

Salmos 144:1

RESUMO

Uma das maneiras de aumentar a estabilidade térmica de polímeros consiste na adição de baixas quantidades de argila dispersas em escala nanométrica. Tais materiais são chamados de nanocompósitos. Existem várias explicações de como as argilas promovem a estabilização térmica dos polímeros. Algumas delas bem estabelecidas, como os efeitos de barreira de difusão e formação de carvão. E outras em curso de verificação, como os efeitos de seqüestro de radicais por parte de íons que participam de reações tipo Fenton.

Nesse trabalho buscou-se, através do monitoramento *in situ* das transformações químicas da fase argila, melhor compreender como essas nanoestruturas lamelares retardam a decomposição de polímeros.

Para tanto preparam-se três tipos de nanocompósitos: i) Poli(metil metacrilato)-co-Poli(trimetoxisilil propil metacrilato) e argilas montmorilonita (MMT) do tipo Cloisite (PMMA-co-PTMSM-Cloisite); ii) PMMA-argilas montmorilonita naturais contendo diferentes razões de íons Fe^{3+} nas camadas octaédricas (PMMA-MMT); iii) PMMA-hidróxidos duplos lamelares (HDL), com diferentes proporções de íons Zn^{2+} , Cu^{2+} e Fe^{3+} PMMA-HDL.

A termo-decomposição das argilas primitivas e dos respectivos nanocompósitos foram acompanhadas por análises térmicas, espalhamento de raios X a baixos e altos ângulos (SAXS e WAXS) e espectroscopia de absorção de raios X (EXAFS). Os efeitos da atmosfera, composição química das lamelas, e quantidade de argila empregada na obtenção dos nanocompósitos foram avaliadas.

O estudo dos nanocompósitos, PMMA-co-PTMSM-Cloisite mostrou que a estabilização térmica aumenta como função da quantidade de argila dispersa no polímero. O efeito de estabilização é mais pronunciado sob atmosfera de ar, do que em atmosfera de N_2 . A formação de carvão também foi observada apenas sob atmosfera de ar. Isso evidenciou dois mecanismos de estabilização, sendo eles a formação de carvão e a barreira de difusão.

A estabilidade térmica dos nanocompósitos PMMA-MMT também é proporcional a quantidade de argila empregada. Em baixas cargas de argila, 0,3-1 % em massa, a estabilidade térmica do nanocompósito é correspondente à quantidade de íons Fe^{3+} presentes na argila. O monitoramento do ambiente químico dos íons Fe^{3+} , por EXAFS com resolução em temperatura, mostrou que quando a fase argila esta dispersa no PMMA os íons Fe^{3+} são reduzidos a Fe^{2+} , o que não se verificou nas fases primitivas. Os mecanismos de estabilização revelados por este estudo indicam que a fase argila estabiliza o PMMA através de mecanismos de barreira de difusão e através do seqüestro de radicais por parte dos íons Fe^{3+} .

Os nanocompósitos PMMA-HDL contendo íons Fe^{3+} são mais estáveis do que os PMMA-HDL contendo íons Cu^{2+} . O monitoramento *in situ* da evolução da ordem local e a média distância em função da temperatura mostrou que as fases HDL estabilizam o PMMA através dos mecanismos de barreira de difusão e o seqüestro de radicais. Os íons Cu^{2+} , devido a distorções na ordem local, resultam em lamelas menos estáveis que se degradam em temperatura menor do que as demais, reduzindo assim o efeito de barreira de difusão. Tanto os íons Cu^{2+} , quanto os íons Fe^{3+} seqüestram radicais da fase polimérica em decomposição.

Essa tese demonstra que as argilas podem atuar como partículas reativas ou inertes, ou seja, através de reações químicas com o polímero ou como barreira física. A estabilização térmica dos polímeros se dá através de uma combinação de mecanismos, dentre eles a barreira de difusão, formação de carvão e seqüestro de radicais.

Palavras chave: Nanocompósitos, Argilas, Polímero, PMMA, Montmorilonita, Hidróxidos Duplos Lamelares, HDL, EXAFS, SAXS, WAXS e TG.

RÉSUMÉ

Une des manières d'augmenter la stabilité thermique de polymères consiste à leur ajouter de faibles quantités d'argile dispersées dans échelle nanométrique. De tels matériaux sont appelés de « nanocomposites ». Il existe plusieurs explications à ce phénomène, comme les effets de barrière de diffusion et la formation de charbon. D'autres sont en cours de vérification, comme les effets de piégeage de radicaux par les ions qui participent à des réactions de type Fenton.

Notre objectif a été de suivre *in situ* des transformations chimiques de la phase argile, afin de mieux comprendre comment ces nanostructures lamellaires retardent la décomposition de polymères. Pour ce faire, trois types de nanocomposites ont été préparés: i) Poly(méthyl méthacrylate)-co-Poly(triméthoxysilil propyl méthacrylate) et argiles montmorillonite (MMT) du type Cloisite (PMMA-co-PTMSM-Cloisite); ii) PMMA-argiles montmorillonites naturelles contenant différents taux d'ions Fe^{3+} dans les couches octaédrique (PMMA-MMT); iii) PMMA-hydroxydes doubles lamellaires (HDL), avec différentes proportions d'ions Zn^{2+} , Cu^{2+} et Fe^{3+} PMMA-HDL.

La thermo-décomposition des argiles primitives et de leurs nanocomposites ont été suivies par des analyses thermiques, de diffusion de rayons X (SAXS et WAXS) et par spectroscopie d'absorption de rayons X (EXAFS). Les effets de l'atmosphère, de la composition chimique des lamelles, et de la quantité d'argile employée dans l'obtention des nanocomposites ont été évalués.

L'étude des nanocomposites, PMMA-co-PTMSM-Cloisite a mis en évidence deux mécanismes de stabilisation. Elle a montré que l'addition d'argiles résulte en une stabilisation plus importante sous atmosphère d'air, que sous atmosphère de N_2 , et est aussi plus importante selon la quantité d'argile dispersée dans le polymère. La formation de charbon a aussi été observée seulement sous l'atmosphère d'air.

La stabilité thermique des nanocomposites PMMA-MMT est aussi proportionnelle à la quantité d'argile employée dans l'obtention de la nanocomposite. Pour de faibles quantités d'argile, 0.3-1 % en masse, la stabilité thermique des nanocomposites est proportionnelle à la quantité de ions Fe^{3+} présents dans l'argile. Le suivi de l'environnement chimique des ions Fe^{3+} par EXAFS en fonction de la température, a montré que quand la phase argile est dispersée dans le PMMA, les ions Fe^{3+} sont réduits à Fe^{2+} , ce qui ne se vérifie dans les phases primitives. Ces mécanismes de stabilisation indiquent que la phase argile stabilise le PMMA par des mécanismes de barrière de diffusion et par le piégeage des radicaux.

Les nanocomposites PMMA-HDL contenant des ions Fe^{3+} sont plus stables que ceux qui contiennent des ions Cu^{2+} . L'étude *in situ* de l'évolution de l'ordre local à moyenne distance en fonction de la température a montré que les phases HDL stabilisent le PMMA également par les mécanismes de barrière de diffusion et le piégeage de radicaux. L'ion Cu^{2+} , induisant des distorsions dans l'ordre local, rend les lamelles moins stables : elles se décomposent à des températures inférieures, et l'effet de barrière de diffusion est alors réduit. Par contre, les ions Cu^{2+} et Fe^{3+} piègent des radicaux de la phase polymérique qui se décomposent et ralentissent le phénomène.

Cette thèse démontre que les argiles peuvent agir comme des particules réactives ou inertes, c'est-à-dire, à travers des réactions chimiques avec le polymère ou comme barrière physique. La stabilisation thermique des polymères dépend d'une combinaison de mécanismes, parmi eux la barrière de diffusion, la formation de charbon et le piégeage de radicaux.

Mots clé : Nanocomposites, Argiles, Polymère, PMMA, Montmorillonite, Hydroxydes Doubles Lamellaires, HDL, EXAFS, SAXS, WAXS et TG.

ABSTRACT

One way to increase thermal stability of polymers consists by mixing them with a few amount of clays (< 1 % w/w), spread at a nanometric scale. Such materials are called 'nanocomposites'. Many explanations of the phenomenon have been given, as diffusion barrier effects, the formation of char. Others being checked, as the effects of *radical trapping* by the ions involved in Fenton-type reactions.

In this work, the main objective was to follow *in situ* the chemical transformations of the clay phase, in order to better understand how these lamellar nanostructures retard the polymer decomposition.

Three types of nanocomposites were prepared : i) Poly(methyl methacrylate)-co-Poly(trimetoxysilil propylmethacrylate) and montmorillonite clay (MMT) type Cloisite (PMMA-co-PTMSM-Cloisite); ii) natural PMMA-montmorillonites clay with different proportion of ions Fe^{3+} in octahedral layers (PMMA-MMT); iii) PMMA- double-layered hydroxides (HDL), with different rate of ions Zn^{2+} , Cu^{2+} and Fe^{3+} PMMA-HDL.

The thermal decomposition of primitive clay and of its respective nanocomposites were followed by thermal analysis, X-ray scattering (SAXS and WAXS) and X-ray absorption spectroscopy (EXAFS). The effects of atmosphere, the chemical decomposition of layers and the clay amount employed to obtain the nanocomposites were evaluated.

The study of nanocomposites, PMMA-co-PTMSM-Cloisite showed that the addition of clay, under air, results in a greater stabilization than under N_2 atmosphere, which is also higher according to the amount of clay spread in the polymer. The formation of char has been observed only under air atmosphere. It highlighted two stabilization mechanism: char formation and diffusion barrier.

The thermal stability of nanocomposites PMMA-MMT is also proportional to the amount of clay used in obtaining the nanocomposite. For small amount of clay, 0,3 – 1wt%, the thermal stability of nanocomposites is proportional to the quantity of ions Fe^{3+} in the clay. The monitoring of the chemical environment of the ions Fe^{3+} by EXAFS in function of the temperature showed that, when the inorganic phase is spread in the PMMA, the ions Fe^{3+} are reduced to Fe^{2+} . This was not verified in the pristine phases. The stabilization mechanisms revealed in this study, indicate that the clay phase stabilizes the PMMA by diffusion barrier mechanisms and radical trapping.

The nanocomposites PMMA-HDL with ions Fe^{3+} are more stable than those containing ions Cu^{2+} . The *in situ* study of the evolution of the local order at middle-range distance in function of temperature showed that the HDL phases stabilize also the PMMA by diffusion barrier mechanisms and the radical trapping. The ion Cu^{2+} , leading to distortions at the local order, makes layers less stable; they decompose at lower temperature and the diffusion barrier effect is then reduced. On the other hand, the ions Cu^{2+} and Fe^{3+} trap radicals in the polymer phase which breaks down and slow the phenomenon.

This PhD work demonstrates that clay can act as reactive or inert particles, i.e. through chemical reaction with the polymer or as physical barrier. The thermal stabilization of polymers relies on a mechanism combination; whom the diffusion barrier, the char formation and the radical trapping.

Keywords: Nanocomposite, Clay, Polymer, PMMA, Montmorillonite, double-layered hydroxide, HDL, EXAFS, SAXS, WAXS and TG.

LISTA DE FIGURAS

Figura I.1 - Dimensões das nanopartículas empregadas na obtenção de nanocompósitos polímero-nanopartículas; adaptado de [2].	40
Figura I.2 - Estruturas dos microcompósitos tradicionais, e nanocompósitos com estrutura intercalada e esfoliada, adaptado de [1].	1
Figura I.3 - Estruturas da argila montmorilonita adaptado de [7].	43
Figura I.4 - Disposição dos octaédros formando uma lamela em uma estrutura tipo bucita.	44
Figura I.5 - Estrutura dos hidróxidos duplos lamelares com simetria R-3m. Na ilustração os octaédros amarelos representam o cátion M^{II} e os octaedros vermelhos representam o cátion M^{III} .	45
Figura I.6 - Tipos de cadeia e terminações do PMMA ¹¹⁻¹⁴ .	46
Figura I.7 - Estabilização térmica do PMMA através de reação química e recombinação de radicais.	48
Figura II.1 <i>Setup</i> reacional para síntese de HDL.	62
Figura II.2 - Descrição do <i>setup experimental</i> empregado nas medidas de absorção de raios X <i>in situ</i> .	65
Figura II.3 Bordas K do Cu e Zn coletadas simultaneamente no mesmo espectro.	66
Figura II.4 - Ilustração do processo de isolamento da contribuição das primeira e segunda esferas de coordenação de um espectro EXAFS.	68
Figura II.5 - Em (a) observa-se uma transformação de A para C; todos os espectros passam pelo mesmo conjunto de pontos isobésticos. Em (b) observa-se a borda de absorção de raios X da espécie B, e o resultado da combinação linear, que descreve a espécie B como combinação linear de A+C.	70
Figura II.6 - <i>Setup</i> experimental empregado na medidas de espalhamento de raios-X a baixos ângulos.	72
Figura II.7 - Estimativa do tamanho e deformação de cristalito.	73
Figura III.1 Argilas Cloisite 15A e Cloisite Na.	79
Figura III.2 - Ilustração de uma cadeia de PMMA, destacando em (a) segmento cabeça-cabeça, em (b) insaturação terminal e em (c) segmento cabeça-cauda.	80
Figura III.3 Estrutura do PMMA e do PTMSM.	81
Figura III.4 Espectro vibracional FTIR do copolímero PMMA-co-PTMSM.	82
Figura III.5 Espectro de RMN dos núcleos ¹³ C (a) e ²⁹ Si (b).	83
Figura III.6 Ilustração da estrutura proposta para o copolímero PMMA-co-PTMSM.	84

Figura III.7 Curvas de espalhamento de raios X a baixos ângulos para o copolímero PMMA-co-PTMSM, a argila Cloisite 15A e respectivos nanocompósitos.	85
Figura III.8 (a) Curvas termogravimétricas sob atmosfera de ar sintético, do copolímero PMMA-co-PTMSM e nanocompósitos com a argila Cloisite 15A, e (b) respectivas derivadas.	86
Figura III.9 (a) Curvas termogravimétricas, sob atmosfera de N ₂ , do copolímero PMMA-co-PTMSM e nanocompósitos com a argila Cloisite 15A, e (b) respectivas derivadas.	87
Figura III.10 Fotografias obtidas <i>in situ</i> durante a decomposição do copolímero PMMA-co-PTMSM sob atmosfera de (a) ar e (c) N ₂ , e do nanocompósito NCP-15A 1% sob atmosfera de (b) ar e (d) N ₂	89
Figura III.11 Espectros vibracionais (FTIR) obtidos <i>ex situ</i> após tratamento térmico: (a) copolímero PMMA-co-PTMSM, (b) NCP-15A 1%, (c) NCP-15A 3% e (d) NCP-15A 10%.	91
Figura III.12 Curvas de espalhamento de raios X a baixos ângulos do copolímero PMMA-co-PTMSM, argila Cloisite-Na e respectivos nanocompósitos.	93
Figura III.13 (a) Curvas termogravimétricas do copolímero PMMA-co-PTMSM e nanocompósitos com a argila Cloisite Na, coletadas sob atmosfera de ar sintético, e (b) respectivas derivadas.	94
Figura III.14 (a) Curvas termogravimétricas do copolímero PMMA-co-PTMSM e nanocompósitos com a argila Cloisite Na, coletadas sob atmosfera de N ₂ , e (b) respectivas derivadas.	94
Figura IV.1 Espectros vibracionais das argilas Nontronita sódica, Nontronita organofilizada com C18, e do tensoativo C18.	104
Figura IV.2 Curvas TG e dTG das argilas sódicas Arizona, Wyoming e Nontronita.	105
Figura IV.3 Curvas TG e dTG das argilas organofílicas Arizona-C18, Wyoming-C18 e Nontronita-C18. Análises realizadas sob atmosfera de N ₂	106
Figura IV.4 Curvas de espalhamento de raios X a baixos ângulos para as diferentes argilas e respectivos Nanocompósitos: (a) Arizona-C18, (b) Wyoming-C18 e (c) Nontronita-C18. ...	107
Figura IV.5 - Arranjo das cadeias de tensoativo intercaladas na argila montmorilonita: (a) tipo monocamada, (b) bicamada, (c) pseudo-tricamada e (d) tipo parafínico .Adaptado de [60].	109
Figura IV.6 Curvas TG e dTG sob atmosfera de N ₂ dos nanocompósitos obtidos com as argila Arizona (a, b), Wyoming (c, d) e Nontronita (e, f).	111
Figura IV.7 Curvas dTG sob atmosfera de N ₂ para nanocompósitos contendo 0,3% (a) e 6% (b) em massa de argila.	113

Figura IV.8 Curvas TG e dTG sob atmosfera de ar sintético dos nanocompósitos obtidos com a argila Arizona (a, b), Wyoming (c, d) e Nontronita (e, f).	114
Figura IV.9 Curvas dTG sob atmosfera de ar sintético para os nanocompósitos contendo: (a) 0,3%, (b) 1% e (c) 6% em massa de argila.....	116
Figura IV.10 - Estrutura da argila montmorilonita. Os sítios <i>V</i> são vacâncias, <i>S</i> fazem parte da camada octédrica, e <i>T</i> constituem a camada tetraédrica, adaptado de Vantelon <i>et al.</i> ⁶²	118
Figura IV.11 Espectros EXAFS (a) e as respectivas TF (b) das argilas naturais Arizona, Wyoming e Nontronita.....	120
Figura IV.12 Distribuição de íons Fe ³⁺ na camada octaédrica das argilas Arizona, Wyoming e Nontronita adaptado de Vantelon <i>et al.</i> ⁶²	121
Figura IV.13 Transformada de Fourier inversa e refinamento das primeira e segunda esferas de coordenação para as argila Arizona (a) e Wyoming (b).....	122
Figura IV.14 (a) TF do espectro EXAFS da argila Nontronita na borda do Fe, P ₁ corresponde a primeira esfera de coordenação e P ₂ corresponde a segunda; (b) TF inversa do espectro EXAFS experimental, e respectivos ajustes.....	123
Figura IV.15 Simulação da amplitude de retrodifusão de Al e Fe.	124
Figura IV.16 Evolução da borda de absorção de raios X registrada <i>in situ</i> durante o tratamento térmico da argila Arizona. Cada espectro corresponde à média de 10 espectros com resolução temporal de 1 s.....	126
Figura IV.17 Espectros de absorção de raios X da argila Arizona a 25°C, 450°C e resíduo obtido após o tratamento térmico e resfriamento: (a) parte XANES do espectro, (b) parte EXAFS e (c) TF do espectro EXAFS.	128
Figura IV.18 Evolução da borda de absorção de raios X registrada <i>in situ</i> durante o tratamento térmico da argila Wyoming. Cada espectro corresponde a média de 10 espectros com resolução temporal de 1 s.....	129
Figura IV.19 Espectros de absorção de raios X da argila Wyoming a 25°C, 450°C e resíduo obtido após o tratamento térmico e resfriamento. (a) parte XANES do espectro, (b) parte EXAFS e (c) TF do espectro EXAFS.	130
Figura IV.20 Comparação do espectro experimental com as simulações, empregando três modelos no refinamento estrutural.	132
Figura IV.21 (a) Evolução da borda de absorção de raios X registrada <i>in situ</i> durante o tratamento térmico da argila Nontronita.	133

Figura IV.22 Espectros de absorção de raios X da argila da Nontronita a 25°C, 450°C e resíduo obtido após o tratamento térmico e resfriamento: (a) parte XANES (b) parte EXAFS e (c) TF do espectro EXAFS.....	134
Figura IV.23 Refinamento estrutural da primeira esfera coordenação do ambiente químico da argila Nontronita a 450°C.....	135
Figura IV.24 Decomposição termo-oxidativa do nanocompósito NCP-Non 6%: (a) evolução da borda de absorção de raios X registrada <i>in situ</i> ; cada espectro é resultado da média de 10 espectros coletados com resolução temporal de 1 s. (b) proporção das espécies formadas em função da temperatura.	137
Figura IV.25 Espectros de absorção de raios X do Nanocompósito NCP-Non 6% a 25, 258, 325, 450°C e resíduo obtido após o tratamento térmico e resfriamento a 50°C: (a) XANES, (b) EXAFS, e (c) TF dos espectros EXAFS.	139
Figura IV.26 Transformadas de Fourier inversas do Pico P ₁ do nanocompósito NCP-Nontronita 6% a 450°C e do resíduo resultante após o resfriamento à 50°C.....	140
Figura IV.27 Decomposição termo-oxidativa do nanocompósito NCP-Wyo 6%: (a) evolução da borda de absorção de raios X registrada <i>in situ</i> ; cada espectro é resultado da média de 10 espectros coletados com resolução temporal de 500ms. (b) proporção das espécies formadas em função da temperatura.	142
Figura IV.28 Espectros de absorção de raios X do nanocompósito NCP-Wyo 6% a 25°C, 450°C e resíduo obtido após o tratamento térmico e resfriamento. (a) XANES, (b) EXAFS, e (c) TF dos espectros EXAFS.....	144
Figura IV.29 (a) Refinamento da primeira esfera de coordenação dos íons Fe presentes no nanocompósito-Wyoming a temperatura de 450°C, e (b) do respectivo resíduo após resfriamento	146
Figura IV.30 Espectros de absorção de raios X do nanocompósito NCP-Ari 6% a 25°C, 450°C e resíduo obtido após o tratamento térmico e resfriamento; XANES (a) e EXAFS (b) dos espectros.....	148
Figura IV.31 (a) Comparação das proporções das espécies contendo íons Fe no nanocompósito NCP-Non e respectiva curva dTG. (b) Proporção de Fe ²⁺ nos nanocompósitos NCP-Wyo e NCP-Non	150
Figura IV.32. Transformações da ordem local dos íons Fe presentes na argila notronita dispersa no PMMA.....	152
Figura V.I.1 Análise termogravimétrica (curvas TG e dTG) das fases Zn _{2-x} Cu _x Al (taxa de aquecimento 10°C min ⁻¹).....	159

Figura V.I.2 Análises termogravimétricas (curvas TG e dTG) dos HDL $Zn_{2-x}Cu_xAl$ organofilizados com DDS (taxa de aquecimento de $10^{\circ}C\ min^{-1}$).	160
Figura V.I.3 Decomposição do HDL-DDS $ZnCuAl$ acompanhada por espectrometria RAMAN. Banda correspondente ao grupo SO_4^{2-} (a), e variação da intensidade dessa banda durante o tratamento térmico (b).....	161
Figura V.I.4 Análises termogravimétricas dos nanocompósitos NCP- $Zn_{2-x}Cu_xAl$. Curvas TG (a) e dTG (b) sob atmosfera de N_2 e curvas TG (c) e dTG(d) sob atmosfera de ar.(taxa de aquecimento $10^{\circ}C\ min^{-1}$)......	162
Figura V.I.5 Análises termogravimétricas dos nanocompósitos NCP- $Zn_2Al_{1-y}Fe_y$. Curvas TG (a) e dTG (b) sob atmosfera de N_2 e curvas TG (c) e dTG (d) sob atmosfera de ar (taxa de aquecimento $10^{\circ}C\ min^{-1}$)......	164
Figura V.I.6 Análises termogravimétricas dos nanocompósitos NCP- $Zn_{2-x}Cu_xAl_{1-y}Fe_y$. Curvas TG (a) e dTG (b) sob atmosfera de N_2 e curvas TG (c) e dTG(d) sob atmosfera de ar (taxa de aquecimento $10^{\circ}C\ min^{-1}$)......	165
Figura V.I.7 Conjunto das análises térmicas, TG, dTG e DSC. Curvas do PMMA (a) e do nanocompósito NCP- $Zn_{2,00}Al$ (b) (taxa de aquecimento $10^{\circ}C\ min^{-1}$).	168
Figura V.I.8 Calor absorvido durante a degradação do PMMA e nanocompósitos NCP- $Zn_{2-x}Cu_xAl$. Calor absorvido na primeira (a) e na terceira (b) etapa de degradação.....	169
Figura V.I.9 Calor absorvido durante a degradação do PMMA e nanocompósitos NCP- $Zn_{2,00}Al_{1-y}Fe_y$. Calor absorvido na primeira (a) e na terceira (b) etapa de degradação.	170
Figura V.II.1 Difrátogramas de raios X dos HDL $Zn_{2-x}Cu_xAl$	174
Figura V.II.2 Difrátogramas de raios X dos HDL $Zn_{2,00}Al_{1-y}Fe_y$. Ampliação da região correspondente ao pico $d_{(003)}$ no detalhe.	175
Figura V.II.3 Difrátogramas de raios X das fases $Zn_{2-x}Cu_xAl_{1-y}Fe_y$	175
Figura V.II.4 Espectros na região do infravermelho nas diferentes etapas de obtenção do nanocompósito NCP- $Zn_{2,00}Al$	176
Figura V.II.5 Curvas de SAXS do HDL $ZnCuAl$ -DDS e do nanocompósito NCP- $ZnCuAl$	177
Figura V.II.6 Ilustração das duas possíveis conformações do dodecilsulfato e do PMMA intercalados no hidróxido duplo lamelar.....	178
Figura V.III.1 Esquema proposto por Kochneva <i>et al.</i> , através do qual o Zn^{2+} promove a estabilização térmica do PMMA ⁷²	183
Figura V.III.2 Formação do metacrilato de zinco conforme proposto por McGuill e McGuinness durante a decomposição térmica do PMMA- $ZnBr_2$ ⁷³	184

Figura V.III.3 Ilustração dos produtos detectados por McGill e McGuinness durante a degradação do PMMA-ZnBr ₂ ⁷³	184
Figura V.III.4 Formação de ionômeros que, segundo Kandare <i>et al.</i> e Kosyanchuk <i>et al.</i> , levariam a estabilidade térmica do PMMA.....	186
Figura V.III.5 Ilustração da estrutura de uma lamela de HDL com distribuição catiônica ordenada e razão M ²⁺ /M ⁺³ igual a 2, adaptado de ref [78].....	187
Figura V.III.6 Estrutura tipo brucita. O cátion Mg ²⁺ reside no centro dos octaédros, enquanto que os vértices são constituídos por hidroxilas.....	188
Figura V.III.7 Estrutura da lamela de HDL empregada nos cálculos <i>ab initio</i> dos espectros de absorção de raios X. Caso de uma lamela de HDL M ₂ Al(OH) ₆ , com M ²⁺ = Zn ²⁺ ou Cu ²⁺	189
Figura V.III.8 (a) estrutura fina de absorção de raios X na borda K do Zn da fase Zn _{2,00} Al, curvas teórica e experimental; (b) respectivas funções de distribuição radial	190
Figura V.III. 9 (a) estrutura fina de absorção de raios X na borda do Zn da fase ZnCuAl, curvas teórica e experimental; (b) respectivas funções de distribuição radial.	193
Figura V.III.10 (a) estrutura fina de absorção de raios X na borda do Zn da fase Zn _{1,75} Cu _{0,25} Al, curvas teórica e experimental e (b) respectivas funções de distribuição radial.	194
Figura V.III.11 (a) TF do espectro EXAFS na borda do Cu da fase ZnCuAl, considerando 6 oxigênios equidistantes no refinamento estrutural; (b) espectro EXAFS na borda do Cu e refinamento estrutural da fase ZnCuAl; (c) respectivas TF.	196
Figura V.III.12 (a) Espectro EXAFS na borda do Cu e refinamento estrutural da fase Zn _{1,75} Cu _{0,25} Al, e (b) respectivas TF.....	197
Figura V.III.13 Evolução estrutural da fase Zn _{2,00} Al acompanhada <i>in situ</i> por WAXS (taxa de aquecimento de 10°C min ⁻¹). A fase HDL é indexada em vermelho, e fase ZnO é indexada em azul. *pico de baixa intensidade não identificado.	201
Figura V.III.14 Variação da distância basal d ₀₀₃ do HDL Zn _{2,00} Al juntamente com a curva dTG do respectivo HDL (taxa de aquecimento de 10°C min ⁻¹).....	202
Figura V.III.15 Evolução do tamanho de cristalito na direção <i>c</i> do HDL Zn _{2,00} Al, e deformação desses cristalitos em função da temperatura (taxa de aquecimento de 10°C min ⁻¹).	203
Figura V.III.16 Ilustração da evolução estrutural dos cristalitos de HDL na direção <i>c</i> . Destaca-se a redução de tamanho e deformação.....	204

Figura V.III.17 Evolução estrutural da fase $Zn_{1,75}Cu_{0,25}Al$ acompanhada <i>in situ</i> por WAXS (taxa de aquecimento $10^{\circ}C\ min^{-1}$). A fase HDL é indexada em vermelho, e a fase ZnO em azul.....	205
Figura V.III.18 Evolução estrutural da fase ZnCuAl acompanhada <i>in situ</i> por WAXS (aquecimento a $10^{\circ}C\ min^{-1}$). A fase HDL é indexada em vermelho, a fase ZnO é indexada em azul, e a fase CuO é indexada em magenta.* pico de baixa intensidade não indentificado. .	205
Figura V.III.19 (a) Evolução da borda de absorção de raios X do Zn da fase $Zn_{2,00}Al$ em função da temperatura, (b) pontos isosbéticos empregados nas combinações como referências nas combinações lineares (aquecimento a $10^{\circ}C.min^{-1}$).	208
Figura V.III.20 Proporção de espécies contendo Zn formadas durante a decomposição térmica da fase HDL $Zn_{2,00}Al$ (aquecimento a $10^{\circ}C.min^{-1}$).....	209
Figura V.III.21 Transformada de Fourier inversa da primeira esfera de coordenação dos espectros EXAFS da fase $Zn_{2,00}Al$ nas temperaturas de $205^{\circ}C$ em (a), e $300^{\circ}C$ em (b), juntamente com os ajustes teóricos.....	211
Figura V.III.22 Borda K de absorção de raios X do Zn obtida após tratamento isotérmico a $450^{\circ}C$ da fase $Zn_{2,00}Al$, e resultado da combinação linear entre ZnO e $ZnAl_2O_4$	212
Figura V.III.23 Borda K de absorção de raios X do Zn presente no resíduo da degradação da fase $Zn_{2,00}Al$. Espectro obtido a $50^{\circ}C$ após o resfriamento da amostra, e resultado da combinação linear entre ZnO e $ZnAl_2O_4$	213
Figura V.III.24 Esquema das transformações do ambiente químico dos íons Zn^{2+} durante a decomposição térmica dos HDL.....	214
Figura V.III. 25 (a) Evolução da borda K de absorção de raios X do Zn na fase ZnCuAl em função da temperatura; b) espectros de referência na quantificação das espécies formadas durante a decomposição da fase ZnCuAl; (c) intermediários das fases $Zn_{2,00}Al$ e ZnCuAl. .	216
Figura V.III.26 Proporção das espécies contendo Zn^{2+} formadas durante a decomposição térmica da fase HDL ZnCuAl.....	217
Figura V.III.27 (a) Espectro de absorção de raios X da espécie intermediária contendo Zn^{2+} a $291^{\circ}C$, e simulações de ambientes químicos tetraédrico e octaédrico. (b) transformadas inversas de Fourier da primeira esfera de coordenação dos respectivos espectros.	218
Figura V.III.28 (a) evolução da borda K de absorção de raios X do Cu na fase ZnCuAl em função da temperatura, e (b) destacam-se as fases empregadas nas combinações lineares. .	220
Figura V.III.29 Proporção de fases contendo Cu formadas durante a decomposição térmica da fase HDL-ZnCuAl.	221

Figura V.III.30 Ilustração das transformações químicas sofridas pelos íons Cu durante a degradação da fase HDL-ZnCuAl.	221
Figura V.III. 31 (a) TF do espectro EXAFS na borda K do Cu após tratamento isotérmico da fase ZnCuAl a 450°C, juntamente com uma referência de Cu metálico; (b) evolução do crescimento da fase metálica.	223
Figura V.III.32 (a) borda K de absorção de raios X do Cu do resíduo a 50°C após resfriamento, e CuO referência; (b) Estrutura fina de absorção de raios X e (c) respectivas TF.	224
Figura V.III.33 (a) Evolução das curvas de SAXS em função da temperatura e (b) variação da distância basal e dTG do nanocompósito NCP-ZnCuAl (aquecimento a 10°C.min ⁻¹).	229
Figura V.III.34 (a) Espécies empregadas nas combinações lineares durante as transformações das fases Zn _{2,00} Al primitiva e dispersa no PMMA e (b) proporção das espécies contendo Zn ²⁺ formadas durante a degradação do nanocompósito NCP-Zn _{2,00} Al. (Aquecimento a 5°C.min ⁻¹)	231
Figura V.III.35 Transformada de Fourier inversa da primeira esfera de coordenação dos espectros EXAFS da fase Zn _{2,00} Al nas temperaturas de 205°C e 300°C, e ajustes teóricos. .	232
Figura V.III.36 (a) fases empregadas como referência nas combinações lineares; (b) proporção das espécies contendo Zn ²⁺ formadas durante a degradação do nanocompósito NCP-ZnCuAl, degradação sob atmosfera de ar; e (c) degradação sob atmosfera de He (aquecimento a 10°C.min ⁻¹).	234
Figura V.III.37 Espécies empregadas nas combinações lineares (a); proporção das espécies contendo Cu formadas durante a degradação do nanocompósito NCP-ZnCuAl, degradação sob atmosfera de ar (b); degradação sob atmosfera de He (c).	236
Figura V.III.38 TF dos espectros na borda K do Cu obtidos a 450°C do nanocompósito NCP-ZnCuAl: (a) espectro coletado sob atmosfera de ar e (b) espectro coletado sob He.	237
Figura V.III.39 Borda K de absorção do Cu a 50°C, NCP-ZnCuAl e CuO de referência (a); respectivos espectros EXAFS (b) e TF (c). Amostra degradada em atmosfera de ar.	239
Figura V.III.40 Borda K de absorção do Cu a 50°C, NCP-ZnCuAl e CuO de referência (a); respectivos espectros EXAFS (b) e TF (c). Amostra degradada em atmosfera de He.	241
Figura V.III.41 Transformadas inversas de Fourier do resíduo, na temperatura de 50°C, resultante da degradação do nanocompósito NCP-ZnCuAl em atmosfera de He. Em (a) primeira esfera de coordenação Cu-O, e em (b) segunda esfera de coordenação Cu-Cu.	242
Figura V.III.42 Borda K de absorção Cu no resíduo obtido após a degradação do nanocompósito NCP-Zn _{1,75} Cu _{0,25} Al. Espectro registrado a 50°C.	244

Figura V.III.43 Crescimento da fase Cu metálico, em (a) fase ZnCuAl e em (c) $Zn_{1,75}Cu_{0,25}Al$; em (b) e (d) diferenças entre os fatores de Debye-Waller da referência e amostra em função da temperatura.	245
Figura V.IV.1 Borda de absorção K do Zn (a); espectro EXAFS (b); espectro EXAFS e refinamento estrutural da fase $Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25}$ (c); e respectivas TF (d).	251
Figura V.IV.2 Borda de absorção K do Fe na fase HDL $Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25}$ (a); espectro EXAFS e refinamento estrutural da fase $Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25}$ (b); e respectivas TF (c).	255
Figura V.IV.3 Borda K do Zn das fases $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$, $Zn_{2,00}Al$ e HDS (a); espectros EXAFS das respectivas fases (b); respectivas TF (c); refinamento estrutural da primeira esfera de coordenação do Zn na fase $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$ (d).	257
Figura V.IV.4 Ilustração de uma lamela com estrutura tipo hidróxido duplo sal (HDS), vista na direção do plano (100)	258
Figura V.IV.5 (a) Borda K de absorção do Fe das fases $Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25}$, $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$, e Fe_3O_4 ; (b) respectivos espectros EXAF; (c) respectivas TF.	260
Figura V.IV.6 Parte imaginária da Transformada de Fourier inversa da amostra $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$ a temperatura ambiente juntamente com o ajuste.	261
Figura V.IV.7 Ilustração de duas esferas de coordenação em torno de um átomo de Fe.	262
Figura V.IV.8 Simulações de transformadas de Fourier. Em (a) caminhos de difusão simples destacando a influência da distância de ligação e natureza química do átomo que retro espalha o fóton. Em (b) destaca-se a influência do número de átomos retro espalhadores.	262
Figura V.IV.9 Evolução estrutural da fase $Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25}$ acompanhada <i>in situ</i> por WAXS (taxa de aquecimento $10^\circ C \text{ min}^{-1}$). A fase HDL é indexada em vermelho e a fase ZnO em azul.	264
Figura V.IV.10 (a) Variação da distância basal $d_{(003)}$ do HDL $Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25}$ e a curva dTG do respectivo HDL; (b) curvas de SAXS em função da temperatura do nanocompósito NCP- $Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25}$. (taxa de aquecimento de $10^\circ C \text{ min}^{-1}$).	265
Figura V.IV.11 Evolução estrutural da fase $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$ acompanhada <i>in situ</i> por WAXS a $10^\circ C \text{ min}^{-1}$ (a); atribuição dos picos exibidos pela fase $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$ a temperatura ambiente (b); e comparação dos padrões de espalhamento a $25^\circ C$ e $450^\circ C$, com atribuição dos picos observados a $450^\circ C$ (c).	266
Figura V.IV.12 (a) Evolução da borda K de absorção do Zn em função da temperatura da fase $Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25}$; (b) respectivas bordas de absorção empregadas como referências nas combinações lineares; e (c) proporção de espécies formadas durante a decomposição térmica.	268

Figura V.IV.13 Borda K de absorção de raios-X do Zn obtida após tratamento isotérmico da fase HDL $Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25}$ a $450^{\circ}C$ juntamente com resultado da combinação linear entre ZnO e $ZnAl_2O_4$	269
Figura V.IV.14 Evolução da borda K de absorção do Zn em função da temperatura da fase $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$ (a); respectivas bordas de absorção empregadas como referências nas combinações lineares (b) e proporção de espécies formadas durante a decomposição térmica (c). (aquecimento a $10^{\circ}C.min^{-1}$).	270
Figura V.IV.15. (a) Bordas de absorção K do Zn no resíduo de decomposição do HDS $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$ e do ZnO de referência; (b) transformada de Fourier das duas primeiras esferas de coordenação dos íons Zn^{2+} presentes no resíduo da decomposição de $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$	272
Figura V.IV.16 (a) bordas de absorção K dos íons Fe presentes na fase $Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25}$ a $25^{\circ}C$ e $450^{\circ}C$, e do nanocompósito NCP- $Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25}$ a $25^{\circ}C$ e $450^{\circ}C$; (b) bordas de absorção do nanocompósito NCP- $Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25}$ a $450^{\circ}C$ e $50^{\circ}C$ (aquecimento a $5^{\circ}C.min^{-1}$)	273
Figura V.IV.17 Evolução das bordas de absorção K do Fe na fase $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$ (a) e no nanocompósito NCP- $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$ (b); proporção de espécies formadas durante o tratamento térmico da fase $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$ (c) e do nanocompósito NCP- $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$ (d). (a taxa de aquecimento da fase $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$ foi de $10^{\circ}C.min^{-1}$, e do NCP- $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$ a $5^{\circ}C.min^{-1}$).	275
Figura V.IV.18 (a) Bordas de absorção K dos íons Fe presentes na fase $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$ nas temperaturas de $25^{\circ}C$, $450^{\circ}C$ e do resíduo a $50^{\circ}C$ após o resfriamento; (b) bordas de absorção K dos íons Fe presentes no nanocompósito NCP- $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$	276
Figura V.IV.19 Transformadas inversas de Fourier da primeira esfera de coordenação dos íons Fe na temperatura de $450^{\circ}C$, juntamente com os respectivos ajustes. Em (a) fase HDL $Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25}$ a $450^{\circ}C$, em (b) nanocompósito NCP- $Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25}$ a $450^{\circ}C$, em (c) fase $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$ a $450^{\circ}C$, em (d) nanocompósito NCP- $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$ a $450^{\circ}C$	268

APÊNDICE

A.IV.1 - Espectros FTIR das argilas Wyoming e Arizona primitivas, e após a troca do Na^+ pelo C18.	307
A.IV.2 - Evolução da borda K de absorção de raios X do Fe registrada <i>in situ</i> , durante a decomposição termo-oxidativa do nanocompósito NCP-Ari 6% , cada espectro é resultado da média de 120 espectros registrados com resolução temporal de 500 ms.	307
A.V.1 - Curvas termogravimétricas das fases HDL sob atmosfera de ar e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C. min}^{-1}$. Em (a) fases $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{1-y}\text{Fe}_y$ e em (b) fases $\text{Zn}_{2,00-x}\text{Cu}_x\text{Al}_{1-y}\text{Fe}_y$	308
A.V.2 -Curvas termogravimétricas das fases HDL-DDS sob atmosfera de N_2 e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C. min}^{-1}$. Em (a) fases $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{1-y}\text{Fe}_y\text{-DDS}$ e em (b) fases $\text{Zn}_{2,00-x}\text{Cu}_x\text{Al}_{1-y}\text{Fe}_y\text{-DDS}$	308
A.V.3 - Parâmetros de rede a e $c/3$ das fases HDL. Em fases $\text{Zn}_{2,00-x}\text{Cu}_x\text{Al}$ e $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$	308
A.V.4 - Espectros FTIR das fases HDL primitivas, ou seja, contendo íons Cl^-	309
A.V.5 - Espectros FTIR das fases HDL após a troca do ânion Cl^- pelo DDS.....	309
A.V.6 - Espectros FTIR dos nanocompósitos PMMA-HDL	310
A.V.7 - Variação da distância basal $d_{(003)}$ juntamente com a curva dTG do respectivo HDL. Em (a) fase $\text{Zn}_{1,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Al}$ e em (b) fase ZnCuAl . Medidas sob atmosfera ar e a taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$	310
A.V.8 - Evolução do tamanho de cristalito na direção c e deformação desses cristalitos em função da temperatura. Em (a) fase $\text{Zn}_{1,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Al}$ e em (b) fase ZnCuAl . Medidas sob atmosfera ar e a taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$	311
A.V.9 - Combinações lineares do espectro obtido na borda K do Zn dos resíduos de decomposição da fase HDL ZnCuAl . Em (a) na temperatura de 450°C e em (b) a 50°C após o resfriamento.	312
A.V.10 - Em (a) evolução da borda de absorção K do Zn em função da temperatura na fase HDL $\text{Zn}_{1,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Al}$. Em (b) proporção de espécies contendo Zn formadas durante a decomposição térmica da fase HDL $\text{Zn}_{1,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Al}$. Medidas sob atmosfera ar e a taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$	313
A.V.11 - Combinação linear do espectro obtido na borda K do Zn do resíduo de decomposição da fase HDL $\text{Zn}_{1,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Al}$. Em (a) na temperatura de 450°C	314
A.V.12 - Combinação linear do espectro obtido na borda K do Zn do resíduo de decomposição da fase HDL $\text{Zn}_{1,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Al}$ a 50°C após o resfriamento.....	314

A.V.13 - Proporção de espécies contendo Cu formadas durante a decomposição térmica da fase HDL $Zn_{1,75}Cu_{0,25}Al$. Medidas sob atmosfera ar e a taxa de aquecimento de $10^{\circ}C.min^{-1}$ 315

A.V.14 - (a) Espectros de absorção de raios X do Cu do resíduo obtido após a degradação e resfriamento da fase $Zn_{1,75}Cu_{0,25}Al$, e CuO de referência. (b) Respectivas transformadas de Fourier. 316

A.V.15 - (a) Evolução das curvas de SAXS e função da temperatura, e (b) variação da distância basal e dTG do nanocompósito PMMA- $Zn_{2,00}Al$. Medidas sob atmosfera ar e a taxa de aquecimento de $10^{\circ}C.min^{-1}$ 317

A.V.16 - Variação da distância basal e dTG, em (a) nanocompósito PMMA- $Zn_{1,75}Cu_{0,25}Al$ e em (b) PMMA- $ZnCuAl$. Medidas sob atmosfera ar e a taxa de aquecimento de $10^{\circ}C.min^{-1}$.318

A.V.17 - Proporção das espécies contendo Zn formadas durante a degradação do nanocompósito NCP- $Zn_{1,75}Cu_{0,25}Al$. Medidas sob atmosfera ar e a taxa de aquecimento de $5^{\circ}C.min^{-1}$ 319

A.V.18 - Proporção das espécies contendo Cu formadas durante a degradação do nanocompósito PMMA- $Zn_{1,75}Cu_{0,25}Al$. Medidas sob atmosfera ar e a taxa de aquecimento de $10^{\circ}C.min^{-1}$ 319

A.V.19 - Combinação linear do resíduo de decomposição do nanocompósito NCP- $ZnCuAl$ em He na temperatura de $50^{\circ}C$ 320

LISTA DE TABELAS

Tabela I.1 - Parâmetros de estabilidade térmica de nanocompósitos PMMA-MMT reportados na literatura.....	50
Tabela I.2 - Parâmetros de estabilidade térmica de nanocompósitos PMMA-HDL reportados na literatura.....	52
Tabela II.1 Composição química nominal dos HDL obtidos pelo método de coprecipitação.	62
Tabela III.1. Comparação dos resultados termogravimétricos do copolímero PMMA-co-PTMSM e nanocompósitos obtidos com argila Cloisite 15A.	88
Tabela III.2 Comparação dos resultados termogravimétricos do copolímero PMMA-co-PTMSM e nanocompósitos obtidos com argila Cloisite Na.	95
Tabela IV.1 Distâncias basais das argilas após compatibilização e intercalação do PMMA.	108
Tabela IV.2. Estimativa do número de lamelas de argila nos cristalitos dos nanocompósitos PMMA-montmorilonita	110
Tabela IV.3 Parâmetros experimentais resultantes do refinamento estrutural das primeira e segunda esferas de coordenação do Fe nas argilas Arizona e Wyoming.....	122
Tabela IV.4 Parâmetros experimentais resultantes dos ajustes da primeira e segunda esferas de coordenação do Fe na argila Nontronita.	125
Tabela IV.5 Parâmetros experimentais resultantes do refinamento da primeira esfera de coordenação do Fe na argila Wyoming a 450°C.	131
Tabela IV.6 Parâmetros experimentais resultantes do ajuste da primeira esfera de coordenação do Fe na argila Nontronite a 450°C.	136
Tabela IV.7 Parâmetros experimentais resultantes dos ajustes da distância da ligação Fe-O do nanocompósito PMMA Nontronita a 450°C.	141
Tabela IV.8 Parâmetros experimentais resultantes do ajuste da distância da ligação Fe-O na argila Wyoming a 450°C.....	145
Tabela V.I.1 Perdas de massa dos nanocompósitos PMMA-HDL.....	166
Tabela V.II.1 Composição teórica e experimental dos HDL.	172
Tabela V.II.2 Valores nominais e experimentais para a razão molar M^{2+}/M^{3+} e para a fração molar de M^{3+} , o seja, x	173
Tabela V.II.3 Distância basal das fases obtidas nas diferentes etapas de preparação dos nanocompósitos PMMA-HDL.	177

Tabela V.III.1 Resultados do refinamento estrutural do ambiente químico do Zn^{2+} na fase $Zn_{2,00}Al$ realizados com FeffFit	192
Tabela V.III.2 Refinamento estrutural do ambiente químico dos íons Zn^{2+} obtido por FeffFit.	195
Tabela V.III. 3 Parâmetros estruturais do ambiente químico dos íons Cu^{2+} obtidos através do refinamento dos espectros EXAFS por FeffFit.	198
Tabela V.III.4 Temperatura de desaparecimento dos picos (003), (012) e (101) da fase HDL, e temperatura de aparecimento do pico (101) da fase ZnO.....	206
Tabela V.III.5 Resultados do refinamento estrutural da primeira esfera de coordenação da espécie intermediária contendo Zn^{2+} na fase $Zn_{2,00}Al$	211
Tabela V.III. 6 Resultados do refinamento estrutural da primeira esfera de coordenação da espécie intermediária contendo Zn^{2+} na fase $ZnCuAl$	219
Tabela V.III.7 Resultados do refinamento estrutural da primeira esfera de coordenação da espécie intermediária contendo Zn^{2+} na fase $ZnCuAl$	232
Tabela V.III.8 Proporção dos óxidos resultantes da degradação das fases HDL primitivas, e dos respectivos nanocompósitos.....	235
Tabela V.III.9 Resultados do refinamento estrutural da primeira esfera de coordenação da fase metálica do Cu.	243
Tabela V.IV.1 Resultados do refinamento estrutural do ambiente químico do Zn^{2+} na fase $Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25}$	253
Tabela V.IV.2 Refinamento estrutural do ambiente químico dos íons Fe^{3+} na fase $Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25}$	256
Tabela V.IV.3 Parâmetros estruturais do ambiente químico dos íons Zn^{2+} , na fase $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$, obtidos através do refinamento dos espectros EXAFS.	259
Tabela V.IV.4 Parâmetros estruturais do ajuste do resíduo resultante da degradação da fase $Zn_{2,00}Al_{0,10}Fe_{0,90}$	272
Tabela V.IV.5 Parâmetros estruturais dos ajustes do ambiente químico dos íons Fe^{3+} na temperatura de 450°C.....	277

SUMÁRIO

I	CAPÍTULO I	35
	RÉSUMÉ DU CHAPITRE I	36
I.1	INTRODUÇÃO AO CAPÍTULO I	39
I.2	INTRODUÇÃO AOS NANOCOMPÓSITOS POLÍMERO-NANOPARTÍCULA	39
I.3	ARGILAS MONTMORILONITA (MMT) E HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDL)	42
I.4	POLI(METIL METACRILATO)	45
I.5	MECANISMOS DE ESTABILIZAÇÃO TÉRMICA DE NANOCOMPÓSITOS PMMA-ARGILA	47
I.6	NANOCOMPÓSITOS PMMA-MONTMORILONITA.....	48
I.7	NANOCOMPÓSITOS PMMA-HDL	50
I.8	MOTIVAÇÕES E OBJETIVOS	53
II	CAPÍTULO II . PARTE EXPERIMENTAL	55
	RÉSUMÉ DU CHAPITRE II	56
II.1	INTRODUÇÃO AO CAPÍTULO II.....	59
II.2	PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS	59
II.2.1	<i>Obtenção dos nanocompósitos PMMA-co-PTMSM/Argilas Cloisite</i>	59
II.2.2	<i>Obtenção dos nanocompósitos PMMA-MMT naturais</i>	60
II.2.3	<i>Obtenção dos nanocompósitos PMMA-HDL</i>	61
II.3	CARACTERIZAÇÃO.....	63
II.3.4	<i>Composição catiônica dos HDL</i>	63
II.3.5	<i>Difração de raios X</i>	63
II.3.6	<i>Termogravimetria</i>	64
II.3.7	<i>Calorimetria diferencial de varredura</i>	64
II.3.8	<i>Espectroscopia na região do infravermelho</i>	64
II.3.9	<i>Fotografias</i>	64
II.3.10	<i>Absorção de raios X</i>	64
II.3.11	<i>Espalhamento de raios X a baixos e altos ângulos (SAXS e WAXS)</i>	71
III	CAPÍTULO III. TERMO-DECOMPOSIÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS PMMA-CO-PTMSM/MMT	75
	RÉSUMÉ DU CHAPITRE III.....	76
III.1	INTRODUÇÃO AO CAPÍTULO III	78

III.2	ESTABELECIMENTO DO PROBLEMA	78
III.3	ESTRUTURA DO COPOLÍMERO PMMA-co-PTMSM.....	81
III.4	NANOCOMPÓSITOS PMMA-co-PTMSM-MMT/CLOISITE 15A.....	84
III.4.1	<i>Estrutura dos nanocompósitos PMMA-co-PTMSM/Cloisite 15A.....</i>	84
III.4.2	<i>Estabilidade térmica dos nanocompósitos PMMA-co-PTMSM/Cloisite 15A..</i>	85
III.5	NANOCOMPÓSITOS PMMA-co-PTMSM/CLOISITE Na	92
III.5.1	<i>Estrutura dos nanocompósitos PMMA-co-PTMSM/Cloisite Na.....</i>	92
III.5.2	<i>Estabilidade térmica dos nanocompósitos PMMA-co-PTMSM/Cloisite Na ...</i>	93
III.6	CONCLUSÃO DO CAPÍTULO III.....	96
IV	CAPÍTULO IV. TERMO-DECOMPOSIÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS PMMA-MONTMORILONITA NATURAIS.....	97
	RÉSUMÉ DU CHAPITRE IV	98
IV.1	INTRODUÇÃO AO CAPÍTULO IV	100
IV.2	ESTABELECIMENTO DO PROBLEMA	101
IV.3	ESTRUTURA DOS NANOCOMPÓSITOS PMMA-MMT.....	103
IV.3.1	<i>Compatibilização das argilas naturais.....</i>	103
IV.3.2	<i>Distância interlamelar e morfologia</i>	106
IV.4	ESTABILIDADE TÉRMICA DOS NANOCOMPÓSITOS PMMA-MMT	110
IV.4.1	<i>Estabilidade térmica dos nanocompósitos PMMA-MMT sob atmosfera de N₂.....</i>	110
IV.4.2	<i>Estabilidade térmica dos nanocompósitos PMMA-MMT sob atmosfera de ar sintético.....</i>	113
IV.5	CONCLUSÕES SOBRE A ESTABILIDADE TÉRMICA	117
IV.6	TRANSFORMAÇÕES QUÍMICAS DAS ARGILAS MMT	118
IV.6.1	<i>Refinamento estrutural das argilas naturais a temperatura ambiente.....</i>	119
IV.6.2	<i>Evolução térmica da ordem local dos íons Fe nas argilas MMT</i>	126
IV.6.3	<i>Transformações químicas das argilas na presença do polímero</i>	136
	<i>Nanocompósito PMMA-Nontronita</i>	137
	<i>Nanocompósito PMMA-Wyoming.....</i>	141
	<i>Nanocompósito PMMA-Arizona.....</i>	147
IV.7	CONCLUSÃO DO ESTUDO DA EVOLUÇÃO DA ORDEM LOCAL DOS ÍONS FERRO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	149
IV.8	CONCLUSÃO DO CAPÍTULO IV.....	151

V CAPÍTULO V. TERMO-DECOMPOSIÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS PMMA-HDL.....	153
RÉSUMÉ DU CHAPITRE V.....	154
V.1 INTRODUÇÃO AO CAPÍTULO V	156
PARTE I. ESTABILIDADE TÉRMICA DOS NANOCOMPÓSITOS PMMA-HDL ..	157
V.I.1. INTRODUÇÃO.....	158
V.I.2. ESTUDOS TERMOGRAVIMÉTRICOS	158
V.I.3. ESTABILIDADE TÉRMICA DE NANOCOMPÓSITOS PMMA-HDL.....	161
V.I.4. ESTUDOS CALORIMÉTRICOS	167
V.I.5. CONCLUSÃO DA PARTE I.....	170
PARTE II - COMPOSIÇÃO CATIÔNICA DAS FASES HDL, ORDEM A MÉDIA DISTÂNCIA DAS FASES HDL E DOS RESPECTIVOS NANOCOMPÓSITOS.....	171
V.II.1. INTRODUÇÃO.....	172
V.II.2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS HDL	172
V.II.3. ORDEM A MÉDIO ALCANCE DOS HDL.....	174
V.II.4. ESTRUTURA DOS HDL MODIFICADOS COM DDS E DOS NANOCOMPÓSITOS PMMA-HDL.....	176
V.II.5. CONCLUSÃO DA PARTE II.....	180
PARTE III - ORDEM LOCAL E ESTUDOS <i>in situ</i> DA EVOLUÇÃO ESTRUTURAL DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES E NANOCOMPÓSITOS: FASES $Zn_{2-x}Cu_xAl$.....	181
V.III.1. ESTABELECIMENTO DO PROBLEMA.....	182
V.III.2. ESTRUTURA LOCAL DOS HDL.....	186
<i>V.III.2.1. Modelo empregado nas simulações Feff.</i>	187
<i>V.III.2.2. Estudo da Fase $Zn_{2,00}Al$.</i>	190
<i>V.III.2.3. Estudo das Fases $Zn_{1,75}Cu_{0,25}Al$ e $CuZnAl$.</i>	193
<i>V.III.2.4. Conclusão dos estudos da ordem local</i>	198
V.III.3. EVOLUÇÃO DA ORDEM DE MÉDIA DISTÂNCIA DAS FASES HDL EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	200
<i>V.III.3.1. Estudo da fase $Zn_{2,00}Al$.</i>	200
<i>V.III.3.2. Estudo das fases $Zn_{1,75}Cu_{0,25}Al$ e $ZnCuAl$.</i>	204
<i>V.III.3.3. Conclusão</i>	207

V.III.4.	EVOLUÇÃO DA ESTRUTURA LOCAL EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	207
V.III.4.1.	<i>Estudo da fase Zn_{2,00}Al</i>	207
V.III.4.2.	<i>Estudo da Fase ZnCuAl</i>	215
V.III.4.3.	<i>Estudo da fase Zn_{1,75}Cu_{0,25}Al</i>	225
V.III.5.	TRANSFORMAÇÕES QUÍMICAS SOFRIDAS PELAS FASES HDL PRIMITIVAS.....	226
V.III.6.	NANOCOMPÓSITOS PMMA-HDL	228
V.III.6.1.	<i>Evolução da estrutura a médio alcance</i>	228
V.III.6.2.	<i>Evolução da estrutura local</i>	230
V.III.6.2.1.	<i>Estudo do nanocompósito NCP-Zn_{2,00}Al</i>	230
V.III.6.2.2.	<i>Estudo dos nanocompósitos NCP-ZnCuAl e NCP-Zn_{1,75}Cu_{0,25}Al</i>	233
V.III.7.	RELACIONANDO AS TRANSFORMAÇÕES QUÍMICAS DA ARGILA COM A ESTABILIDADE TÉRMICA DOS NANOCOMPÓSITOS.....	246
V.III.8.	CONCLUSÃO DA PARTE III	247
PARTE IV.	NANOCOMPÓSITOS Zn_{2,00}Al_{1-y}Fe_y.....	249
	INTRODUÇÃO	250
V.IV.1.	ESTABELECIMENTO DO PROBLEMA.....	250
V.IV.2.	ESTRUTURA LOCAL DOS HDL	251
V.IV.2.1.	<i>Fase Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25}</i>	251
V.IV.2.2.	<i>Fase Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}</i>	257
V.IV.2.3.	<i>Conclusão dos estudos da ordem local a temperatura ambiente</i>	263
V.IV.3.	EVOLUÇÃO ESTRUTURAL EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (XAS E WAXS) ...	264
V.IV.3.1.	<i>Evolução da estrutura a médio alcance</i>	264
V.IV.3.2.	<i>Evolução da ordem local das fases HDL primitivas e dispersas no PMMA</i>	267
V.IV.3.2.1.	<i>Fase Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25} primitiva</i>	267
V.IV.3.2.2.	<i>Fase Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9} primitiva</i>	269
V.IV.3.2.3.	<i>Fase Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25} nanocompósito</i>	273
V.IV.3.2.4.	<i>Fase Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9} nanocompósito</i>	274
V.IV.3.3.	ESTUDO DAS FASES FORMADAS A 450°C.....	276
V.IV.4	CONCLUSÃO DA PARTE IV.	279
V.V	CONCLUSÃO GERAL DO CAPITULO V	281

VI	CONCLUSÕES	285
	CONCLUSIONS.....	287
	CONCLUSÕES.....	293
	REFERÊNCIAS.....	299
	APÊNDICES	307

I Capítulo I

Résumé du Chapitre I

Dans ce premier chapitre, nous allons brièvement décrire les nanocomposites. Les nanocomposites sont des matériaux hybrides organiques-inorganiques constitués d'une phase dite organique, polymère et d'une phase dite inorganique, qui peut être composée de nanoparticules métalliques, oxydes, nanotubes, ou des argiles. Nous nous sommes particulièrement concentrés sur les nanocomposites polymères-argiles.

Dans les nanocomposites comme dans tous les matériaux organiques-inorganiques, les phases sont mélangées au niveau nanométrique ou même moléculaire. Cette interaction de phase à l'échelle nanométrique génère des propriétés bien supérieures à celles présentées par des composites conventionnels.

Les argiles sont des matériaux lamellaires. Ces lamelles sont de dimension nanométrique et forment des nanoparticules bidimensionnelles. Il a été démontré dans la littérature, que la dispersion de faible quantité de nanoparticules d'argiles dans la matrice du polymère, peut améliorer certaines propriétés de ce polymère, telles que les propriétés optiques, mécaniques, électriques et notamment thermiques. Dans cette thèse, nous avons concentré nos investigations sur les propriétés thermiques des nanocomposites polymère-argiles.

Les nanocomposites polymères, peuvent présenter deux types de structure, intercalée ou exfoliée. Dans les structures intercalées, les polymères s'intercalent entre les couches d'argile. Ces couches forment des agrégats nanométriques. Dans les structures exfoliées, les couches sont complètement dispersées dans la matrice polymérique.

Dans ce travail nous avons préparé les nanocomposites avec deux types d'argiles : des argiles naturelles de type montmorillonite (MMT) et des argiles synthétiques de type hydroxyde double-lamellaire (HDL) ; le polymère dans lequel ces argiles ont été dispersées au niveau nanométrique étant le polyméthyl méthacrylate, PMMA.

La montmorillonite est un aluminosilicate constitué de deux couches tétraédriques de silicium (T) et une couche centrale octaédrique d'alumine (O), et forme un empilement type TOT, aussi dénommé 2 :1. Chaque lamelle de MMT a une longueur estimée à 200nm et une distance inter lamellaire de 12Å.

Les hydroxydes double-lamellaires (HDL) sont des argiles anioniques, de structure type brucite, $Mg(OH)_2$. Ils sont composés d'un mélange de cations M^{2+} et M^{3+} qui

s'assemblent dans le même feuillet. La formule générale des HDL est décrite comme suit $[M^{II}_{1-x} M^{III}_x(OH)_2][X^{q-}_{x/q} \cdot nH_2O]$.

Le PMMA, ou plexiglas, est un thermo plastique rigide, transparent, très usuel dans la vie quotidienne. Il est issu de la polymérisation du méthylmétacrylate (MMA).

Le mécanisme de dégradation thermique du PMMA dépend de l'atmosphère d'étude, ainsi que du type de chaîne. Dans le cas idéal, le MMA est le produit unique résultant du mécanisme de dégradation et de dépolymérisation. Sous atmosphère d'azote, le PMMA se dégrade suivant trois étapes : i) dépolymérisation débutée par des motifs de type tête-tête ; ii) dépolymérisation débutée par des terminaisons insaturées et finalement iii) dépolymérisation aléatoire. Sous atmosphère d'air, l'oxygène peut réagir avec les chaînes en décomposition formant d'autres produits.

Plusieurs hypothèses tentent de décrire comment les feuillets d'argile peuvent augmenter la stabilité thermique du polymère. Ces hypothèses peuvent être classées selon deux types physique ou chimique.

Dans les phénomènes physiques les argiles peuvent agir comme barrière de diffusion ou isolant thermique. Ainsi, les argiles peuvent empêcher l'intrusion des molécules d'oxygène dans la masse polymérique et la fuite des produits de décomposition. Ceci a des répercussions sur l'équilibre de la décomposition. La dépolymérisation s'initiant à une température minimale donnée, le rôle d'isolant thermique joué par les argiles retarde le début de cette décomposition.

Dans les effets de nature chimique, on peut souligner la formation de charbon, la réticulation du polymère, la recombinaison des radicaux et le piégeage des radicaux. Les sites acides présents dans l'argile, peuvent catalyser la formation de charbon et aussi la réticulation du polymère. Ce charbon peut ainsi agir en tant que barrière de diffusion et d'isolant thermique évitant ainsi la décomposition des chaînes. Autant la réticulation, que la contrainte de mouvement des chaînes polymériques induites par les feuillets, peuvent entraîner la recombinaison des radicaux formés et repousser la dégradation du polymère.

L'hypothèse du piégeage des radicaux, communément appelée *radical trapping*, nous dit que les cations des métaux de transition présents dans des feuillets d'argile, peuvent accepter des électrons provenant des radicaux formés pendant la dépolymérisation. L'apparition de ce phénomène augmente le temps de vie des radicaux et par conséquent la stabilité thermique du polymère.

Dans la littérature, plusieurs travaux montrent que la montmorillonite peut augmenter la stabilité thermique du PMMA. De la même manière, des études montrent que les

nanocomposites PMMA-HDL, sont thermiquement plus stables que le PMMA. On peut remarquer que la quantité de fer dans des argiles montmorillonite peut influencer la stabilité thermique du PMMA. De même, la composition chimique des HDL peut moduler la stabilité thermique du nanocomposite résultant.

Cependant, reste un flou sur les réactions chimiques qui occurred autour de ces métaux de transitions, présents dans des argiles, pendant la décomposition du polymère. Plus encore, comment ces réactions peuvent interférer dans le processus de décomposition du polymère.

Aux vues de cet exposé, cette thèse se concentre sur l'étude des mécanismes de stabilisation thermique des nanocomposites PMMA-argile, en observant le comportement de la phase argile. Nos travaux vont se porter sur la description des transformations physico-chimiques de l'argile pendant la dégradation du polymère. Plus spécifiquement, notre objectif est de décrire l'environnement chimique à courte et moyenne distance.

Le défi à relever est de comprendre la relation entre les transformations chimiques de l'argile et la stabilisation du polymère.

I.1 Introdução ao Capítulo I

Neste capítulo será apresentada uma breve introdução aos nanocompósitos polímero-argila. Nosso foco será o estudo da estabilidade térmica de nanocompósitos obtidos a partir da mistura do polimetilmetacrilato (PMMA) com argilas tipo montmorilonita (MMT), e também com hidróxidos duplos lamelares (HDL).

Conseqüentemente, discorreremos sobre aspectos estruturais básicos das argilas montmorilonita, hidróxidos duplos lamelares e finalmente sobre o polímero polimetilmetacrilato. Também serão apresentadas e discutidas algumas das hipóteses de mecanismos através dos quais as argilas podem aumentar a estabilidade térmica dos polímeros.

Na literatura existem vários estudos que reportam a estabilização térmica de polímeros empregando-se argilas. Os resultados dos principais estudos foram reunidos e serão apresentados nesse capítulo. As eventuais particularidades dos mecanismos de estabilização térmica descritas por estes estudos serão discutidas no contexto dessa tese quando apropriado, no intuito de destacar semelhanças ou diferenças com os resultados apresentados em nosso estudo.

I.2 Introdução aos Nanocompósitos Polímero-Nanopartícula

Nanocompósitos são materiais híbridos orgânico-inorgânicos nos quais a fase orgânica é constituída por polímeros e a fase inorgânica pode ser composta por uma extensa variedade de materiais tais como nanopartículas metálicas, nanopartículas de óxidos, nanotubos ou argilas^{1; 2}.

Nos nanocompósitos, assim como nos demais híbridos orgânico-inorgânicos, as fases encontram-se dispersas em nível molecular ou nanométrico, enquanto nos microcompósitos ou compósitos convencionais, as cargas inorgânicas são dispersas em escala micrométrica. Isso significa que nos compósitos convencionais as fases orgânica e inorgânica são imiscíveis.

Em comparação com compósitos convencionais, os nanocompósitos se destacam por apresentarem melhores propriedades térmicas e mecânicas, empregando uma quantidade significativamente menor de carga inorgânica³.

As partículas que são empregadas na obtenção de nanocompósitos podem ser classificadas segundo suas dimensões, conforme ilustrado na Figura I.1. Nanotubos e nanofios são exemplos de partículas 1D. Já os materiais lamelares como o grafeno, as argilas e demais silicatos são partículas 2D. E por último, fulerenos, nanoesferas metálicas ou de óxidos, representam as partículas 3D.

No presente estudo foram preparados e estudados nanocompósitos polímero-argilas, ou seja, com partículas bidimensionais.

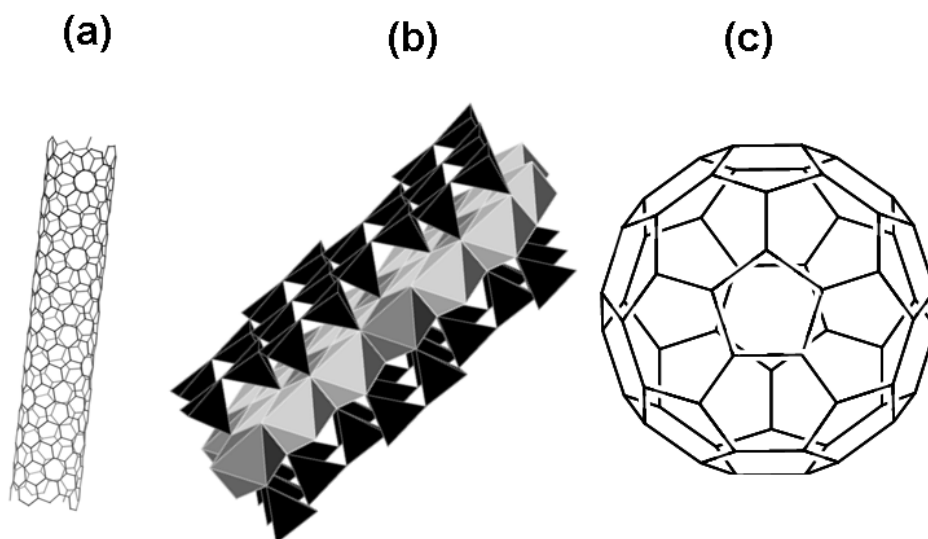


Figura I.1 – Tipos de nanopartículas que podem ser empregadas na obtenção de nanocompósitos polímero-nanopartículas; (a) nanotubos, (b) lamelas e (c) partículas com forma esférica, adaptado de [2].

Os nanocompósitos polímero argila assumem basicamente dois tipos de estrutura, que são denominadas intercalada e esfoliada, conforme apresentado esquematicamente na Figura I.2. Na estrutura intercalada, o plano basal ($00l$) da argila, ou seja, o plano de empilhamento das lamelas é mantido e o polímero intercala-se entre os planos. Com isso a distância basal ($00l$) é aumentada. Por outro lado, na estrutura esfoliada as lamelas de argila se encontram completamente dispersas na matriz polimérica. A estrutura é um dos fatores que afetam as propriedades exibidas pelo material ³.

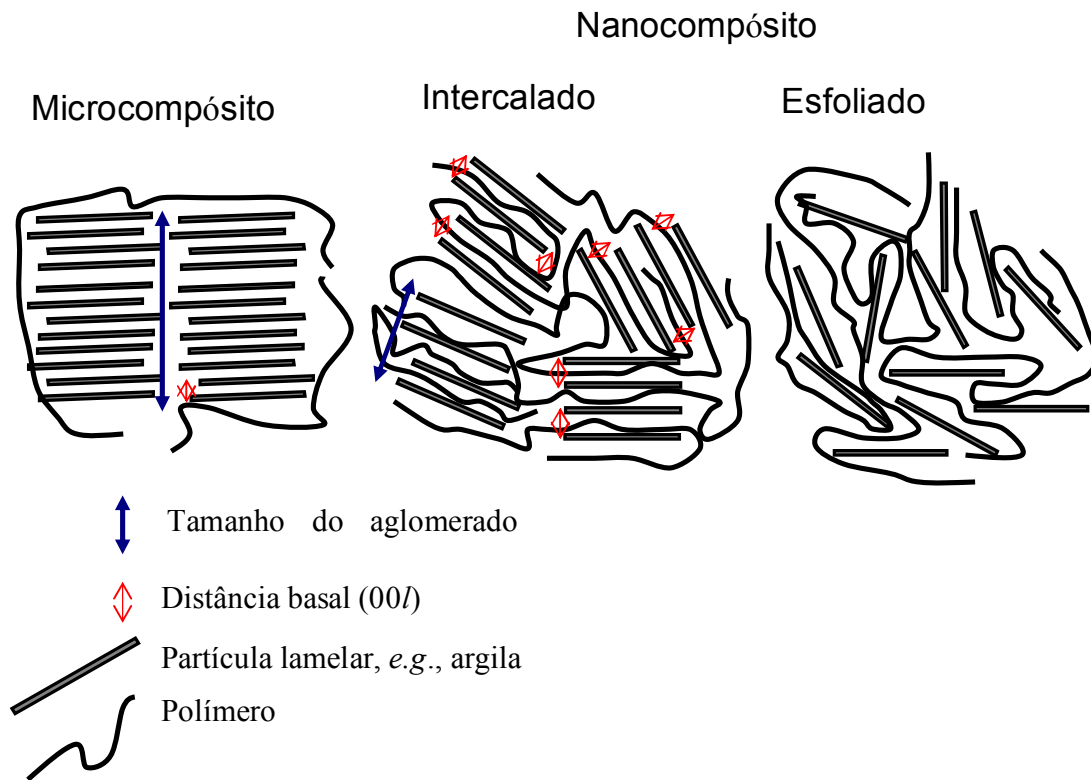


Figura 1.2 - Estruturas dos microcompósitos tradicionais e nanocompósitos com estrutura intercalada e esfoliada, adaptado de [1].

O interesse por esses materiais aumentou após trabalhos publicados por pesquisadores da empresa Toyota no começo dos anos noventa. Os autores reportaram que a polimerização *in situ* de caprolactama adsorvida em montmorilonita resultou em nanocompósitos nylon-montmorilonita com estrutura intercalada. Os nanocompósitos nylon-MMT e nylon-saponita mostraram propriedades mecânicas superiores ao nylon, por exemplo, enquanto o nylon-6 apresentou resistência à tração de 68.6 MPa a do nanocompósito nylon-6-MMT (4,7 % de argila em massa) atingiu 97.2 MPa. Verificou-se ainda que a magnitude da resistência mecânica foi proporcional a quantidade de argila⁴.

O trabalho supracitado é de interesse histórico, pois a partir desses resultados uma série de outros nanocompósitos foram preparados, assim como diversas propriedades dos nanocompósitos passaram a ser exploradas, como o controle da percolação de moléculas, as propriedades ópticas, elétricas e térmicas, essa última propriedade compõe o cerne desta tese.

A origem das notáveis propriedades apresentada pelos nanocompósitos ainda é debatida. Entretanto existe certa convergência de que tais propriedades têm por base as interações interfaciais entre as fases orgânica e inorgânica.

A superfície de um material apresenta propriedades distintas do volume. As forças e interações a que estão sujeitos os átomos localizados na superfície são diferentes daquelas que os átomos do volume experimentam. Como as nanopartículas possuem elevada razão superfície/volume, o resultado das interações entre o polímero e a superfície torna-se pronunciada, gerando uma série de novas propriedades.

As propriedades mecânicas, por exemplo, são sensíveis ao tamanho, forma e a distribuição das nanopartículas. Sabe-se, por exemplo, que nanoplaquetas, como as argilas, proporcionam maior estabilidade térmica e mecânica do que nanoesferas. As propriedades térmicas são dependentes, principalmente, do grau de dispersão, e mais recentemente, verificou-se que a composição química da nanopartículas também influencia na estabilidade térmica⁵.

Sabe-se que a taxa de cristalinização de alguns polímeros pode ser controlada, quando estes são cristalizados em espaço confinado, e que mesmo o grau de cristalinização pode ser controlado ou influenciado, segundo as dimensões do espaço de confinamento. Por exemplo, a cristalinização de polietileno e poliestireno confinados em nanoporos de alumina levou à redução de cristalinidade de ambos, quando comparado a cristalinização não confinada. A dispersão de nanopartículas na matriz polimérica leva a efeitos semelhantes, alterando os processos de nucleação e crescimento. As nanopartículas podem atuar como núcleos, ou sementes favorecendo uma cristalização particular, que resulta em diferentes propriedades. Notadamente, a temperatura de transição vítrea mostra-se sensível ao tipo de cristalização^{6,7}.

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

I.3 Argilas montmorilonita (MMT) e hidróxidos duplos lamelares (HDL)

A montmorilonita (MMT) é a argila mais comumente empregada em estudos de nanocompósitos de matriz polimérica. Trata-se de um aluminossilicato hidratado, no qual cada lamela é composta de duas camadas tetraédricas de sílica (T) e uma camada central octaédrica de alumina (O) (Figura I.3). Esse empilhamento ocorre na ordem TOT, também chamado 2:1, formando a lamela conforme ilustrado na Figura I.3.

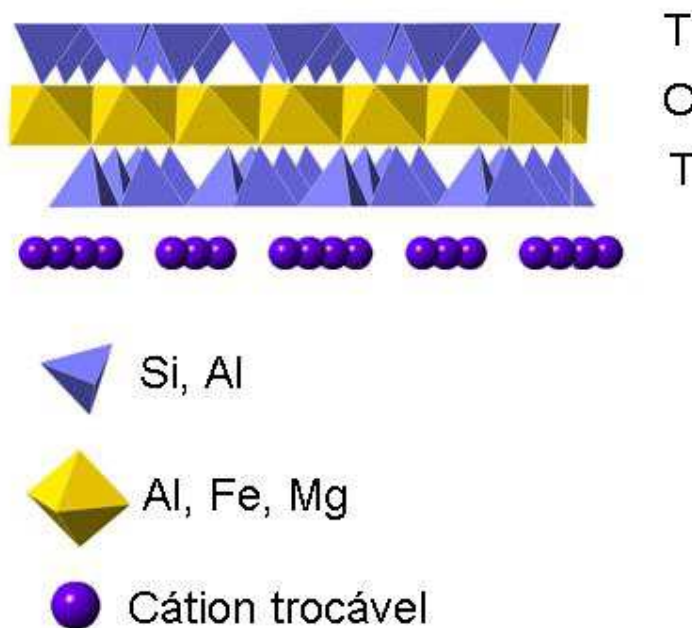


Figura I.3 - Estruturas da argila montmorilonita adaptado de [7].

As lamelas de MMT são planares, possuem cerca de 200 nm de comprimento e são separadas por distâncias da ordem de 12 Å. Na estrutura deste argilo-mineral alguns íons Al^{3+} da camada octaédrica podem ser substituídos por Mg^{2+} ou Fe^{2+} , gerando cargas negativas que são balanceadas pela inclusão de cátions de troca entre as lamelas ⁸. Esta argila é abundante e facilmente encontrada na natureza, o que resulta em baixo custo.

Já os hidróxidos duplos lamelares (HDL), também chamados de argilas aniônicas, são compostos versáteis largamente empregados na química de intercalação. Apesar de raros, alguns exemplares podem ser encontrados na natureza; a hidrotalcita $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4(\text{H}_2\text{O})$, a piroaurita $\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ e a desaulteusita $\text{Mg}_6\text{Mn}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4(\text{H}_2\text{O})$. Além destes, ainda pode-se citar os *green rusts* de fórmula $[\text{Fe}^{\text{II}}_{(6-x)}\text{Fe}^{\text{III}}_x(\text{OH})_{12}]^{x+}[(\text{A})_{x/n}\cdot y\text{H}_2\text{O}]^{x-}$ que possuem importante papel nos processos redox do solo ⁹.

A fórmula geral dos HDL é descrita como $[\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2][\text{X}^{q-}_{x/q}\cdot n\text{H}_2\text{O}]$. É comum referir-se a esta classe de materiais como “compostos tipo hidrotalcita”. A composição química das lamelas é bastante variada compreendendo quase todos os metais ¹⁰. Também é possível combinar mais de um tipo de cátion divalente ou trivalente na mesma lamela, como no caso dos HDL $\text{Co}_2\text{Fe}_y\text{Al}_{1-y}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ e $\text{ZnMgAl}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_{1/2}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ¹¹.

A estrutura das lamelas do tipo brucita $Mg(OH)_2$, grupo espacial P-3m, é comum para uma série de hidróxidos de cátions divalentes, por exemplo, $Ca(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, $Cu(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, dentre outros. A estrutura da brucita consiste num arranjo de octaédros que compartilham arestas entre si, conforme ilustrado na Figura I.4. No centro do octaédro encontra-se o cátion, M^{2+} , enquanto os vértices são compostos por íons hidroxila, OH.

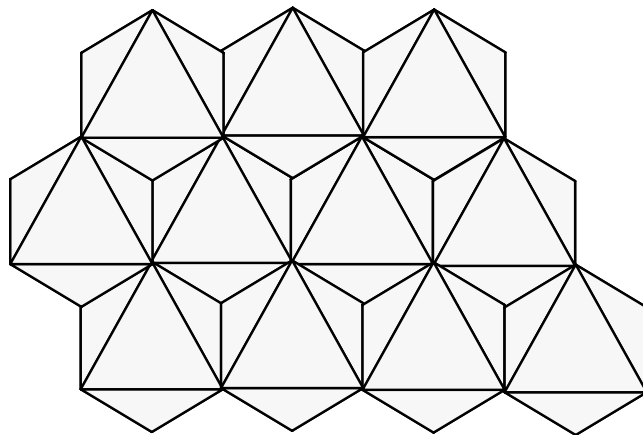


Figura I.4 - Disposição dos octaédros formando uma lamela em uma estrutura tipo brucita.

Quando ocorre a substituição isomórfica do cátion divalente por um cátion trivalente, a lamela fica positivamente carregada, e essa carga é compensada por um ânion que se situa no espaço interlamelar. Tal substituição origina os hidróxidos duplos lamelares, assim chamados, pois são constituídos de cátions com duas valências diferentes ¹². A estrutura dos HDL é ilustrada na Figura I.5.

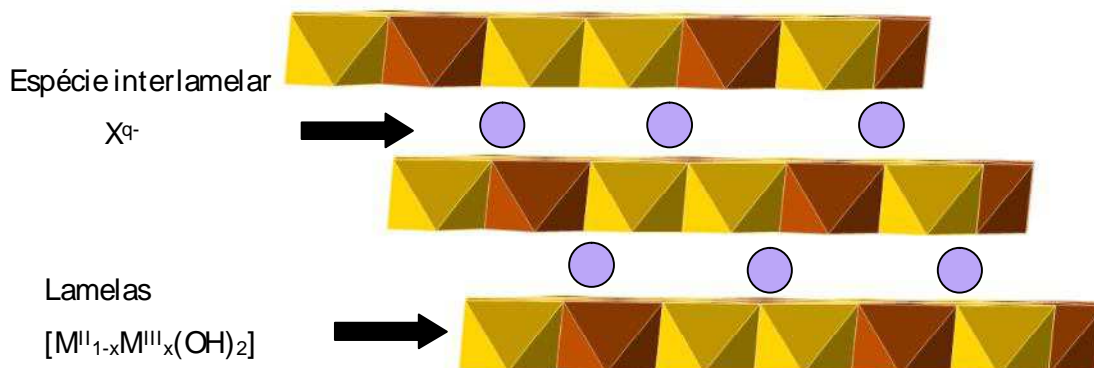


Figura I.5 - Estrutura dos hidróxidos duplos lamelares com simetria R-3m. Na ilustração os octaedros amarelos representam o cátion M^{II} e os octaedros vermelhos representam o cátion M^{III} .

Apesar de a estrutura intralamelar ser a mesma da brucita, os HDL podem empilhar-se originando diferentes polimorfos. Quando o empilhamento é hexagonal tem-se o polítipo 2H, que cristaliza-se no grupo espacial $P6_3/mmc$; quando o empilhamento é romboédrico obtém-se o polítipo 3H, com simetria R-3m¹². A composição do espaço interlamelar também é vasta, compreendendo diversas espécies aniônicas como ânions orgânicos, complexos, oxoânions, haletos, biomoléculas e polioximetallatos, entre outros¹³.

Dentre os atuais desafios, e recentes desenvolvimentos nesse campo de estudo podem-se citar o planejamento e obtenção de novos polítipos de empilhamento, como descrito por Radha *et. al.*, que prepararam o polítipo denominado 3H₂, trocando o ânion CO_3^{2-} por IO_3^- no HDL $Zn_2Al(OH)_6X \cdot nH_2O$ ¹⁴. O planejamento e obtenção de HDL com seletividade de ânions também merece destaque. Tal tópico foi explorado por Leroux e Taviot-Guého, que verificaram que a distribuição dos cátions na lamela pode levar a criação de sítios preferenciais onde as espécies aniônicas são adsorvidas¹⁵.

I.4 Poli(metil metacrilato)

O poli(metil metacrilato) (PMMA), também conhecido como *plexiglass* ou vidro orgânico, é um polímero termoplástico, duro, transparente, extensivamente usado no

cotidiano. Ele é obtido pela polimerização do metil metacrilato (MMA), que pode resultar em cadeias poliméricas com diferentes terminações ou contendo ligações do tipo cabeça-cabeça, como por exemplo, o PMMA-H, PMMA-HH e PMMA-MA=, cujas estruturas são mostradas na Figura I.6^{16; 17; 18; 19}.

O mecanismo de degradação térmica do PMMA depende da atmosfera estudada, assim como do tipo de cadeia. Em uma situação ideal, o mecanismo de degradação é a despolimerização, que resulta no MMA como único produto. Em atmosfera de N₂, o PMMA se degrada em três etapas conforme a temperatura aumenta, são elas: i) despolimerização iniciada pelos segmentos tipo cabeça-cabeça, ii) despolimerização iniciada nas terminações insaturadas e finalmente iii) despolimerização randômica. Já em atmosfera de ar, o oxigênio pode reagir com as cadeias em decomposição gerando outros produtos.

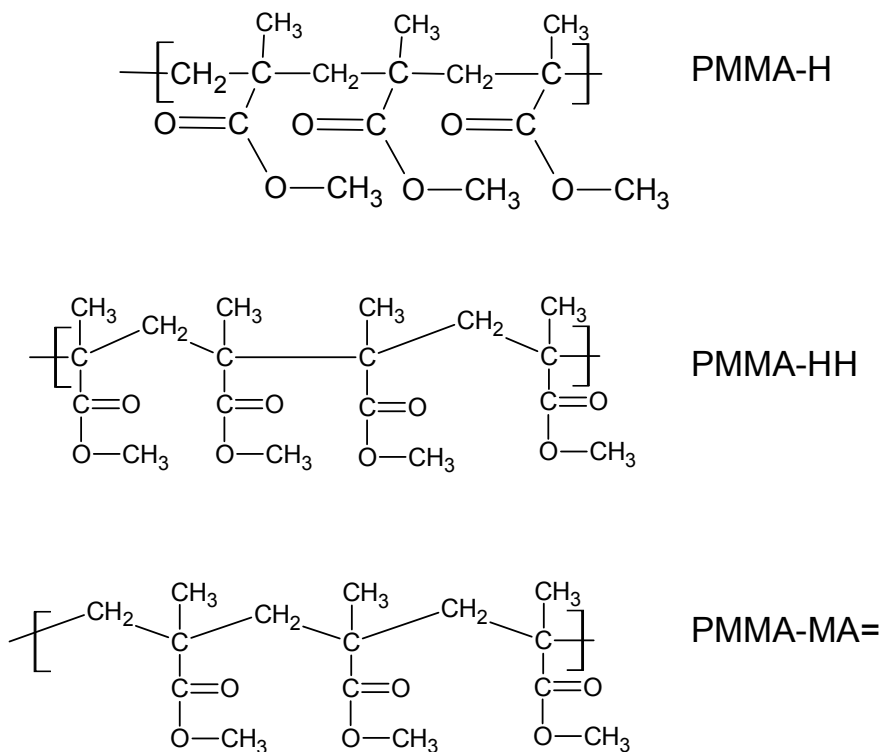


Figura I.6 - Tipos de cadeia e terminações do PMMA¹¹⁻¹⁴.

I.5 Mecanismos de Estabilização Térmica de Nanocompósitos PMMA-argila

Vários mecanismos são propostos para explicar o aumento da estabilidade térmica dos nanocompósitos PMMA-MMT. Estes podem ser classificados como mecanismos de natureza física ou química.

No que tange aos **fenômenos físicos** pode-se citar o efeito de barreira de difusão e isolamento térmico. Argumenta-se que as lamelas atuam como barreira impedindo a difusão do oxigênio para o interior da massa polimérica, e ao mesmo tempo evitando o escape de gases para o exterior da massa polimérica²⁰. Apesar de possuírem caráter estritamente físico, ambos os efeitos geram conseqüências ligadas à química da decomposição do polímero. A energia de ativação da despolimerização do PMMA apresenta forte dependência da atmosfera, e juntamente com o escape dos produtos de decomposição, definem o equilíbrio químico da reação de despolimerização. Para que a despolimerização se inicie e se propague é necessário atingir uma temperatura mínima; a argila pode atuar como isolante térmico impedindo a condução do calor para o interior da massa polimérica.

Quanto aos **efeitos de natureza química** podem-se mencionar a formação de carvão, a reticulação do polímero, a recombinação e o seqüestro de radicais.

Os sítios ácidos presentes na argila podem catalisar tanto a formação de carvão quanto a reticulação do polímero. O carvão atua como uma barreira de difusão efetiva e como isolante térmico protegendo a massa polimérica da decomposição. Tanto a reticulação quanto a restrição de mobilidade das cadeias poliméricas, induzidas pela presença das lamelas, pode causar a recombinação dos radicais formados, o que retarda a degradação do polímero.

A hipótese de seqüestro de radicais, comumente chamada de *radical trapping*, argumenta que os cátions de metais de transição presentes na argila podem receber elétrons dos radicais formados durante a despolimerização. Conforme ilustrado na Figura I.7, o metal seria capaz de estabilizar o radical, e conseqüentemente parar a reação de despolimerização. Se esse mecanismo realmente ocorre, pode-se esperar a redução do metal de transição, fato este que ainda não foi demonstrado na literatura.

Dessa forma, podemos classificar as nanopartículas empregadas na obtenção de nanocompósitos como reativas ou inertes. As partículas inertes aumentam a estabilidade térmica do polímero através de mecanismos de recombinação de radicais, isolamento térmico

e barreira de difusão. Por outro lado as partículas reativas, devido ao seqüestro de radicais, podem induzir a formação de produtos secundários durante a decomposição.

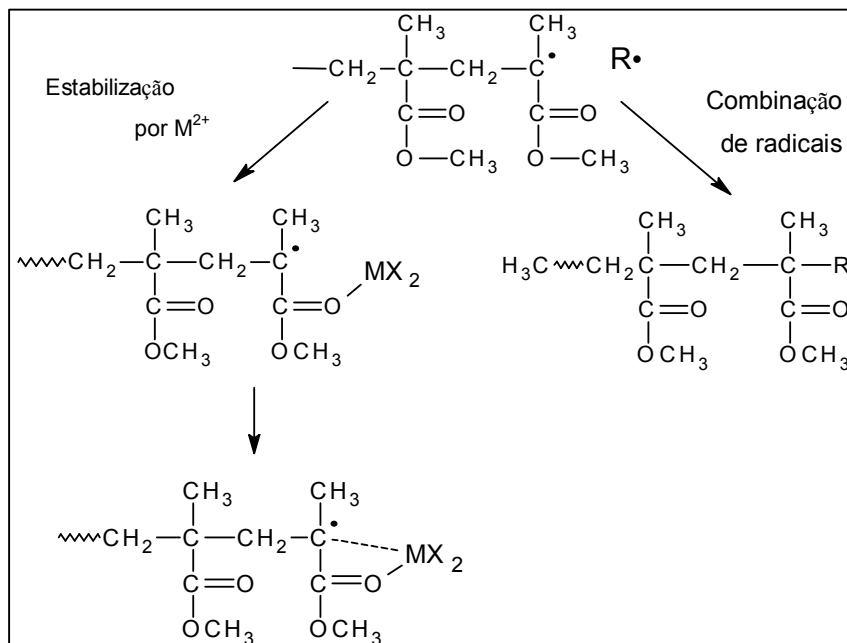


Figura I.7 - Estabilização térmica do PMMA através de reação química e recombinação de radicais.

O estudo apresentado nessa tese é o primeiro que se dedica acompanhar *in situ* as transformações físico-químicas que ocorrem na fase inorgânica durante a decomposição de nanocompósitos polímero-argila.

I.6 Nanocompósitos PMMA-Montmorilonita

A primeira obtenção de nanocompósitos PMMA-argila, foi relatada por Blumstein nos anos sessenta. O MMA foi adsorvido e em seguida polimerizado no espaço interlamelar da montmorilonita, aumentando a distância basal em 7,6 Å. Posteriormente verificou-se que as cadeias intercaladas resistiam à decomposição térmica, ao passo que o polímero exterior à lamela sofria degradação^{21; 22}.

A Tabela I.1 sumariza de forma prática e objetiva os resultados obtidos em uma série de estudos, focalizando a estabilidade térmica de nanocompósitos PMMA-Montmorilonita. São apontados os parâmetros carga de argila, expresso como % massa de argila/massa de polímero, atmosfera na qual a decomposição ocorreu, as temperaturas nas quais o

nanocompósito apresentou perda de massa de 10% e 50%, $T_{0,1}$ e $T_{0,5}$, respectivamente, massa do resíduo obtido e distância interlamelar no caso de nanocompósitos do tipo intercalados.

Os parâmetros de estabilidade térmica correspondentes dependem de uma série de fatores, como o método de preparação do polímero, atmosfera usada durante a degradação e tamanho da amostra. Para efeito de comparação, os valores típicos para o PMMA em atmosfera de ar são $T_{0,1}$ entre 205-225°C e $T_{0,5}$ entre 299-303°C. Sob atmosfera de N_2 , $T_{0,1}$ varia entre 276-282°C e $T_{0,5}$ no intervalo de 368-374°C.^{25,23}

Tabela I.1 - Parâmetros de estabilidade térmica de nanocompósitos PMMA-MMT reportados na literatura.

Argila	% de Argila*	Atm.	T _{0,1} (°C)	T _{0,5} (°C)	Massa de resíduo > 600°C (%)	d ₍₀₀₁₎ (Å)	Ref.
MMT-Na	5	ar	205	310	10		20
MMT-Na	10	ar	250	255	4	30	20
MMT-Na	15	ar	280	370	7	26	20
Cloisite 93A	5	N ₂	303	397	4	29	23
MMT-C18DMB	10		360	410	7		24
Cloisite30B	5	N ₂	379	408	4	39	25
Cloisite20A	5	N ₂	378	412	3	33	25
Cloisite-Na	1	N ₂	250	330	< 5		26
Cloisite-15A	1	N ₂	265	352	< 5	37	26
Cloisite-25A	1	N ₂	280	360	< 5		26
Cloisite-30B	1	N ₂	260	350	< 5		26
Cloisite-30B-azida	1	N ₂	296	360	3		27
Cloisite-30B-azida	3	N ₂	314	359	7		27
Cloisite-30B-azida	5	N ₂	320	360	12	27	27
MMT-SC8	1		283	≈ 355			28
MMT-SC8	3		300	≈ 355		13	28
MMT-SC8	5		308	≈ 355		14	28
Fe-MMT-CTAB	1	N ₂	262	389	2		29
Fe-MMT-CTAB	5	N ₂	267	386	6		29
Fe-MMT-CTAB	8	N ₂	260	390	10	39	29
MMT-CTAB	1	N ₂	275	382	2		29
MMT-CTAB	5	N ₂	283	379	4		29
MMT-CTAB	8	N ₂	280	384	8	34	29

* % de MMT + tensoativo. Atm = atmosfera. T_{0,1} = Temperatura na qual o nanocompósito perde 10 % em massa. T_{0,5} = Temperatura na qual o nanocompósito perde 50 % em massa. SC8 = N,N-dietil-N-octil-N-etilmercaptana amônio. C18DMB = sulfonato de octadecil-N-dimethyl-propano .CTAB = Brometo de cetiltrimetil amônio.

I.7 Nanocompósitos PMMA-HDL

Uma das primeiras referências de nanocompósitos PMMA-HDL foi reportada por Li *et. al.*, que prepararam o nanocompósito PMMA-Mg₂Al(OH)₆-Glicina e verificaram que enquanto o PMMA apresentou máxima taxa de decomposição em 337°C a do nanocompósito

ocorreu em 367°C³⁰. Desde então uma série de nanocompósitos PMMA-HDL foram reportados. A Tabela I.2 agrupa as principais informações encontradas nesses estudos.

A maior parte dos estudos que buscam compreender o mecanismo através do qual os HDL estabilizam os polímeros concluem que há um efeito de barreira de difusão que dificulta a saída dos monômeros³¹. Outra hipótese levantada é de que elementos da lamela poderiam atuar como armadilha de radicais, interrompendo os processos de polimerização ou despolimerização. Wang e colaboradores verificaram que a taxa de conversão de MMA em PMMA *in situ* na presença de HDL Mg₂Al-aminobenzoato é inversamente proporcional ao conteúdo de HDL; os autores argumentam que os sítios ácidos de Lewis presentes na lamela poderiam interromper a polimerização, entretanto, este fato não é comprovado, pois os autores não mostram redução de nenhuma das espécies lamelares³¹.

Por outro lado, a presença da argila torna as cadeias PMMA mais rígidas, fato observado pelo aumento na temperatura de transição vítrea, 110°C para o PMMA e 130°C para o PMMA- Mg₂Al-aminobenzoato (6 % de HDL em massa). Em polímeros que se degradam por despolimerização radicalar como o PMMA, a restrição de movimento das cadeias poderia levar à recombinação de radicais estáveis³².

Os hidróxidos de metais também são largamente empregados como termo-estabilizantes de polímeros. Assim como os HDL, eles se decompõem através de um processo endotérmico que libera vapor de água. Tanto a absorção de calor quanto o vapor podem retardar a degradação do polímero³³.

Tabela I.2 - Parâmetros de estabilidade térmica de nanocompósitos PMMA-HDL reportados na literatura.

HDL	% de HDL *	Atm.	T _{0,1} (°C)	T _{0,5} (°C)	Massa de resíduo > 600 °C (%)	d(003) (Å)	Ref.
Mg ₂ Al(OH) ₆ -DDS	30	ar	250	340	10		34
Mg ₂ Al-CO ₃	3	N ₂	288	376	4	7,6	35
yMg ₂ Al-CO ₃	10	N ₂	290	378	7		35
Mg ₂ Al-NO ₃	3	N ₂	287	358	3	8,8	35
Mg ₂ Al-NO ₃	10	N ₂	289	341	6		35
Mg ₂ Al-C16	3	N ₂	291	389	3	38,4	35
Mg ₂ Al-C16	10	N ₂	295	394	8		35
Cu ₂ Al-C10	6	ar		368	<10		36
Zn ₂ Al-C10	6	ar		384	<10		36
Ca ₂ Al-C10	6	ar		377	<10		36
Co ₂ Al-C10	6	ar		384	<10		36
Mg ₂ Al-C10	6	ar		387	<10		36
Ni ₂ Al-C10	6	ar		379	<10		36
Mg ₂ Al-SDSB	5	N ₂	291	389	5	30.5	23
Mg ₂ Al(OH) ₆ -Gly	10	N ₂	299	350	9		30
Ca ₃ Al-C10	5	N ₂	313	382	3		37
Ca ₃ Fe-C10	5	N ₂	322	392	4		37
Zn ₂ Al-C18	10	ar	281	382	4		38
Mg ₂ Al-C18	10	ar	298	373	3		38
Mg ₂ Al-AB	6	N ₂	280		5	29	31
Mg ₂ Al-SEHS	10	N ₂	289	377	4	23.4	39
Mg ₂ Al-HDEHP	10	N ₂	286	358	6		39
Mg ₂ Al—SDSB	10	N ₂	298	393	9	32.1	39

* % de HDL + tensoativo. Atm = atmosfera. T_{0,1} = Temperatura na qual o nanocompósito perde 10 % em massa. T_{0,5} = Temperatura na qual o nanocompósito perde 50 % em massa. SDSB = dodecil benzeno sulfonato de sódio. DDS = dodecil sulfato de sódio. C10 = ácido decanóico. C16 = ácido palmítico. C18 = ácido oléico. AB = aminobenzoato. Gly = glicina. SEHS = 2-etilhexil sulfato. HDEHP = bis(2-etilhexyl) fosfato.

Os ânions confinados no espaço interlamelar podem influenciar tanto as temperaturas de decomposição quanto o calor envolvido nas reações de combustão do PMMA. Na maior parte dos casos isso ocorre porque os ânions possuem papel importante na dispersão da fase inorgânica. Geralmente, o ganho nas propriedades térmicas é maior quanto melhor for a dispersão da argila ³⁹.

Recentemente, o efeito da composição química das lamelas começou a ser investigado. Até o momento sabe-se apenas que tanto os cátions divalentes quanto trivalentes influenciam na estabilidade térmica do polímero, na seguinte ordem $Mg_2Al > Co_2Al > Zn_2Al > Ni_2Al > Ca_2Al > Cu_2Al$; quando o cátion M^{3+} é trocado se obtém: $Ca_3Fe > Ca_3Al$. Entretanto, os papéis desempenhados pelos diferentes cátions ainda estão em discussão. O principal argumento é que a subtração de elétrons dos radicais pelos cátions seria capaz de parar a despolimerização, entretanto não há evidências conclusivas de que isso ocorra ^{36, 37}.

I.8 Motivações e Objetivos

Conforme relatado até aqui existe um série de estudos que demonstram a estabilização térmica de polímeros, especialmente do PMMA, através da adição de argilas. Apesar dos vários mecanismos que são propostos para explicar o aumento da estabilidade térmica, pouco se sabe sobre a extensão em que cada um deles ocorre. Além disto, falta compreender como esses mecanismos podem se combinar resultando no retardo da degradação do polímero.

A proposição dos mecanismos de estabilização térmica atualmente aceitos foi realizada com base no estudo da fase orgânica, ou seja, do polímero. Isso significa que tais hipóteses foram levantadas apenas com base nos produtos de despolimerização.

Até então, quase nenhuma atenção foi dispensada às reações químicas e mudanças estruturais que ocorrem na fase inorgânica. Isso quer dizer que pouco se conhece, ou poucas evidências foram fornecidas, sobre a interação argila/polímero. Os estudos que advogam mecanismos catalíticos, de *radical trapping* ou mesmo de estabilização de radicais, o fazem a partir de um raciocínio intuitivo, ou baseados no comportamento do polímero e de seus produtos de degradação.

A compreensão de como as argilas aumentam a estabilidade térmica dos polímeros pode resultar no planejamento e obtenção de nanocompósitos ainda mais estáveis. Na verdade, não sabe se há um limite para a temperatura de decomposição de um polímero. O entendimento dos mecanismos de estabilização permitiriam ainda a elaboração de fases

inorgânicas especificamente otimizadas ao tipo de polímero, atmosfera de exposição e temperatura de operação.

Diante do exposto, essa tese tem como objetivo estudar tais mecanismos de estabilização térmica, dispensando especial atenção ao comportamento da fase argila.

Buscou-se descrever as transformações físico-químicas em torno da fase argila quando esta é submetida a tratamento térmico. Tais transformações também foram acompanhadas quando as argilas estavam dispersas na fase polimérica. Mais especificamente, nosso objetivo consiste na descrição de como o ambiente químico das argilas evolui em função da temperatura. Para isso, foram acompanhadas tanto a estrutura de médio alcance quanto a ordem local nessas argilas.

O principal desafio enfrentado neste trabalho consistiu em relacionar as diversas reações químicas observadas em torno dos metais de transição com a estabilidade térmica do PMMA.

II Capítulo II . Parte Experimental

Résumé du Chapitre II

Ce second chapitre décrit les procédés expérimentaux qui nous ont permis d'obtenir les nanocomposites polymères-argile et de les caractériser.

Préparation des Nanocomposites PMMA-co-PTMSM-Montmorillonite Cloiste

La préparation des nanocomposites suit deux étapes. A partir de la polymérisation radicalaire du MMA avec le triméthoxysilyle propylméthacrylate (TMSM) en solution de tétrahydrofurane (THF), initié par le peroxyde de benzoyle (BPO), nous obtenons un copolymère PMMA-co-PTMSM (polyméthyl méthacrylate combiné avec du poly triméthoxysilyle propylméthacrylate).

Les argiles montmorillonites naturelles, Cloiste Na et Cloiste 15A sont dispersées, dans le polymère en suspension de THF, par ultrason et agitation mécanique. Cette dispersion est séchée, il en résulte des films non-supportés.

Préparation des Nanocomposites PMMA-Montmorillonite Naturelles

Pour obtenir des nanocomposites PMMA-Montmorillonites Naturelles nous avons purifié des argiles naturelles de type Arizona (Ari), Wyoming (Wyo) et Nontronite (Non), puis procédé à leur organophilisation, afin de rendre compatible les lamelles avec les PMMA, ce qui permet la dispersion des argiles dans la matrice polymérique. Nous avons pour finir procédé à la polymérisation radicalaire du MMA dans une dispersion de la phase argile en THF.

Préparation des Nanocomposites PMMA-HDL doubles lamellaires

L'obtention des nanocomposites PMMA-HDL se fait suivant deux étapes majeures de synthèse des phases inorganiques, suivie par une organophilisation, permettant ainsi la dispersion des HDL dans une suspension de PMMA.

Technique des caractérisations

Afin de décrire finement les propriétés des matériaux obtenus, plusieurs techniques de mesures ont été combinées et comparées pour les caractériser. Nous avons ainsi utilisé la spectrométrie par émission atomique afin de définir la composition cationique des échantillons, la diffraction X, la thermogravimétrie, la calorimétrie à balayage différentiel, la spectrométrie infrarouge en mode de réflexion totale, l'imagerie binoculaire, l'absorption des rayons X en mode Quick-EXAFS, et finalement la diffusion de rayons-X (SAXS et WAXS).

L'utilisation du rayonnement synchrotron et plus particulièrement de la ligne de lumière SAMBA dédiée à la spectrométrie d'absorption des rayons X, 'Extended X-Ray Absorption Fine Structure -EXAFS' nous a permis d'étudier aux seuils du Cu (8979 eV), Zn (9656 eV) et Fe (7112 eV), permettant d'effectuer des mesures avec une excellente résolution temporelle.

Grâce à la configuration de la ligne de lumière SAMBA, nous avons pu acquérir des données en suivant la décomposition *in situ* des argiles et des nanocomposites en faisant varier la température des échantillons de la température ambiante à 450°C. Les mesures ont été réalisées sous atmosphère d'air et He.

Le traitement des données d'absorption X effectué via l'utilisation des logiciels inclus dans le programme IFEFFIT (J. Synchrotron Rad. (2005). 12, 537-541), se sont faits en trois étapes:

- Caractérisation de l'environnement chimique des argiles à température ambiante.
- Identification des espèces formées et caractérisation des changements de l'environnement chimique des argiles en fonction de la température.
- Quantification des espèces formées en fonction de la température.

Afin d'extraire ces données, nous avons affiné les spectres expérimentaux, permettant de mettre en évidence la distribution radiale des atomes autour des atomes sondés. On a pu ainsi extraire des informations telles que le nombre des voisins (N), les longueurs de liaison (r) et le désordre structurel (σ).

La proportion de la phase présente dans un milieu donné a été déterminée à partir de combinaisons linéaires. Un échantillon B composé d'un mélange A+C peut-être ainsi décrit par une combinaison linéaire des spectres A et C. La présence des points isosbestiques dans l'évolution des spectres est la signature d'une transformation biphasique.

Des diagrammes de diffusion des rayons X ont également été collectés dans les stations expérimentales SAXS1 du 'Laboratório Nacional de Luz Síncrotron' (LNLS), SWING au Synchrotron SOLEIL, et avec l'instrument *Nanostar* du *Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da Universidade de São Paulo*. A partir de la position et de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics de diffraction ou de diffusion des rayons X, nous avons pu extraire plusieurs informations d'importance.

Ainsi, la position des pics de diffraction est fonction de la distance entre les plans atomiques. La largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics de diffraction est une convolution d'une série de contributions, telles que la largeur spectrale de radiation, l'erreur instrumentales, la taille du cristallite, les micro-tensions et déformations du cristallite ou encore la

température de la mesure. Ce travail nous a permis par ailleurs, en nous appuyant sur les modèles de diffraction (ou diffusion) de suivre les variations de la distance basale des phases lamellaires, les tailles des cristallites et les micro-tensions ou déformations in situ des cristallites dans la direction des plans de base.

II.1 Introdução ao Capítulo II

Neste capítulo serão descritos os procedimentos experimentais para a obtenção dos nanocompósitos polímero-argila, assim como serão apresentadas as técnicas empregadas na caracterização destes materiais.

II.2 Preparação dos Nanocompósitos

II.2.1 Obtenção dos nanocompósitos PMMA-co-PTMSM/Argilas Cloisite

O copolímero PMMA-co-PTMSM foi obtido a partir da polimerização radicalar randômica do MMA, com o trimetoxisililpropilmetacrilato (TMSM) em tetrahydrofurano (THF), iniciada por peróxido de benzoíla (BPO). Inicialmente o THF foi seco com sulfato de sódio (Na_2SO_4) e filtrado. Em seguida foram adicionados em um balão 0,37 mol de MMA, 0,037 mol de TMSM, 0,0002 mol de BPO e 240 mL de THF. Os reagentes foram mantidos sob refluxo a 70°C durante 15 h.

Para a obtenção dos nanocompósitos utilizou-se o método de intercalação em solução. Inicialmente as argilas Cloisite 15A e Cloisite Na foram dispersas em THF sob agitação com barra magnética durante 2 minutos e em seguida a mistura foi mantida em repouso por uma hora. Após o repouso, a mistura foi novamente agitada com ultrassom na frequência 10 kHz durante 10 min. Então a solução polimérica foi adicionada à dispersão de argila, essa mistura foi agitada mecanicamente por 5 minutos e, em seguida, mantida em repouso por 24 h. Essa mistura foi então submetida à agitação com ultrassom na frequência de 40 kHz por 10 min. Após 36 h de repouso foram obtidos filmes não-suportados por evaporação do solvente sobre substratos de politetrafluoretileno. Os filmes foram submetidos à secagem a temperatura e pressão ambiente por 6 h, seguida por secagem em estufa a 100°C por 24 h. Foram preparados nanocompósitos contendo 1%, 3% e 10% em massa de argila/massa de PMMA.

II.2.2 Obtenção dos nanocompósitos PMMA-MMT naturais

II.2.2.1 Purificação das argilas naturais

As argilas naturais denominadas Arizona (Ari), Wyoming (Wyo) e Nontronita (Non) foram gentilmente cedidas pela Dr. Emmanuelle Montarges-Pelletier do Laboratório de Environnement et Minéralurgie, Vandoeuvre-lès-Nancy, França.

O primeiro passo consistiu em purificar a fase argila do solo. Para tanto, 20 g do sedimento foram dispersos 500 mL de água deionizada, em seguida adicionaram-se 10 g de NaCl. Essa mistura foi mantida sob agitação durante 24 horas, sendo então centrifugada a 10.000 rpm por 20 min. A parte inferior do precipitado foi descartada (visivelmente composta por areia) enquanto a fase superior foi recuperada; o procedimento de purificação acima descrito foi repetido mais duas vezes. O precipitado foi então lavado pela redispersão em água deionizada seguida de centrifugação; tal procedimento foi repetido até intumescimento da fase argila, que foi finalmente recuperada.

II.2.2.2 Organofilização das argilas naturais

A organofilização das argilas naturais teve por objetivo compatibilizar as lamelas com o PMMA, o que permite a dispersão das argilas na matriz polimérica. Os íons Na^+ foram trocados pelo cloreto de dimetiloctadecilamônio (C18): 1,05g de C18 foi dissolvido em 100 mL de água deionizada, em seguida 1,5 g da fase argila foi dispersa nessa solução e essa mistura foi mantida sob agitação durante 24 horas. Então a argila foi recuperada por centrifugação (10.000 rpm), o precipitado foi lavado com água deionizada e novamente centrifugado. Esse procedimento de lavagem foi repetido mais duas vezes. Finalmente, a fase argila organofilizada foi seca a 60°C durante 24 h.

II.2.2.3 Obtenção dos nanocompósitos

Os nanocompósitos foram preparados pela polimerização radicalar do MMA em uma dispersão da fase argila em THF. Em um balão a argila foi dispersa em 4,03 mL de THF e mantida 3 horas sob ultrassom 10 kHz; em seguida 0,019 mol de MMA foi adicionado e a dispersão foi mantida sob agitação magnética por 24h. Em seguida adicionaram-se 2×10^{-5} mol de BPO e a mistura foi então mantida sob agitação magnética a 70°C durante 15 h. A suspensão resultante foi vertida sobre um substrato de politetrafluoretileno e seca a temperatura ambiente por 24 h, seguida de secagem a 100°C durante 1 hora. Foram preparados nanocompósitos contendo 0,3%, 1%, 3% e 6% em massa de argila organofílica.

II.2.3 Obtenção dos nanocompósitos PMMA-HDL

A primeira etapa na obtenção dos nanocompósitos PMMA-HDL consistiu na síntese das fases inorgânicas; em seguida os HDL foram organofilizados e então dispersos em uma solução de PMMA.

II.2.3.4 Síntese dos HDL

Os HDL foram obtidos pelo método de coprecipitação. Para tanto foram preparadas uma solução aquosa contendo $M^{II}Cl_2$ e $M^{III}Cl_3$ e uma solução de $NaOH_{(aq)}$ 2 M livre de carbonatos. As soluções foram então misturadas simultaneamente, em um vaso reacional contendo 50 mL de água sob agitação magnética e fluxo de N_2 , por um sistema de dispensa automático mantendo-se o pH constante em 9. O pH 9 foi usado na síntese de todos os HDL, e foi escolhido por ser adequado para precipitar tanto os cátions M^{3+} quanto os cátions M^{2+} empregados nesse estudo⁴⁰.

O fluxo dos reagentes foi de aproximadamente $0,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de sal e $0,3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de base. Após a coprecipitação a suspensão foi envelhecida por 14 h sob agitação magnética e fluxo de N_2 .

O sistema reacional empregado na síntese foi montado originalmente no laboratório de Materiais Inorgânicos, na Université Blaise Pascal, Aubière, França, sob orientação do Dr. F. Leroux, está ilustrado na Figura II.1. A suspensão foi então centrifugada a 4000 rpm durante 5 min, o precipitado foi lavado com água deionizada e novamente centrifugado; tal procedimento de lavagem foi repetido quatro vezes. Os HDL obtidos são apresentados na Tabela II.1.

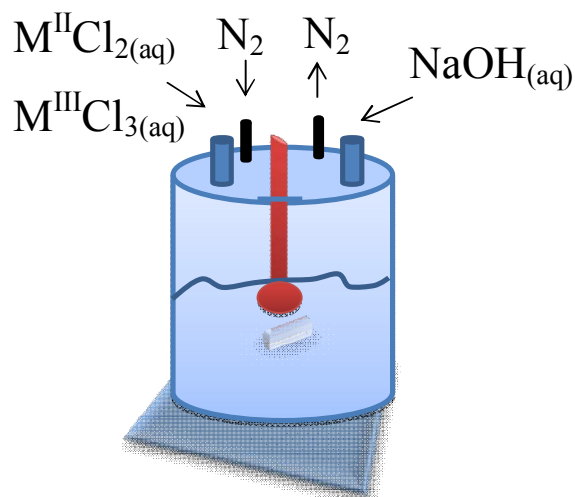


Figura II.1 *Setup* reacional para síntese de HDL.

Tabela II.1 Composição química nominal dos HDL obtidos pelo método de coprecipitação.

Composição química	CTA teórica (mEq/100 g)
$(\text{Zn}_{2,00})(\text{Al}_{1,00})(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	301
$(\text{Zn}_{1,75}\text{Cu}_{0,25})(\text{Al}_{1,00})(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	302
$(\text{Zn}_{1,00}\text{Cu}_{1,00})(\text{Al}_{1,00})(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	303
$(\text{Zn}_{2,00})(\text{Al}_{0,75}\text{Fe}_{0,25})(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	295
$(\text{Zn}_{2,00})(\text{Al}_{0,10}\text{Fe}_{0,90})(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	280
$(\text{Zn}_{1,00}\text{Cu}_{1,00})(\text{Al}_{0,50}\text{Fe}_{0,50})(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	291
$(\text{Zn}_{1,75}\text{Cu}_{0,25})(\text{Al}_{0,10}\text{Fe}_{0,90})(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	281

CTA: capacidade de troca ânionica.

II.2.3.5 Organofilização dos HDL

A troca do ânion Cl^- teve por objetivo compatibilizar a fase HDL com o PMMA, favorecendo a mistura entre as fases orgânica e inorgânica. 20 g da pasta resultante do processo de centrifugação foi redispersa em 100 mL de água deionizada e em seguida adicionou-se dodecilsulfato de sódio equivalente ao dobro da capacidade de troca aniônica do HDL (*vide* Tabela II.1). A dispersão foi mantida sob agitação magnética sob fluxo de N_2 durante 24 h. A fase HDL foi então lavada com água deionizada e centrifugada quatro vezes

para remover o excesso de emulsificante. O precipitado resultante foi então seco a 70°C durante 48 horas.

II.2.3.6 Obtenção dos nanocompósitos PMMA-HDL

Paralelamente o PMMA foi preparado pela polimerização de 0,75 mol de MMA em 160 mL de THF inicializada pela adição de 205 mg de BPO. Os reagentes foram mantidos sob agitação e refluxo a 70°C por 15 h. Em paralelo, 800 mg de HDL-DDS foram dispersos em 15 mL de THF sob agitação magnética por 2 h, e a dispersão foi submetida a banho de ultrassom 20 kHz durante 2 h. A dispersão de HDL foi então misturada à 20 mL da solução polimérica, sendo então mantida sob agitação magnética e refluxo a temperatura de 70°C durante 24 h. A mistura foi depositada sobre substrato de politetrafluoretileno e seca a temperatura ambiente por 24 h, seguida de secagem a 70°C durante 24 h. Esse procedimento resultou em nanocompósitos contendo 17% de fase HDL-DDS em massa dispersa no PMMA.

II.3 Caracterização

II.3.4 Composição catiônica dos HDL

A composição catiônica foi obtida por espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente. A mineralização das amostras foi realizada por fusão e dissolução em HCl. As análises foram realizadas pelo Serviço Central de Análises Químicas do CNRS, Solaize, França.

II.3.5 Difração de raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos com as amostras na forma de pó, em temperatura ambiente, empregando-se a linha espectral Cu-K α (1,5418 Å). As medidas foram realizadas nos equipamentos Siemens D-5000 e Bruker 2D Phaser.

II.3.6 Termogravimetria

As curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas sob atmosfera dinâmica, 100 mL.min⁻¹, de ar sintético ou N₂, em um SDT Q600 TA Instruments. As medidas foram realizadas em cadinhos de alumina.

II.3.7 Calorimetria diferencial de varredura

Os fluxos de calor foram obtidos por calorimetria de varredura diferencial (DSC), DSC 2910 TA Instruments. As medidas foram realizadas em atmosfera dinâmica de N₂ com cadinho de alumínio aberto.

II.3.8 Espectroscopia na região do infravermelho

As análises de espectroscopia na região do infravermelho, empregando-se um equipamento Perkin Elmer Spectrum 400, foram realizadas no modo reflectância total atenuada.

II.3.9 Fotografias

As imagens que permitiram acompanhar o aspecto visual da decomposição dos nanocompósitos foram obtidas em uma lupa binocular Bresser com aumento de 40 vezes. Os nanocompósitos foram colocados em uma célula Linkam THMS 600 e aquecidos até 450°C a taxa de 10°C.min⁻¹.

II.3.10 Absorção de raios X

Os espectros de absorção de raios X foram coletados na estação experimental SAMBA do Síncrotron SOLEIL, uma descrição detalhada do sistema ótico desta linha pode ser encontrada no trabalho publicado por Briois et. al ⁴¹. As medidas apresentadas nesse estudo foram realizadas em transmissão no modo Quick-EXAFS.

Nesta estação experimental a radiação síncrotron é provida por um ímã dipolar curvo, sendo então colimada por um espelho de curvatura cilíndrica coberto por uma camada de Pd

depositado sobre Si. Em seguida o feixe de fótons é monocromatizado por um cristal duplo de Si (111) tipo *channel cut*; este é montado sobre um suporte que oscila até 4° através de um único movimento (diferentemente dos monocromadores que se movem passo-a-passo). Tal movimento permite ao monocromador varrer o intervalo de interesse que compreendeu 7-10 KeV, indo até a frequência de 40 Hz conferindo assim medidas com elevada resolução temporal.

Os espectros de absorção de raios X foram coletados *in situ* durante a decomposição das argilas e respectivos nanocompósitos. Para tanto, as amostras foram colocadas em um forno e aquecidas da temperatura ambiente até 450°C a taxa de 5°C.min⁻¹ ou 10°C.min⁻¹ em atmosfera estática de ar, ou dinâmica de He. Após o aquecimento, as amostras foram resfriadas sem controle de temperatura; tal processo ocorreu em cerca de 40 minutos. Em seguida coletaram-se espectros do resíduo resultante do tratamento térmico, esses espectros foram coletados à 50°C. A Figura II.2 ilustra o *setup* experimental empregado nas medidas.

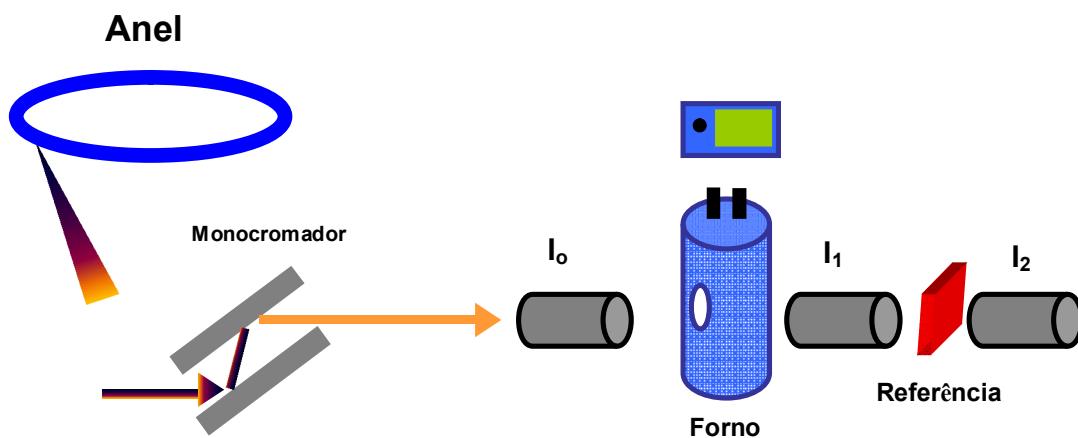


Figura II.2 - Descrição do *setup experimental* empregado nas medidas de absorção de raios X *in situ*.

As medidas de absorção foram coletadas nas bordas K do Cu (8979 eV), Zn (9656 eV) e Fe (7112 eV). As medidas nas bordas do Cu e Zn foram coletadas em único espectro de dupla borda, conforme mostrado na Figura II.3. Os dados foram coletados com passo de energia definido pelo movimento oscilatório do monocromador. A resolução em energia obtida foi da ordem de 0,25 eV na borda K do Fe e 0,3 eV nas bordas K do Cu e Zn.

A fim de reduzir o número de pontos dos espectros a serem analisados, os dados experimentais registrados na frequência em de 1Hz (ou seja, um espectro em 500 ms em ângulo ou energia crescente, e um espectro em 500 ms em ângulo ou energia decrescente)

foram interpolados em uma faixa de energia com o passo mínimo na região da borda, e passo de 2 eV na região de EXAFS.

Buscando aumentar a razão sinal/ruído, os dados correspondentes às aquisições em ângulo crescente foram somados através de médias de cada 10 espectros. Isso significa que os processos cinéticos apresentados neste trabalho apresentam resolução temporal de 10 s. Já os espectros correspondentes à temperatura ambiente, bem como aos patamares de temperatura foram adquiridos em 3 minutos.

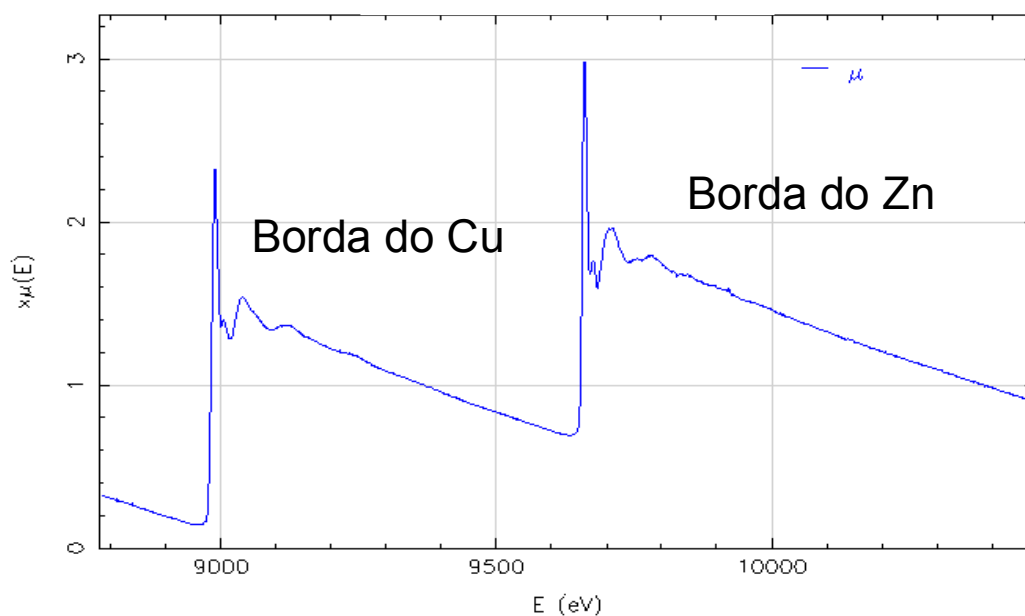


Figura II.3 Bordas K do Cu e Zn coletadas simultaneamente no mesmo espectro.

O tratamento dos dados de absorção de raios X foi realizado empregando-se o pacote de programas IFEFFIT⁴². O procedimento foi dividido em três etapas:

- i) Caracterização do ambiente químico das argilas a temperatura ambiente;
- ii) Identificação das espécies formadas e caracterização do ambiente químico das argilas em função da temperatura;
- iii) Quantificação das espécies formadas em função da temperatura.

O primeiro passo na análise e tratamento dos dados de absorção de raios X consistiu na extração das oscilações EXAFS, definidas como χ , do espectro de absorção de raios X, usando-se a relação:

$$\chi = \frac{\mu(\mathbf{E}) - \mu_a(\mathbf{E})}{\mu_a(\mathbf{E}) - \mu_0(\mathbf{E})}$$

$\mu(E)$ é o coeficiente total de absorção de raios X da amostra, ou seja, é o espectro de absorção de raios X medido; $\mu_a(E)$ representa o espectro de absorção do átomo de interesse isolado, por exemplo, se estivermos estudando a borda do Cu, esse parâmetro representa o espectro de absorção do Cu sem átomos vizinhos; $\mu_0(E)$ é o coeficiente de absorção devido aos demais elétrons presentes nos diferentes níveis eletrônicos do átomo central, conforme ilustrado na Figura II.4

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

$$k = [2m(E-E_0)/\hbar^2]^{1/2}$$

onde: m é massa do elétron, E é a energia do fóton absorvido, E_0 é a energia de ligação do elétron da respectiva borda estudada e \hbar é a constante de Planck dividida por 2π .

A equação geral para o espectro EXAFS é a seguinte:

$$\chi(k) = \sum_i S_0^2 \left(\frac{N_i}{kr^2_i} \right) e^{(-2 \sigma^2 k^2)} e^{(-2 r_i/\lambda)} f_i(k) \sin(2kri + \psi_i(k))$$

$$\psi_i = 2\delta(k) + \varphi_i$$

onde: i faz referência a esfera de coordenação que retro difunde o fotoelétron, S_0^2 é o fator de redução na amplitude devido ao átomo que absorve o fóton, N_i é o número de átomos na referida camada i , r_i é a distância média entre o átomo absorvedor e os átomos na camada i , σ é o fator de Debye-Waller, λ é o livre caminho médio do fotoelétron, $f_i(k)$ é a amplitude de retrodifusão do fotoelétron pelos átomos vizinhos, $\delta(k)$ a diferença de fase causada pelo átomo absorvedor e φ_i a diferença de fase causada pelos átomos presentes na camada i .

A transformada de Fourier (TF) da função $\chi(k)$, permite a visualização da distribuição radial dos átomos em torno do átomo absorvedor. A TF também pode ser encarada como um filtro que permite isolar a contribuição de cada esfera de coordenação para o espectro EXAFS total, uma vez que se pode realizar uma transformada inversa de Fourier de uma determinada região da TF, conforme ilustrado na Figura II.4.

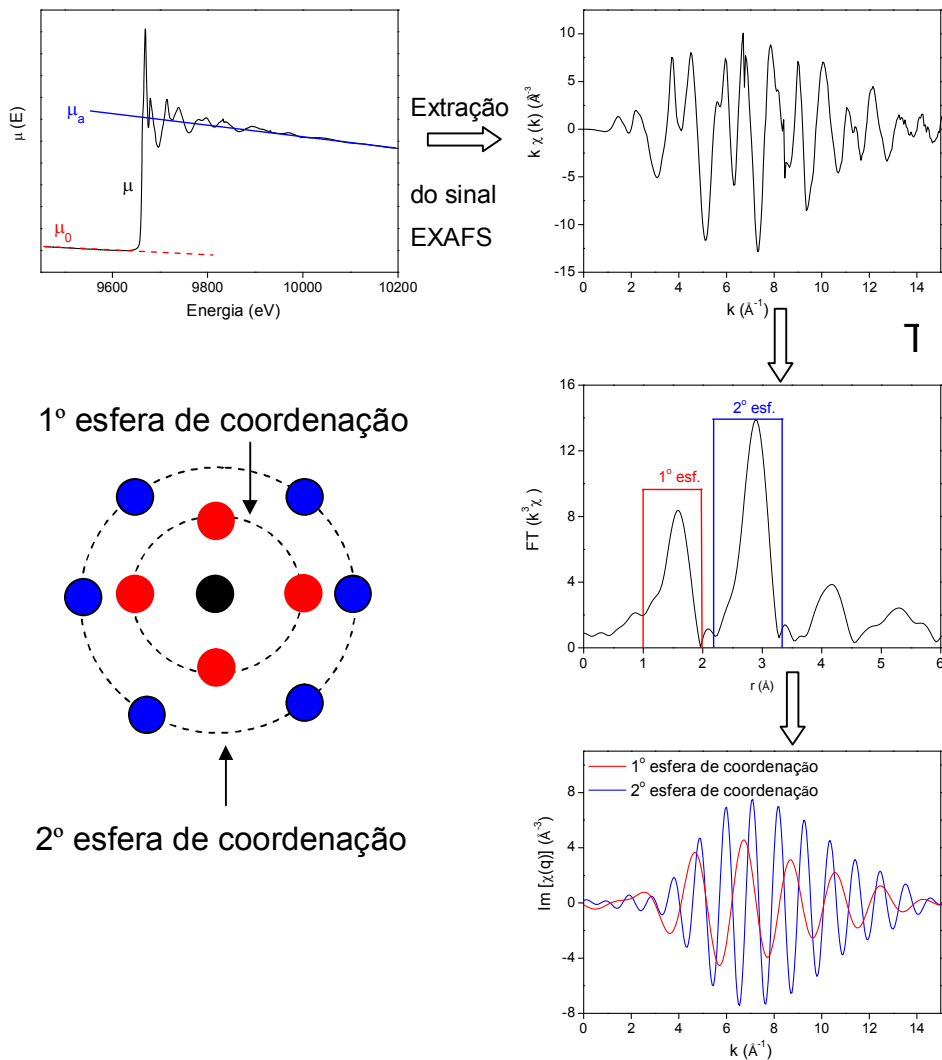


Figura II.4 - Ilustração do processo de isolamento da contribuição das primeira e segunda esferas de coordenação de um espectro EXAFS.

Os ajustes dos espectros experimentais foram realizados empregando-se compostos de referência ou espectros teóricos. Nos refinamentos estruturais o número de parâmetros

ajustáveis foi mantido menor do que número de variáveis independentes (N_{ind}), dado por: $N_{ind} = 2\Delta r\Delta k\pi^{-1}$, onde Δr é a largura do intervalo ajustado no espaço real, e Δk é a largura do intervalo ajustado no espaço recíproco. Por exemplo, um típico estudo de duas esferas de coordenação como mostrado na Figura II.4, $\Delta r \approx 2,2$ e $\Delta k \approx 8$, permite o ajuste de cerca de 11 parâmetros.

O erro experimental dos ajustes depende do parâmetro estudado, o número de vizinhos, N_i , apresenta desvio de cerca de 10%. Já o erro da distância de ligação, r_i , é de 0,02 Å.

Para obter as curvas teóricas inicialmente construíram-se estruturas do tipo brucita, empregando-se os parâmetros de rede e composição química experimentais. Então, as funções de fase e amplitude foram calculadas *ab initio* e ajustadas aos espectros experimentais, o que permitiu extrair parâmetros estruturais tais como número de átomos retro espalhadores (N), distância de ligação (r) e desordem estrutural (σ^2).

A quantificação das espécies formadas foi realizada a partir de combinações lineares, isto é, o espectro de uma dada amostra B que é composta por uma mistura de A + C, pode ser descrito como uma combinação linear do espectro de A e do espectro de C. Um grupo de espectros, limitados por um determinado conjunto de pontos isobásticos, descrevem um processo cinético de transformação bifásica. Tais espectros podem ser descritos como combinações lineares dos espectros inicial e final, conforme ilustrado na Figura II.5. A região espectral ajustada foi de -20 até 150 eV a partir do E_0 .

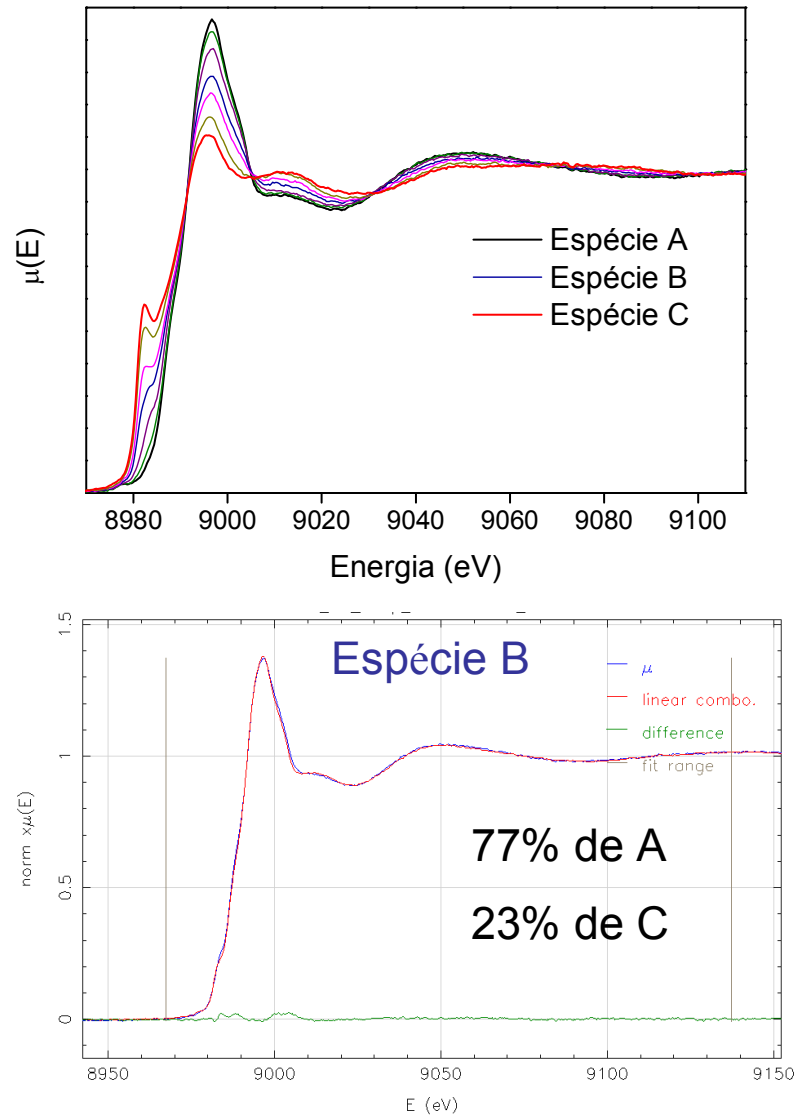


Figura II.5 - Em (a) observa-se uma transformação de A para C; todos os espectros passam pelo mesmo conjunto de pontos isobásticos. Em (b) observa-se a borda de absorção de raios X da espécie B, e o resultado da combinação linear, que descreve a espécie B como combinação linear de A+C.

II.3.11 Espalhamento de raios X a baixos e altos ângulos (SAXS e WAXS)

As curvas de espalhamento de raios X foram coletadas nas estações experimentais SAXS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), SWING do Síncrotron SOLEIL, e no equipamento Nanostar no Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

A linha SAXS1 é situada em imã dipolar curvo, o feixe de fótons é monocromatizado e focalizado horizontalmente por um cristal curvo de Si. A detecção/normalização é realizada por um sistema composto por duas câmaras de ionização e um detector tipo CCD bidimensional. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente, com $\lambda = 1,488 \text{ \AA}$, a distância amostra-detector de 1,784 m.

A radiação síncrotron na estação experimental SWING é provida por ondulador U20, sendo monocromatizada por um cristal duplo de Si e focalizada por dois espelhos curváveis de Si. A detecção foi realizada por detector tipo CCD bidimensional. Nesta linha realizaram-se tanto medidas em temperatura ambiente, quanto medidas em função da temperatura, o que permitiu acompanhar *in situ* a evolução da estrutura de médio alcance durante a decomposição das argilas e respectivos nanocompósitos. Empregou-se $\lambda = 0,8266 \text{ \AA}$ e a distância amostra detector foi trocada em função do tipo de experimento, permitindo avaliar as regiões de SAXS e WAXS. As medidas em função da temperatura foram realizadas em um porta-amostras LINKAM modelo THMS 600, que permitiu aquecer as amostras até 450°C a taxa de 10°C/min. A Figura II.6 ilustra o setup experimental empregado nas medidas de espalhamento de raios X a baixos ângulos.

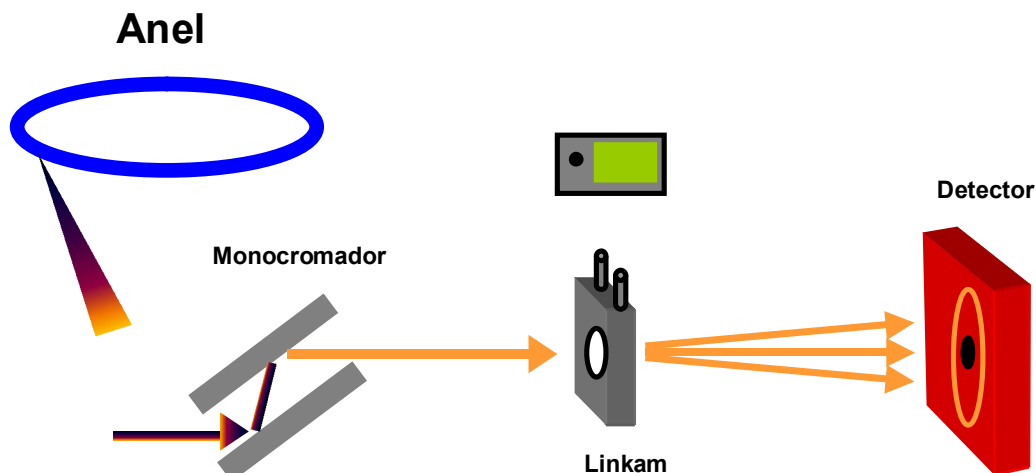


Figura II.6 - *Setup* experimental empregado na medidas de espalhamento de raios-X a baixos ângulos.

A partir da posição e largura dos picos de difração ou espalhamento de raios X várias informações estruturais puderam ser obtidas. A posição do pico de difração é função da distância entre os planos atômicos que difratam ou espalham coerentemente os fótons. Já a largura de um pico de difração/espalhamento é uma convolução de uma série de contribuições tais como largura espectral da radiação empregada, erro instrumental, tamanho de cristalito, micro-tensões ou deformações do cristalito, temperatura da medida, dentre outras.

Nesse trabalho além da indexação dos produtos cristalinos obtidos, os padrões de difração/espalhamento nos permitiram acompanhar o comportamento da distância basal das fases lamelares, os tamanhos de cristalito, bem como as micro-tensões e deformações dos cristalitos na direção dos planos basais.

A distância basal das argilas foi calculada empregando-se a relação $d_{00l} = 2\pi/q_c$, onde d é distância basal e q_c é máximo de ressonância do vetor de onda. Ou seja, q_c é o máximo do pico que corresponde a difração/espalhamento do plano basal (00l)

O tamanho de cristalito na direção c foi obtido empregando-se a equação de Scherrer:

$$D = 0,89 \lambda / \beta \text{ Cos } \theta_c,$$

onde D é o tamanho de cristalito (Å), λ é o comprimento de onda (Å), β (adimensional) a largura do pico a meia altura e θ_c é o centro do pico. O erro das medidas foi estimado em $\pm 20\%$ com base no tamanho de cristalito do beenato de prata.

O número de lamelas nos cristalitos foi determinado pela relação:

$$N = (D / d_{00l}) + 1$$

onde N é o número de lamelas empilhadas, D é o tamanho de cristalito (Å) e d_{00l} é a distância basal (Å).

A evolução do tamanho de cristalito e da micro-tensão experimentada pelo mesmo, foi acompanhada empregando-se os picos (003) e (006) do padrão de espalhamento da fase HDL. O pico (003) fornece a distância basal, enquanto que o pico (006) é o segundo harmônico. Para tanto se empregou a seguinte relação:

$$\frac{\beta^2 \cos^2 \theta_c}{\lambda^2} = \left(\frac{1}{D}\right)^2 + 16\epsilon^2 \operatorname{sen}^2\left(\frac{\theta_c}{\lambda}\right)$$

onde D é o tamanho de cristalito, λ é o comprimento de onda, β é a largura do pico a meia altura, ϵ é o microtensão/microdeformação expressa como a diferença nas dimensões do cristalito ($\Delta d/d$) e θ_c é o centro do pico.

Quando os parâmetros largura e posição dos picos (003) e (006) são dispostos no mesmo gráfico, conforme apresentado na Figura II.7, o coeficiente angular da reta fornece a micro-tensão e o coeficiente linear resulta no tamanho de cristalito.

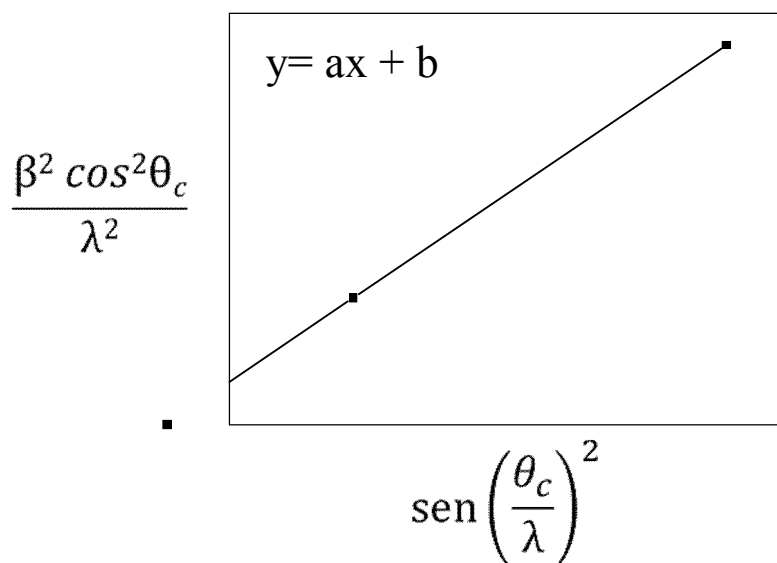


Figura II.7 - Estimativa do tamanho e deformação de cristalito.

III Capítulo III. Termo-decomposição de Nanocompósitos PMMA-co-PTMSM/MMT

Résumé du Chapitre III

Les échantillons et les techniques d'analyse décrites dans la partie expérimentale (Chapitre II) nous permettent de déterminer la structure et la stabilité thermique des nanocomposites préparés. Dans cette troisième partie nous nous concentrons sur des hybrides organique-inorganiques multifonctionnels, en particulier les premiers nanocomposites PMMA-co-PTMSM-argile Cloisite préparés au cours de ce doctorat.

Nous avons tout d'abord préparé un copolymère PMMA-co-PTMSM, lequel a été caractérisé par la spectroscopie infrarouge et RMN de ^{13}C et ^{29}Si . Ces techniques ont montré que le polymère résultant forme une chaîne similaire au PMMA, contenant des groupes silil en chaîne latérale. Ce copolymère apparaît versatile. En effet, les chaînes latérales vont permettre de faire des liaisons covalentes entre le polymère et des espèces fonctionnelles comme des argiles, des nanoparticules, des molécules biologiques.

Dans un deuxième temps, nous avons préparé des nanocomposites en dispersant des argiles montmorillonites naturelles, Cloisite 15A et Cloisite Na, afin d'augmenter la stabilité thermique du copolymère. Dans la Cloisite 15 A, le cation Na^+ a été remplacé par un tensioactif, qui facilite la dispersion de l'argile dans le polymère. Dans certains cas, la présence du tensioactif est *sine qua non* de la dispersion des feuillets à l'échelle nanométrique.

La diffusion aux petits angles, SAXS, a montré que les nanocomposites obtenus avec les deux argiles, présentent une structure de type intercalé. La distance inter lamellaire de l'argile naturelle Cloisite Na passe de 12 à 40 Å. Dans le cas du nanocomposite obtenu avec l'argile Cloisite 15A, la distance entre les couches augmente de 31 à 40-45 Å. Ce résultat montre que le copolymère définit la distance basale du nanocomposite. Ainsi, dans l'argile de départ, les distances interlamellaires sont différentes, et les distances entre les couches dans les nanocomposites sont quasiment identiques. Ceci montre que le polymère, les tensioactifs ou le Na^+ ne sont pas empilés.

Les analyses thermiques ont montré que l'effet de l'addition d'argile sur la stabilité thermique est plus prononcé sous atmosphère d'air que sous atmosphère d'azote. Ceci nous indique que les argiles jouent un rôle important en tant que barrière de diffusion. On souligne aussi que, la stabilité thermique, dans les deux atmosphères, augmente en fonction de la quantité d'argile employée.

La visualisation des échantillons pendant la décomposition, par des photographies au microscope (x 40), indique que sous atmosphère d'air, il y a formation de charbon. Ceci n'apparaît que dans les nanocomposites. Ces espèces carbonées peuvent protéger le polymère contre la décomposition en jouant le rôle de barrière de diffusion et d'isolant thermique. On souligne aussi que pour que ces espèces carbonées se forment, il est nécessaire d'avoir une combinaison d'oxygène et de la phase argile.

La comparaison des deux argiles laisse apparaître que, l'argile sodique rend les nanocomposites légèrement plus stables que l'argile avec des tensioactifs et met en évidence la bonne dispersion d'une argile sodique dans un polymère vinylique, faite rarement mentionné dans la littérature.

III.1 Introdução ao Capítulo III

Este capítulo descreve a estrutura e a estabilidade térmica dos primeiros nanocompósitos preparados ao longo da pesquisa de doutoramento. O conceito explorado nessa fase do trabalho foi a multifuncionalidade dos híbridos orgânico-inorgânicos, mais especificamente dos nanocompósitos polímero argila. Nesta etapa buscou-se desenvolver um copolímero e obter nanocompósitos empregando-se argilas do tipo montmorilonita.

III.2 Estabelecimento do Problema

Os híbridos orgânico-inorgânicos podem ser classificados como sendo de tipo I, onde a interação entre as fases orgânica e inorgânica é de natureza não-covalente, ou de tipo II, nos quais esta interação é de natureza covalente. Os nanocompósitos polímero-argila normalmente são híbridos do tipo I, porém os nanocompósitos descritos nesse capítulo são híbridos multifuncionais, que podem ser adaptados ao tipo II, com elevada estabilidade térmica.

Inicialmente desenvolveu-se o copolímero polimetilmetacrilato-copolímero polítrimetoxisililpropilmetilmetacrilato (PMMA-co-PTMSM), que une propriedades do PMMA, como resistência mecânica e transparência, à versatilidade de grupos silil hidrolizáveis na cadeia lateral. Tais grupos podem permitir a ligação covalente do polímero à nanopartículas, cromóforos ou moléculas com atividade biológica. A estrutura desse copolímero foi investigada empregando-se FTIR e RMN de ^{13}C e ^{29}Si .

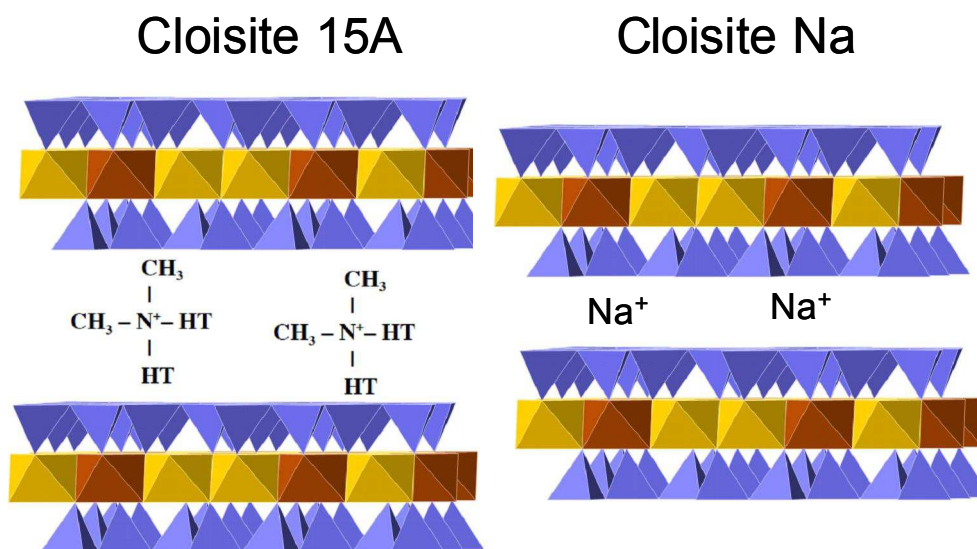
Em seguida, visando aumentar a estabilidade térmica do referido copolímero preparam-se nanocompósitos pela dispersão de argilas comerciais Cloisite 15A e Cloisite Na. Ambas são argilas do tipo montmorilonita naturais, fornecidas pela Southern Clay Products, USA. Entretanto, na Cloisite 15A o cátion Na^+ foi previamente substituído por um sal quarternário de amônio misto, o que confere à argila caráter organofílico. As estruturas dessas argilas são ilustradas na Figura III.1. O tensoativo possui pelo menos duas funções: i) diminuir a energia de superfície das lamelas de argila e ii) aumentar a distância basal.

Segundo alguns autores, essas são características essenciais para se obter nanocompósitos ⁵. O tensoativo também pode causar mudanças na estabilidade térmica do polímero, em consequência da morfologia do nanocompósito ou devido a reações químicas entre o polímero e o tensoativo. Tais reações podem aumentar ou diminuir a estabilidade térmica do polímero. Em alguns casos o tensoativo degrada-se antes do polímero, e isso

diminui a estabilidade térmica do nanocompósito ⁴³. Sendo assim, a escolha dessas argilas permitiu avaliar a influência do tensoativo na estabilidade térmica dos nanocompósitos.

Além da influência do tensoativo, o efeito da quantidade de argila empregada no nanocompósito também foi avaliado, uma vez que na literatura esta é uma questão controversa. Akat *et al.* prepararam nanocompósitos PMMA-montmorilonita empregando 1, 3 e 5%, massa de argila/massa de polímero, e verificaram que a temperatura que corresponde a perda de 10% de massa aumenta em função da quantidade de argila no nanocompósito, enquanto a temperatura da perda de 50 % da massa, não variou em função da quantidade de argila empregada ²⁸. Resultado similar foi obtido por Oral *et al.* em nanocompósitos PMMA-montmorilonita ²⁷.

Por outro lado, Sahoo *et al.* observaram que a temperatura de perda de 50 % da massa de nanocompósitos PMMA-montmorilonita, contendo 10 e 15% massa de argila/massa de polímero, é deslocado para temperaturas maiores, segundo a massa de argila empregada ²⁰. Este conjunto de informações indica que a quantidade de argila é um parâmetro importante a ser avaliado.



HT: Cadeia alifática (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)

Figura III.1 Argilas Cloisite 15A e Cloisite Na.

Além do tensoativo e da quantidade de argila, a nanoestrutura dos nanocompósitos também está relacionada com as propriedades térmicas exibidas. Verifica-se que quanto melhor a dispersão da argila, maior é a estabilização do polímero. Uma série de trabalhos também indicam que os nanocompósitos esfoliados são mais estáveis que os intercalados. Isso provavelmente está relacionado à dispersão da fase inorgânica na fase orgânica ¹. A nanoestrutura dos nanocompósitos preparados durante o estudo foi investigada por espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS), enquanto a estabilidade térmica foi analisada empregando-se termogravimetria. Isso permitiu verificar o efeito do tipo de argila e da atmosfera, na temperatura de decomposição e nos mecanismos de degradação do polímero. As medidas foram realizadas em atmosferas de ar sintético e N₂.

O PMMA, assim como os demais polímeros vinílicos, degrada-se termicamente via despolimerização. Em um caso ideal, o único produto da decomposição do PMMA é o MMA. A decomposição térmica ocorre em diferentes etapas, que dependem da temperatura e da estrutura da cadeia polimérica, conforme ilustrado na Figura III.2. A despolimerização geralmente inicia-se por volta de 200°C nos segmentos cabeça-cabeça, destacados na Figura III.2 (a), enquanto a despolimerização iniciada pelas duplas ligações (Figura III.2 (b)) ocorre por volta de 255°C. Finalmente, após 300°C ocorre a despolimerização aleatória, em segmentos cabeça-cauda mostrados na Figura III.2 (c) ¹⁶.

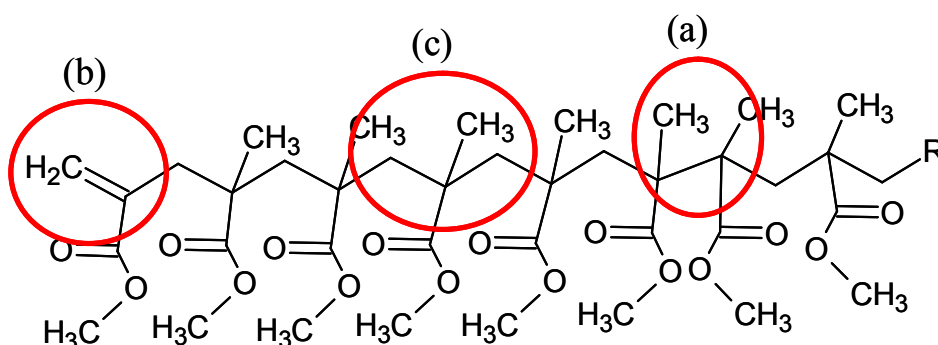


Figura III.2 - Ilustração de uma cadeia de PMMA, destacando em (a) segmento cabeça-cabeça, em (b) insaturação terminal e em (c) segmento cabeça-cauda

Finalmente, as mudanças visuais dos nanocompósitos foram registradas por fotografias *in situ* durante a decomposição térmica. O que permitiu relacionar os fenômenos macroscópicos com os mecanismos de estabilização térmica em nível molecular.

III.3 Estrutura do copolímero PMMA-co-PTMSM

A Figura III.3 apresenta a comparação entre a estrutura do polimetilmetacrilato (PMMA), que é obtido pela polimerização do metilmetacrilato (MMA), e a estrutura do politrimetoxisililpropilmetilmetacrilato (PTMSM), que é resultante da polimerização do trimetoxisililpropilmetilmetacrilato (TMSM). Conforme descrito na parte experimental, os monômeros MMA e TMSM foram adicionados em um balão contendo THF, na proporção molar de 10:1, respectivamente. A macromolécula esperada desse procedimento é um copolímero, uma vez que a polimerização ocorre via radicalar nas insaturações.

É importante enfatizar que polímeros com cadeia lateral, como o PMMA ou o PTMSM, podem assumir estruturas do tipo isotática com as cadeias laterais no mesmo plano, sindiotática onde as cadeias alternam-se de forma ordenada, ou atática na qual as cadeias organizam-se de forma aleatória. Como a estereoquímica não foi controlada durante a síntese, assumiremos que o copolímero obtido no presente trabalho apresenta estrutura aleatória.

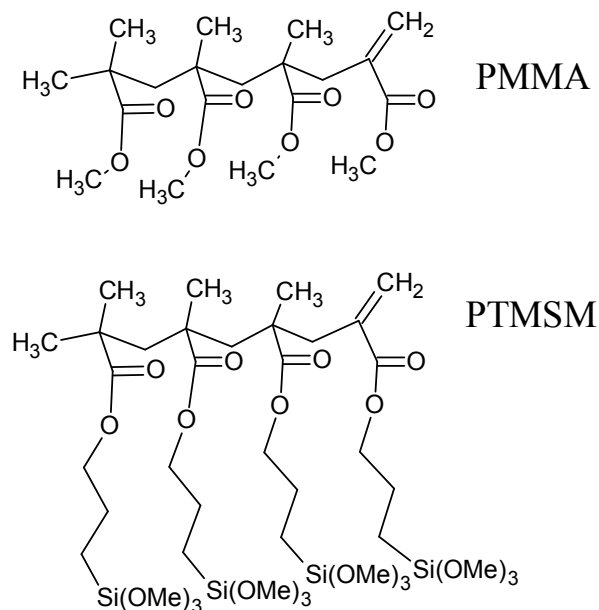


Figura III.3 Estrutura do PMMA e do PTMSM.

A Figura III.4 apresenta o espectro na região do infravermelho do copolímero PMMA-co-PTMSM. A atribuição das bandas é apresentada no próprio espectro de acordo com a proposição de Namouchi *et al.*⁴⁴. Observam-se principalmente sinais correspondentes a parte MMA do esqueleto polimérico. A banda em 1150 cm⁻¹, geralmente atribuída ao estiramento

Si-O, sobrepõe-se ao estiramento C-O, de forma que esta informação estrutural não evidencia de forma inequívoca a obtenção de um copolímero. A elevada sensibilidade da FTIR, no entanto, mostrou a presença da banda em 1638 cm^{-1} , que é atribuída a ligação C=C, indicando a formação de terminações insaturadas na cadeia polimérica. Essa é uma informação importante, uma vez que a temperatura de decomposição do PMMA depende do tipo de terminação das cadeias. A despolimerização iniciada pela extremidade do PMMA-H começa por volta de 300°C , enquanto que no PMMA-CH=CH₂ inicia-se em aproximadamente 255°C ¹⁸. Esse sinal, em 1638 cm^{-1} , também poderia ser resultado da presença de monômeros não polimerizados aprisionados na matriz polimérica. Porém o tratamento térmico a temperatura de 100°C durante 24 h deve ter levado a evaporação dessas espécies. A hipótese da presença de insaturações terminais é também corroborada pelos resultados de termogravimetria apresentados no decorrer desse capítulo.

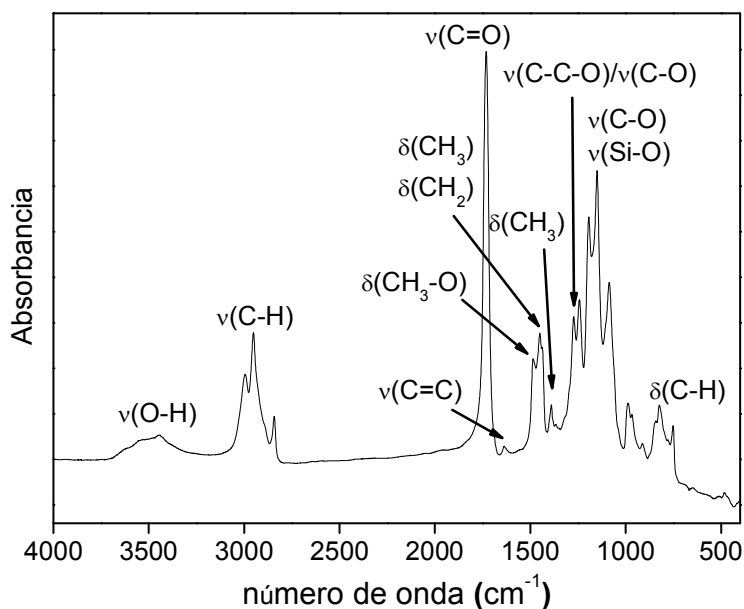


Figura III.4 Espectro vibracional FTIR do copolímero PMMA-co-PTMSM.

O espectro de RMN de ¹³C do copolímero PMMA-co-PTMSM é apresentado na Figura III.5 (a). Em concordância com o espectro na região do infravermelho, a maior parte dos sinais corresponde à fração MMA do esqueleto polimérico. Contudo, observam-se dois tipos de carbonila com sinais em δ 179 e δ 168 ppm, que são atribuídos respectivamente à carbonila proveniente do MMA e à carbonila derivada do TMSM.

O espectro de RMN ^{29}Si (Figura III.5 (b)) permite-nos investigar a fração silil da cadeia copolímerica. Observam-se três tipos de estrutura contendo Si, denominadas T^0 , T^1 e T^2 , que são ilustradas na própria Figura III.5 (b). A estrutura inicial do copolímero é a T^0 , na qual o grupo silil não está hidrolizado. Entretanto, foram encontradas também espécies do tipo T^1 e T^2 , o que significa que parte da estrutura T^0 foi hidrolizada. Como não foi adicionado água ao copolímero, a hidrólise provavelmente ocorreu devido a umidade atmosférica. Entretanto, 75 % dos grupos silil restam na sua forma inicial (não hidrolizados) podendo ser empregados como âncoras na ligação de possíveis espécies funcionais, como nanopartículas ou corantes. Esses grupos silil não-hidrolizados conferem versatilidade ao copolímero, pois favorecem a obtenção de híbridos orgânico-inorgânicos com interação covalente, os chamados tipo II.

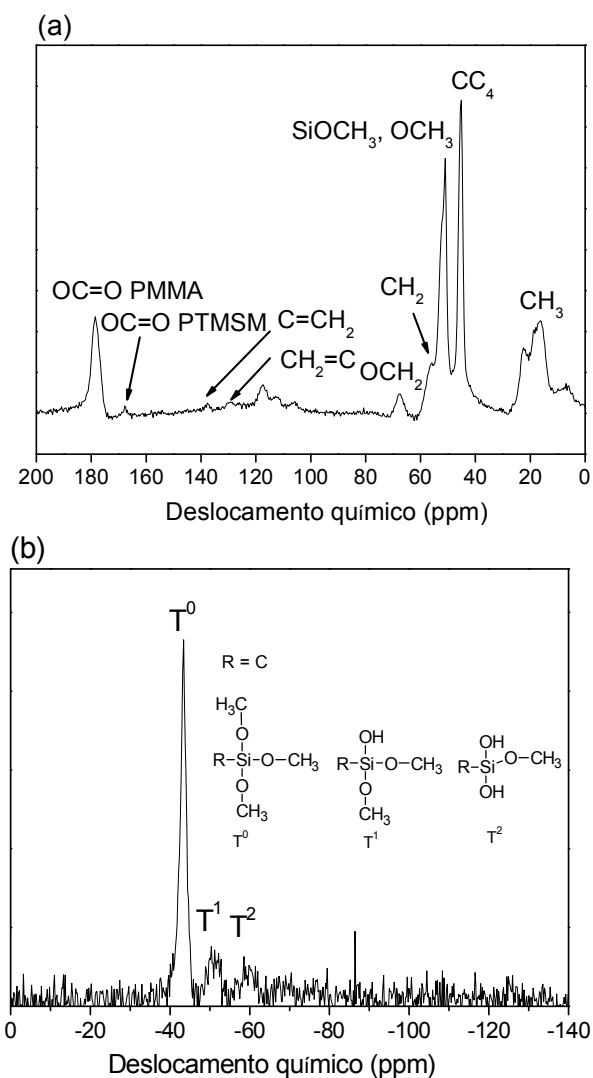


Figura III.5 Espectros de RMN dos núcleos ^{13}C (a) e ^{29}Si (b).

Com base nos resultados de FTIR e de RMN, pode-se propor ao copolímero PMMA-co-PTMSM uma estrutura similar a do PMMA randomicamente polimerizado, sem estereoquímica de cadeia definida. Além disso, as cadeias contêm grupos silil provenientes do TMSM. A Figura III.6 ilustra a estrutura proposta para esse copolímero.

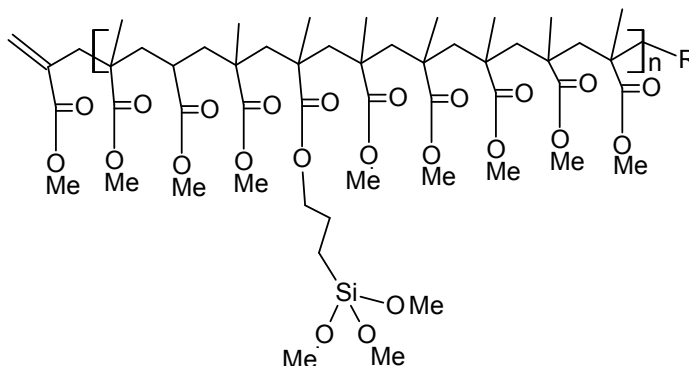


Figura III.6 Ilustração da estrutura proposta para o copolímero PMMA-co-PTMSM.

III.4 Nanocompósitos PMMA-co-PTMSM-MMT/Cloisite 15A

III.4.1 Estrutura dos nanocompósitos PMMA-co-PTMSM/Cloisite 15A

A estrutura nanométrica dos nanocompósitos PMMA-co-PTMSM/Cloisite 15A foi investigada empregando-se espalhamento de raios X a baixos ângulos. A Figura III.7 apresenta os padrões de espalhamento da argila Cloisite 15A, do copolímero, bem como dos respectivos nanocompósitos. Verifica-se que o copolímero não apresentou qualquer pico de espalhamento. Como o espalhamento de raios X é causado pelo contraste de densidade eletrônica, a ausência de picos no padrão de espalhamento evidencia a homogeneidade dos domínios silil, corroborando com a estrutura pouco hidrolizada mostrada pela RMN de ^{29}Si . Isso também reforça a hipótese da distribuição aleatória do TMSM na cadeia polimérica. De fato, se as estruturas silil estivessem hidrolizadas formando grupos siloxano correlacionados, ou concentradas em um determinado segmento da cadeia, dever-se-ia esperar por um pico de espalhamento de raios X.

Quanto aos nanocompósitos, observa-se que estes apresentaram estrutura do tipo intercalada independentemente da quantidade de argila empregada. A argila Cloisite 15A

apresenta dois picos de difração; o primeiro correspondendo a distância basal $d_{001}=31 \text{ \AA}$, é atribuído a fração da argila que foi intercalada pelo cátion orgânico durante a organofilização, enquanto o sinal em 12 \AA é originário da fração sódica, que não foi modificada.

Devido a intercalação do polímero, a distância basal é aumentada de 31 \AA para 40 e 45 \AA . Os picos que correspondem às distâncias de 20 e 23 \AA são atribuídos aos segundos harmônicos. Lee e colaboradores intercalaram o poliestireno-co-acrilonitrila nessa mesma argila, obtendo distância basal d_{001} de 34.7 \AA ⁴⁵. A cadeia lateral do copolímero PMMA-co-PTMSM deve ser a responsável pela elevada distância basal encontrada em nosso trabalho. Já a variação de 40 \AA (nanocompósitos contendo 10 e 3% de argila) para 45 \AA (nanocompósito contendo 1% de argila) pode estar relacionada à conformação que as cadeias poliméricas assumem entre as lamelas.

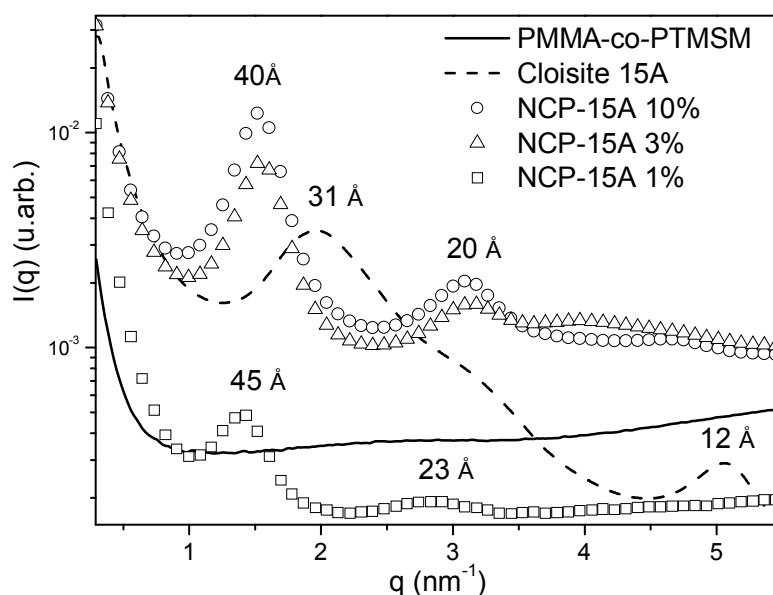


Figura III.7 Curvas de espalhamento de raios X a baixos ângulos para o copolímero PMMA-co-PTMSM, a argila Cloisite 15A e respectivos nanocompósitos.

III.4.2 Estabilidade térmica dos nanocompósitos PMMA-co-PTMSM/Cloisite 15A

A estabilidade térmica do copolímero e respectivos nanocompósitos foi investigada por termogravimetria. Foram estudadas a decomposição termoxidativa em atmosfera de ar

sintético (Figura III.8) e a decomposição térmica em atmosfera de N_2 (Figura III.8), sendo que tanto as curvas de perda de massa (TG) quanto suas derivadas (dTG) são apresentadas nestas figuras.

A inspeção visual das curvas TG indica que tanto em atmosfera de ar sintético quanto em atmosfera de N_2 os nanocompósitos são mais estáveis do que o copolímero. Observa-se ainda que a temperatura na qual a degradação ocorre aumenta conforme a quantidade de argila no nanocompósito aumenta.

A Figura III.8 (b) mostra que em atmosfera de ar o copolímero se degrada em duas etapas: a primeira centrada em 193°C , denominada d_{1A} , refere-se a decomposição iniciada em segmentos tipo cabeça-cabeça, enquanto a segunda, com máximo por volta de 258°C , d_{2A} , é atribuída à decomposição randômica e das insaturações terminais¹⁸. Verifica-se ainda nas curvas dTG que a adição da argila Cloisite 15A inibe a primeira etapa de decomposição e retarda a segunda etapa, sendo que a temperatura de deslocamento aumenta conforme a quantidade de argila empregada.

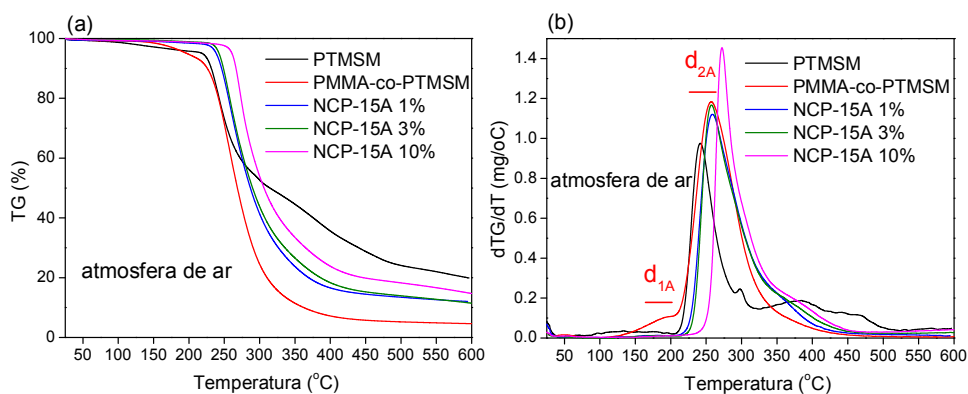


Figura III.8 (a) Curvas termogravimétricas sob atmosfera de ar sintético, do copolímero PMMA-co-PTMSM e nanocompositos com a argila Cloisite 15A e (b) respectivas derivadas.

O PTMSM apresenta estrutura similar a do PMMA, entretanto, a cadeia lateral da unidade monomérica é maior. Observa-se claramente na Figura III.8 (b) a presença do pico atribuído a despolimerização randômica, enquanto o sinal relacionado a degradação dos segmentos cabeça-cabeça permanece ausente. Isso pode ser um indicativo de que o impedimento estérico da cadeia lateral previne a formação dos segmentos cabeça-cabeça. Por outro lado, os dois picos largos observados a partir 350°C podem ser decorrentes da degradação dos grupos silil, e conseqüente formação de estrutura do tipo siloxano. Este fato é confirmado pela massa de resíduo obtida, que foi de 19 % da massa inicial.

A análise das curvas dTG coletadas sob atmosfera de N_2 (Figura III.9 (b)) apontam que a degradação do copolímero ocorre em três etapas. A primeira etapa, denominada d_{1N} ,

apresenta um pico por volta de 218°C que é atribuído a despolimerização iniciada em segmentos do tipo cabeça-cabeça. O segundo evento, d_{2N} , que ocorre em 295°C, refere-se a despolimerização desencadeada pelas terminações de cadeias insaturadas, enquanto o terceiro pico, com máximo em 359°C, é atribuído a despolimerização randômica¹⁸. Aparentemente, nos nanocompósitos a primeira etapa é deslocada cerca de 40°C, enquanto a terceira etapa é deslocada e alargada, quando a análise é realizada sob atmosfera de N_2 . O alargamento da terceira etapa pode indicar que a argila acarreta a formação de novos produtos, que são degradados em temperatura mais elevada. Outra hipótese para explicar tal alargamento consiste na degradação das cadeias poliméricas confinadas no espaço interlamelar.

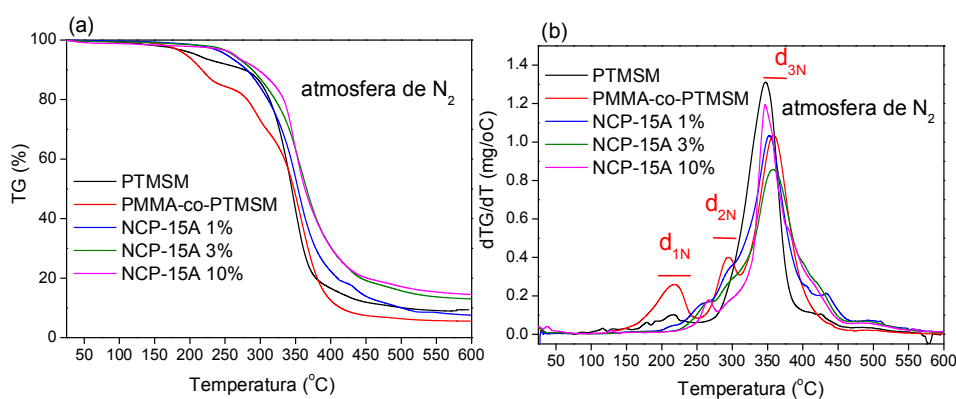


Figura III.9 (a) Curvas termogravimétricas, sob atmosfera de N_2 , do copolímero PMMA-co-PTMSM e nanocompósitos com a argila Cloisite 15A, e (b) respectivas derivadas.

A Tabela III.1 sumariza e relaciona os principais eventos da decomposição, permitindo sua comparação. São listadas a temperatura de início de decomposição $T_{0,1}$, que corresponde a temperatura na qual ocorre a perda de 10% da massa inicial; e a temperatura $T_{0,5}$, que é a temperatura na qual ocorre perda de 50% da massa inicial. São apresentadas ainda as diferenças de temperatura entre os nanocompósitos e o copolímero ($\Delta T_{0,1}$ e $\Delta T_{0,5}$), o que permite verificar o deslocamento da temperatura na qual as respectivas perdas de massa ocorrem. Finalmente são apresentadas as massas residuais esperadas e obtidas.

Ao comparar as $T_{0,1}$ do copolímero com seus respectivos nanocompósitos, verifica-se que o efeito de estabilização é até três vezes maior sob atmosfera de N_2 ($\Delta T_{0,1} = 63 - 79^\circ C$) do que sob ar ($\Delta T_{0,1} = 19 - 39^\circ C$). Isso indica que na primeira etapa de decomposição a estabilidade térmica não é conferida apenas por um efeito de barreira de difusão que impediria a entrada do oxigênio na matriz polimérica.

Considerando $T_{0,5}$, que corresponde a despolimerização randômica das cadeias poliméricas, observa-se que o deslocamento de temperatura é mais importante sob ar ($\Delta T_{0,5} =$

18 - 38°C) do que sob N₂ ($\Delta T_{0,5} = 6 - 16^\circ\text{C}$), evidenciando a importância da argila como barreira de difusão.

Os resíduos resultantes da degradação dos nanocompósitos apresentados na Tabela III.1 são sistematicamente maiores do que os resíduos esperados. Isso reforça a hipótese de que as argilas não atuam apenas como barreiras físicas de difusão de gases ou de calor. Elas reagem com a matriz polimérica levando à formação de novos produtos, por exemplo, espécies carbonáceas que se degradam em temperaturas mais elevadas. Já o PTMSM e o PMMA-co-PTMSM apresentaram resíduos ligeiramente menores do que os esperados, indicando que os grupos silil podem ter evaporado antes da condensação, e a consequente formação de espécies tipo siloxano.

Tabela III.1. Comparação dos resultados termogravimétricos do copolímero PMMA-co-PTMSM e nanocompósitos obtidos com argila Cloisite 15A.

Amostra	T _{0,1} (°C)	T _{0,5} (°C)	$\Delta T_{0,1}$ (°C)	$\Delta T_{0,5}$ (°C)	Resíduo (%)	Resíduo esperado (%)
PTMSM	231	315			19,9	24,0
PMMA-co-PTMSM	226	268			4,6	4,8
NCP-15A 1%	245	286	19	18	11,0	5,4
NCP-15A 3%	247	289	21	21	11,4	6,4
NCP-15A 10%	265	306	39	38	14,7	10,9
PTMSM	277	344			9,3	24,0
PMMA-co-PTMSM	217	347			5,5	4,8
NCP-15A 1%	280	353	63	6	7,5	5,4
NCP-15A 3%	288	365	71	18	13,0	6,4
NCP-15A 10%	296	363	79	16	14,4	10,9

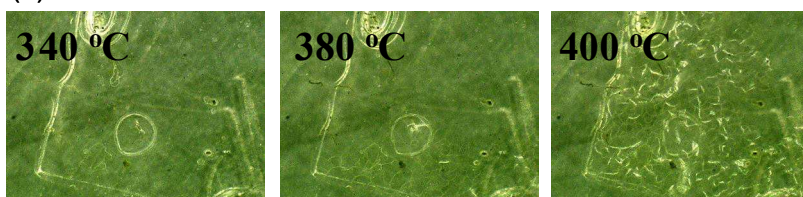
T_{0,1} é a temperatura na qual ocorre a perda de 10% da massa inicial (temperatura de *onset*). T_{0,5} é a temperatura na qual ocorre a perda de 50% da massa inicial. $\Delta T_{0,1}$ é a diferença entre as temperaturas de *onset* do nanocompósito e do copolímero. $\Delta T_{0,5}$ é a diferença entre as temperaturas de perda de 50% da massa inicial do nanocompósito e do copolímero.

A Figura III.10 apresenta as fotografias que foram obtidas durante a decomposição do copolímero e dos nanocompósitos. O acompanhamento visual da decomposição sob ar sintético indica que a presença de 1% m/m de argila induz a formação de carvão; este efeito é menos pronunciado ou mesmo inexistente sob atmosfera de N₂. Esta observação permite concluir que a presença de O₂ é uma condição *sine qua non* para a formação de carvão,

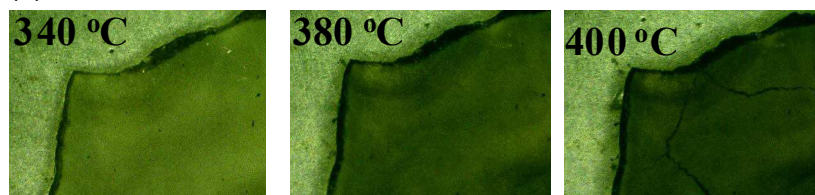
confirmando a hipótese de que a formação de carvão é um dos mecanismos de estabilização térmica do polímero. Alguns autores argumentam que as hidroxilas da argila podem atuar como sítios ácidos catalisando a formação do carvão, porém não se encontra na literatura menção da dependência do oxigênio na formação de carvão, conforme é relatado pelo presente estudo ^{46, 47}.

A barreira de difusão, à qual se atribui parte da estabilização dos nanocompósitos, parece ser uma combinação de efeitos entre a barreira promovida pela argila e a barreira promovida pelo carvão. Além de atuar como barreira de difusão, tanto de O₂ quanto de outros gases produzidos na reação de despolimerização, o carvão ainda promove o isolamento térmico da massa polimérica retardando a sua degradação.

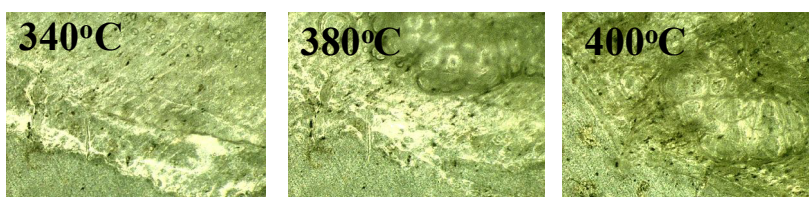
(a) PMMA-co-PTMSM sob atmosfera de ar



(b) NCP-15A 1% sob atmosfera de ar



(c) PMMA-co-PTMSM sob atmosfera de N₂



(d) NCP-15A 1% sob atmosfera de N₂

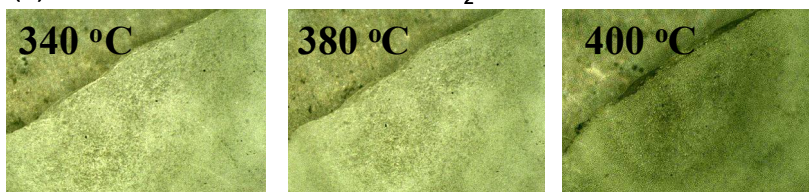


Figura III.10 Fotografias obtidas *in situ* durante a decomposição do copolímero PMMA-co-PTMSM sob atmosfera de (a) ar e (c) N₂, e do nanocompósito NCP-15A 1% sob atmosfera de (b) ar e (d) N₂.

Buscando aprofundar a compreensão do papel exercido pela argila Cloisite 15A na estabilização térmica do copolímero, os nanocompósitos foram submetidos a tratamento térmico em diferentes temperaturas e os resíduos obtidos foram caracterizados por FTIR. Os espectros obtidos são apresentados na Figura III.11.

À temperatura ambiente todos os espectros são praticamente idênticos, exceto pelas regiões compreendidas entre 1200-900 e 500-400 cm^{-1} , que correspondem a vibrações das ligações Si-O, que estão presentes tanto na argila quanto no copolímero. No entanto, observa-se que à temperatura ambiente, as bandas entre 500-400 cm^{-1} se intensificam conforme a quantidade de argila aumenta, ou seja, os sinais compreendidos nessa região correspondem à ligações Si-O de espécies siloxano altamente condensadas, como aquelas encontradas nas argilas. As bandas entre 1200-900 cm^{-1} são observadas até mesmo no espectro do copolímero puro. O tratamento térmico (até 260°C) não causou mudanças significativas nos espectros.

Contudo, o tratamento térmico a 400°C provoca redução das bandas entre 2995-2840, 1730 e 1485-915 cm^{-1} , que são atribuídos à fase orgânica dos nanocompósitos, mais especificamente aos grupos C-H, C=O e CH₃, respectivamente. Por outro lado, os sinais que correspondem a parte siloxano evoluem tornando-se mais proeminentes e são atribuídos a espécies do tipo Si-O condensadas. Dessa forma, o resíduo obtido a 400°C pode ser caracterizado como uma estrutura carbonácea rica em derivados dos grupos silil e siloxano.

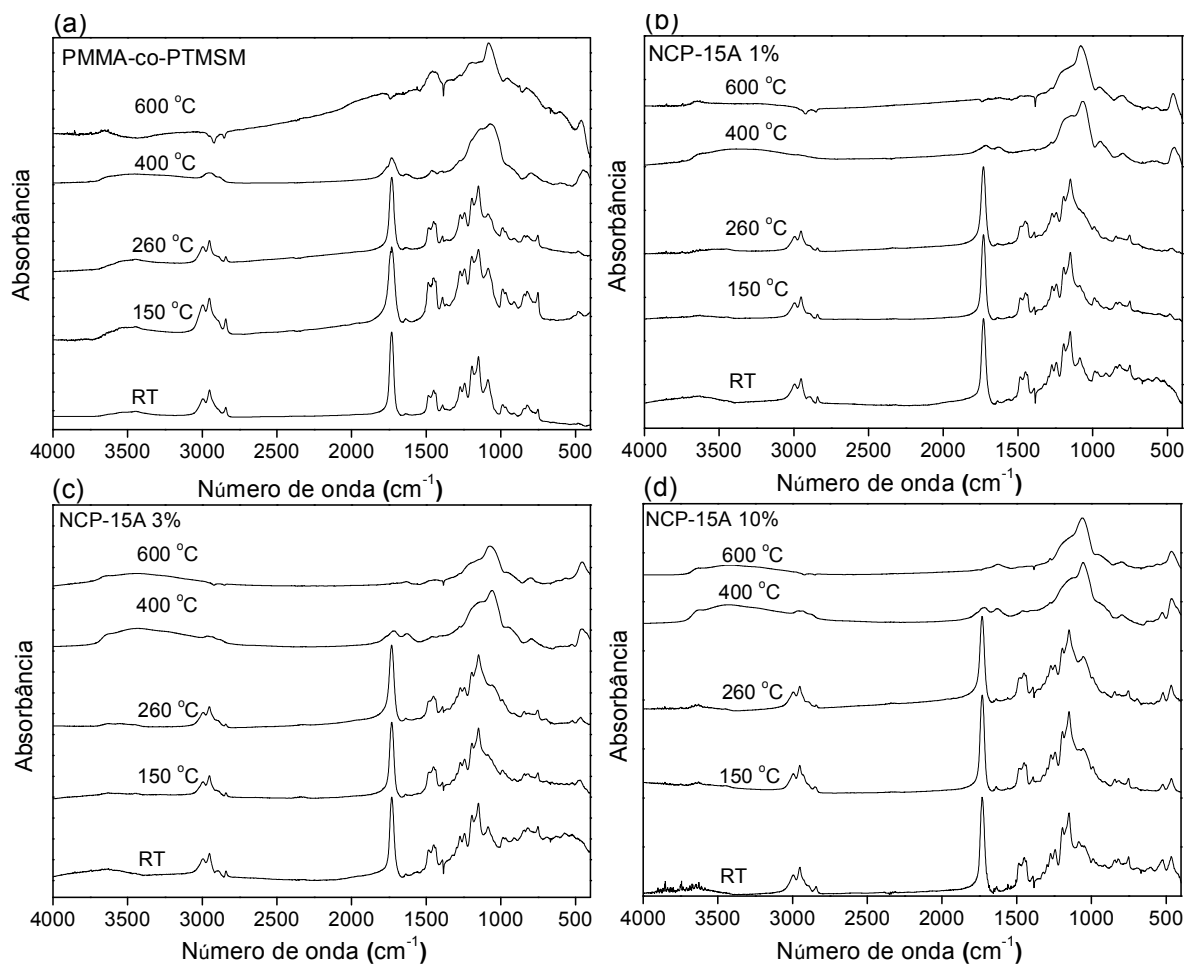


Figura III.11 Espectros vibracionais (FTIR) obtidos *ex situ* após tratamento térmico: (a) copolímero PMMA-co-PTMSM, (b) NCP-15A 1%, (c) NCP-15A 3% e (d) NCP-15A 10%.

III.5 Nanocompósitos PMMA-co-PTMSM/Cloisite Na

III.5.1 Estrutura dos nanocompósitos PMMA-co-PTMSM/Cloisite Na

A Figura III.12 apresenta as curvas de espalhamento de raios X a baixos ângulos do copolímero PMMA-co-PTMSM, da argila Cloisite Na e dos nanocompósitos PMMA-co-PTMSM/Cloisite Na.

Na região de q investigada (que no espaço real corresponde a um intervalo de 180 à 11,4 Å) não se observou o pico basal d_{001} da argila Cloisite Na, indicando que este parâmetro é inferior a 11,4 Å. Na literatura, a distância basal da montmorilonita é relatada comumente entre 9-14 Å, podendo variar de acordo com a quantidade de água confinada no espaço interlamelar. Dessa forma, a distância basal menor do que 11,4 Å é um indicativo da baixa hidratação dessa argila.

Todos os nanocompósitos apresentaram estrutura do tipo intercalada, com distância basal de 40 Å; observa-se ainda o segundo harmônico que produz um sinal em 20 Å.

A distância basal da argila Cloisite 15A é 31 Å, e a da Cloisite Na é inferior a 11,4 Å. Apesar disso, a distância basal d_{001} dos nanocompósitos obtidos com essas argilas são de magnitude similar, variando entre 40-45 Å. Uma vez que diferentes cátions interlamelares levam à nanocompósitos com mesma distância basal, pode-se concluir que cátion e copolímero interpenetram-se. Isso indica que a conformação das cadeias poliméricas intercaladas entre as lamelas define a distância interlamelar; constata-se ainda que não há empilhamento ou bicamada formada entre as moléculas de tensoativo e de polímero.

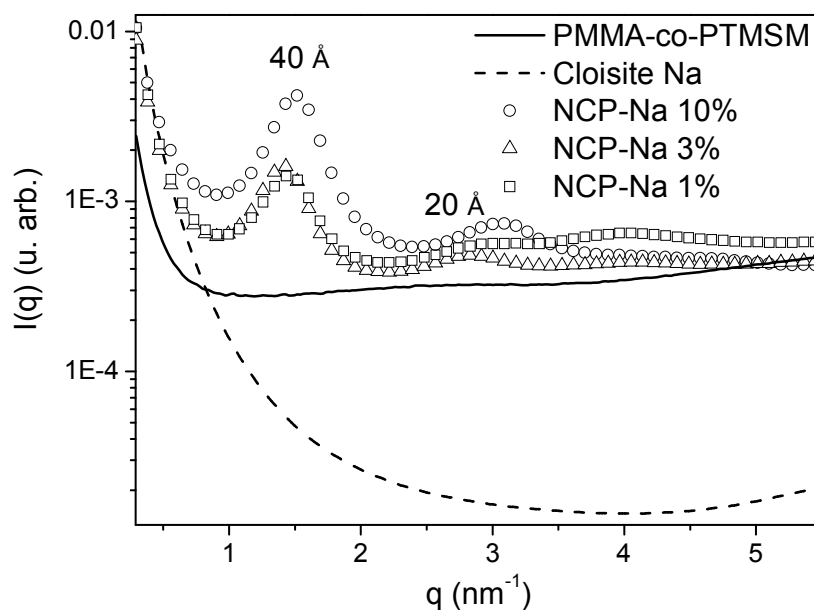


Figura III.12 Curvas de espalhamento de raios X a baixos ângulos do copolímero PMMA-co-PTMSM, argila Cloisite-Na e respectivos nanocompósitos.

III.5.2 Estabilidade térmica dos nanocompósitos PMMA-co-PTMSM/Cloisite Na

As Figura III.13 e Figura III.14 apresentam as curvas TG e dTG coletadas sob atmosfera de ar sintético e N_2 , respectivamente, que permitem avaliar a estabilidade térmica dos nanocompósitos PMMA-co-PTMSM/Cloisite Na.

Assim como nos nanocompósitos PMMA-co-PTMSM/Cloisite 15A, a estabilidade térmica sob atmosfera de ar sintético aumentou conforme a carga de argila empregada. A argila Cloisite Na também suprime a primeira etapa de decomposição e promove um importante deslocamento na temperatura de início da segunda etapa.

Tal resultado é oposto ao relatado por Nikolaidis *et al.* que preparam nanocompósitos baseados em PMMA contendo 1% em massa de Cloisite Na. Os pesquisadores relataram que não ocorreu qualquer alteração na temperatura de decomposição do polímero. A morfologia deste nanocompósito foi investigada empregando-se difração de raios X convencional e nenhum sinal de difração foi encontrado. Entretanto, isso não significa que o nanocompósito apresentou estrutura esfoliada. Apesar de não mencionado pelos autores, a ausência de sinal

de difração pode ser atribuída simplesmente a baixa concentração de argila e/ou limite de detecção da técnica ²⁶.

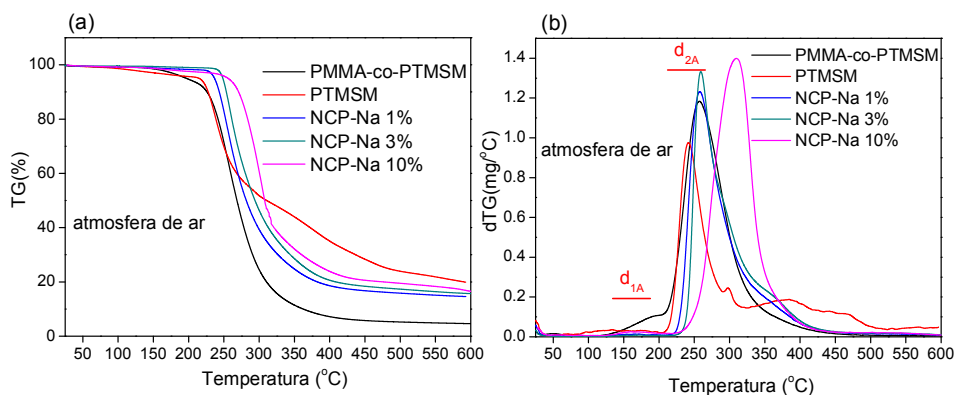


Figura III.13 (a) Curvas termogravimétricas do copolímero PMMA-co-PTMSM e nanocompósitos com a argila Cloisite Na, coletadas sob atmosfera de ar sintético e (b) respectivas derivadas.

Sob atmosfera de N_2 observa-se o aumento da estabilidade térmica do copolímero em menor magnitude do que sob ar. Verificou-se também o deslocamento da primeira etapa de decomposição, d_{1N} , a redução de magnitude da segunda etapa, d_{2N} , além do alargamento da terceira etapa, d_{3N} .

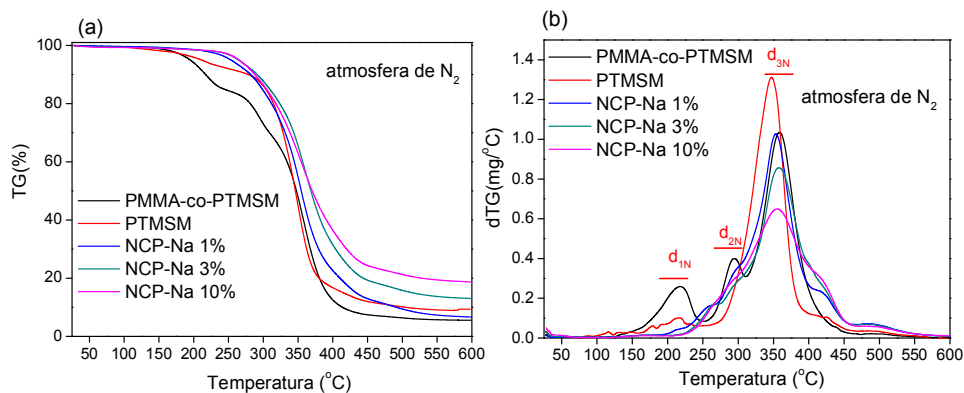


Figura III.14 (a) Curvas termogravimétricas do copolímero PMMA-co-PTMSM e nanocompósitos com a argila Cloisite Na, coletadas sob atmosfera de N_2 , e (b) respectivas derivadas.

A Tabela III.2 agrupa as temperaturas de *onset*, $T_{0,1}$; as temperaturas de perda de 50% da massa, $T_{0,5}$; e as diferenças de temperatura de decomposição entre os nanocompósitos e o copolímero, $\Delta T_{0,1}$ e $\Delta T_{0,5}$; além dos resíduos obtidos após a decomposição.

Observa-se que a magnitude da estabilidade térmica conferida às etapas $T_{0,1}$ e $T_{0,5}$, é praticamente a mesma sob atmosfera de ar sintético, e aumenta em função da carga de argila empregada. Entretanto, sob atmosfera de N_2 a etapa $T_{0,1}$ se desloca independentemente da razão de argila empregada. Essa etapa foi retardada em até 74°C, enquanto o deslocamento

máximo da etapa $T_{0,5}$ foi de 21°C. O aumento de estabilidade da etapa $T_{0,5}$, de forma similar ao observado nos nanocompósitos PMMA-Cloisite 15A, aumenta conforme a massa de argila empregada.

Tabela III.2 Comparação dos resultados termogravimétricos do copolímero PMMA-co-PTMSM e nanocompósitos obtidos com argila Cloisite Na.

Amostra		$T_{0,1}$ (°C)	$T_{0,5}$ (°C)	$\Delta T_{0,1}$ (°C)	$\Delta T_{0,5}$ (°C)	Resíduo (%)	Resíduo esperado (%)
PTMSM	Atmosfera de ar	231	315			19,9	24,0
PMMA-co-PTMSM		226	268			4,6	4,8
NCP-Na 1%		243	282	17	14	14,7	5,4
NCP-Na 3%		253	294	27	26	15,7	6,4
NCP-Na 10%		271	308	45	40	16,9	10,9
PTMSM	Atmosfera de N ₂	277	344			9,3	24,0
PMMA-co-PTMSM		217	347			5,5	4,8
NCP-Na 1%		281	351	64	8	6,6	5,4
NCP-Na 3%		291	365	74	18	13,1	6,4
NCP-Na 10%		289	369	72	21	18,8	10,9

$T_{0,1}$ é a temperatura na qual ocorre a perda de 10% da massa inicial (temperatura de *onset*). $T_{0,5}$ é a temperatura na qual ocorre a perda de 50% da massa inicial. $\Delta T_{0,1}$ é a diferença entre as temperaturas de *onset* do nanocompósito e do copolímero. $\Delta T_{0,5}$ é a diferença entre as temperaturas de perda de 50% da massa inicial do nanocompósito e do copolímero.

Com base nas análises termogravimétricas pode-se concluir que ambas as argilas desempenham o mesmo papel na estabilização da fase orgânica. Comparando-se o aumento de estabilidade promovido pelas argilas Cloisite 15A e Cloisite Na, verifica-se que a segunda é ligeiramente mais efetiva. Além da decomposição do polímero, no nanocompósito PMMA-co-PTMSM/Cloisite 15A ocorre também a decomposição do cátion que organofiliza a argila. A degradação dessa fração orgânica pode ser a responsável por esse resultado.

A literatura relata que a compatibilidade entre a argila e o polímero é um fator essencial para atingir a dispersão das lamelas em nível nanométrico⁴⁸. Um dos raros exemplos de intercalação de PMMA entre as lamelas de montomorilonita sódica foi descrito por Alexandre Blumstein^{21; 22}. Uma forma elegante de intercalar o PMMA diretamente na argila sódica foi relatada por Wilkie *et al.*, que ligaram covalentemente um brometo de

dimetiletilhexadecilamônio na carbonila do PMMA, pois a cabeça polar da molécula desse tensoativo é compatível com o PMMA. Esse nanocompósito contendo 12 % de argila em massa apresentou $T_{0,1}$ em 279°C e $T_{0,5}$ em 371°C em atmosfera de N_2 ⁴⁹.

De forma similar, a cadeia lateral tipo silil presente no copolímero possui caráter polar, o que deve ter favorecido a intercalação do copolímero. Assim, pode-se propor que esse grupo silil, além de permitir a ancoragem de moléculas ou nanopartículas no polímero, atua como compatibilizador.

III.6 Conclusão do Capítulo III

Os resultados apresentados neste capítulo mostram que é possível obter nanocompósitos com estrutura intercalada sem a adição de tensoativos, embora seja necessária a presença de segmentos hidrofílicos na cadeia polimérica.

A presença do tensoativo parece não ter influência sobre a conformação da cadeia polimérica intercalada, pois ambos os nanocompósitos, obtidos com a argila Cloisite 15A e Cloisite Na, apresentaram praticamente a mesma distância basal.

As temperaturas nas quais ocorrem as perdas de 10%, $T_{0,1}$, e 50% de massa, $T_{0,5}$, se deslocam para valores maiores conforme a carga de argila é aumentada nos nanocompósitos. Esse comportamento foi observado para ambas as argilas empregadas.

Em linhas gerais, os nanocompósitos obtidos com a argila Cloisite Na foram ligeiramente mais estáveis do que os obtidos com a argila Cloisite 15A. Essa diferença foi mais significativa sob atmosfera de ar do que sob atmosfera de N_2 , indicando que sob ar o tensoativo se decompõe antes do polímero.

Ambas as argilas conferiram maior estabilidade ao copolímero sob atmosfera de ar do que sob N_2 . Isso indica que um dos mecanismos envolvidos na estabilização é a formação da barreira de difusão de O_2 . Ao mesmo tempo, verificou-se que nesta atmosfera ocorre também a formação de carvão, o que também aumenta a estabilidade térmica do polímero.

**IV Capítulo IV. Termo-decomposição de
nanocompósitos PMMA-Montmorilonita naturais**

Résumé du Chapitre IV

Selon certains travaux de la littérature, les ions Fe^{3+} peuvent jouer un rôle important de stabilisation thermique dans les nanocomposites. Au contraire, les mécanismes au travers desquels cette stabilisation se produit, restaient jusqu'à présent méconnus. Ce chapitre est dédié à l'étude de l'environnement chimique des ions Fe^{3+} , au cours de la décomposition thermique des nanocomposites.

Dans ce but, nous avons choisi trois types d'argiles montmorillonites naturelles, avec différents taux d'ions Fe^{3+} , Arizona, Wyoming et Nontronite. Tout d'abord, les argiles ont été purifiées et les ions sodium ont été échangés par un tensioactif. Par la suite, des nanocomposites PMMA-Montmorillonite ont été obtenus par la méthode d'intercalation en solution et séchage du solvant. De cette procédure a résulté la préparation de divers échantillons de nanocomposites PMMA-Montmorillonite, contenant 0.3, 1, 3 et 6 % en masse d'argile/masse de PMMA.

Les analyses par diffusion aux petits angles ont mis en évidence que les structures des nanocomposites sont de type intercalées. Cette structure est constituée de petits agrégats d'environ 10 à 14 couches d'argiles.

La stabilité thermique des nanocomposites varie selon la quantité d'argile employée, ainsi que nous avons pu le souligner dans le chapitre précédent. Sous azote, le PMMA et les nanocomposites se dégradent suivant trois étapes. Ceci signifie que sous atmosphère N_2 , l'argile ne modifie pas le mécanisme de décomposition du polymère. Il a été constaté que la stabilité thermique des nanocomposites augmente en fonction du taux d'ions Fe^{3+} présents dans les argiles. Néanmoins cette corrélation n'est valable que pour de faibles quantités d'argile.

Sous atmosphère d'air synthétique, les argiles changent le mécanisme de décomposition du polymère. L'apport stabilisateur des argiles est plus évident sous atmosphère d'air que sous azote. Nous avons aussi pu vérifier, que sous atmosphère d'air, plus le taux d'ions Fe est élevé, plus la stabilité thermique est effective.

Pour comprendre comment les ions Fe^{3+} peuvent stabiliser la phase organique des nanocomposites, l'environnement chimique de ces ions a été étudié, à température ambiante et *in situ*, par spectroscopie d'absorption X, pendant la dégradation des nanocomposites. Les affinements à température ambiante, ont tout d'abord permis d'estimer la disposition et la distribution des cations dans la couche octaédrique de l'argile montmorillonite. Dans l'argile

Arizona, chaque ion Fe^{3+} est entouré de deux cations Al^{3+} et d'un cation Fe^{3+} . Dans l'argile Wyoming, chaque ion Fe^{3+} est entouré de trois cations Al^{3+} . Dans l'argile Nontronite, chaque ion Fe^{3+} est entouré de trois ions Fe^{3+} .

Nous avons suivi l'évolution de l'environnement chimique des argiles sodiques et des argiles présentes dans les nanocomposites en fonction de la température. Ce suivi a montré que lorsque les argiles sont dispersées dans le PMMA, et seulement dans ce cas, les ions Fe^{3+} se réduisent en ions Fe^{2+} .

Cette réduction est responsable de la stabilisation thermique du PMMA. Les ions Fe^{3+} en se réduisant en Fe^{2+} piègent des électrons des radicaux et arrêtent la réaction de dépolymérisation, retardant ainsi la dégradation du polymère.

Les mécanismes de stabilisation ont présenté une étroite dépendance avec l'atmosphère. Sous N_2 , les argiles stabilisent le PMMA en formant une barrière de diffusion, qui empêche la sortie des produits de décomposition et en piégeant les radicaux.

Sous air synthétique, les argiles jouent un rôle de barrière de diffusion empêchant l'intrusion de l'oxygène, la fuite des gaz de décomposition, en stimulant la formation du charbon et finalement en piégeant les radicaux.

IV.1 Introdução ao Capítulo IV

Neste Capítulo buscou-se compreender como a composição química das argilas influencia a estabilidade térmica do PMMA. Mais especificamente, estamos interessados em avaliar como a concentração de íons Fe presente na argila afeta a estabilidade térmica do PMMA. Com este objetivo, três argilas do tipo montmorilonita foram empregadas⁵⁰:

a) **Montmorillonita Arizona** (Ari), coletada em Country of Apache no estado do Arizona, EUA.

Composição química (%): SiO₂(60,4), Al₂O₃(17,6), TiO₂(0,24), Fe₂O₃(1,42), FeO(0,08), MnO(0,099), MgO(6,46), CaO(2,82), Na₂O(0,063), K₂O(0,19), F(0,287), P₂O₅(0,020).

Capacidade de troca Catiônica (CEC) de 120 meq/100 g.

Estrutura: (Ca_{0,39}Na_{0,36}K_{0,02})[Al_{2,71}Mg_{1,11}Fe³⁺_{0,12}Mn_{0,01}Ti_{0,03}][Si_{8,00}]O₂₀(OH)₄.

Carga na folha octaédrica de -1,08, carga na folha tetraédrica nula.

b) **Montmorillonita Wyoming** (Wyo), coletada em Country of Crook no Estado de Wyoming, EUA.

Composição química (%): SiO₂(62,9), Al₂O₃(19,6), TiO₂(0,090), Fe₂O₃(3,35), FeO(0,32), MnO(0,006), MgO(3,05), CaO(1,68), Na₂O(1,53), K₂O(0,53), F(0,111), P₂O₅(0,049), S(0,05).

Capacidade de troca Catiônica de 76,4 meq/100 g.

Estrutura: (Ca_{0,12}Na_{0,12}K_{0,15})[Al_{3,01}Fe³⁺_{0,41}Mn_{0,01}Mg_{0,54}Ti_{0,02}][Si_{7,98}Al_{0,02}]O₂₀(OH)₄.

Carga na folha octaédrica de -0,53, carga na folha tetraédrica -0,02.

c) **Montmorillonita Nontronita** (Non), coletada em South Australia, Austrália.

Composição química (%): SiO₂(56,99), Al₂O₃(3,4), Fe₂O₃(37,42), MgO(0,34), CaO(2,67), Na₂O(0,11), K₂O(0,02).

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

Estrutura: (Na⁺_{0,97})[Al_{0,52}Fe³⁺_{3,32}Mg_{0,17}][Si_{7,57}Al_{0,01}Fe²⁺_{0,42}]O₂₀(OH)₄.

Carga na folha octaédrica de -0,17, carga na folha tetraédrica -0,43.

É importante observar que o teor de íons Fe presente nas argilas é diferente, obedecendo a seguinte ordem em relação a quantidade de Fe: Arizona < Wyoming < Nontronita. O cátion Na^+ interlamelar foi trocado pelo dimetiloctadecilamônio (C18), visando tornar a argila organofílica compatibilizando-a ao polímero. Isso permitiu a dispersão nanométrica da argila na fase polimérica. Os nanocompósitos foram obtidos por polimerização *in situ* do MMA na dispersão de argila em THF, resultando em nanocompósitos PMMA-montmorilonita (PMMA-MMT), contendo 0,3, 1, 3 e 6 % massa de argila/massa de PMMA. A estrutura das argilas e respectivos nanocompósitos foram estudadas por SAXS e FTIR, enquanto a estabilidade térmica foi avaliada por termogravimetria sob atmosferas de ar sintético e N_2 .

IV.2 Estabelecimento do Problema

Uma série de estudos mostrou que a quantidade de íons Fe presente na argila pode modular sua capacidade de estabilizar os polímeros, entretanto esta hipótese não ficou estabelecida de forma inequívoca. O argumento usado é que, por serem paramagnéticos, os íons Fe podem receber elétrons dos macrorradicais em decomposição e que o mecanismo de estabilização seria similar àquele que explica a estabilidade térmica de nanocompósitos pelo C_{60} . Um único C_{60} é capaz de receber 34 elétrons e por isso é chamado de ‘esponja’ de radicais⁵¹. Quando um acceptor recebe um elétron de um macrorradical a reação de despolimerização pode ser finalizada ou retardada, segundo estudos realizados pelo grupo de Charles Wilkie da Marquette University, Winsconsin, EUA.

Em um dos artigos mais citados para justificar a estabilização causada pelos íons Fe, estes autores avaliaram a influencia do teor de íons Fe presente em argilas e grafite sobre a estabilidade térmica do poliestireno (PS). O PS se decompõe de forma similar ao PMMA, através de mecanismo radicalar de despolimerização resultando no monômero divinilbenzeno. A estabilidade térmica mostrou-se dependente da quantidade de íons Fe presente, tanto na argila (entre 0,014 e 2,1 % em massa) quanto no grafite, ou seja, os íons Fe aumentaram quantitativamente a estabilidade térmica do PS. Wilkie *et al.* denominaram esse fenômeno como *radical trapping*, que pode ser traduzido como ‘armadilha de radicais’ ou ‘seqüestro de radicais’⁵².

Vyazovkin *et al.* também atribuíram o aumento de estabilidade térmica de nanocompósitos montmorilonita-PS ao efeito de *radical trapping*. Eles verificaram que a taxa

de decomposição dos nanocompósitos foi mais lenta do que a observada para o PS sem argila e concluíram que tanto a barreira de difusão quanto o *radical trapping* foram responsáveis pelo aumento da estabilidade térmica do polímero⁵³.

Kashiwagi *et al.* prepararam nanocompósitos de polipropileno (PP) contendo 2 e 4 % m/m de nanotubos de carbono com cerca de 7 % de Fe em massa. Sob atmosfera de N₂ os nanotubos deslocaram a temperatura de decomposição do PP em +12°C, enquanto sob ar, a única etapa de decomposição do PP desdobrou-se em três nos nanocompósitos. Verificou-se ainda que a taxa de decomposição do nanocompósito que continha 2% m/m correspondeu a apenas 27 % daquela apresentada pelo PP, ou seja, a velocidade de decomposição foi reduzida a quase ¼ do valor observado para o PP. Entretanto, o papel dos íons Fe na estabilização térmica não foi esclarecido, pois sua presença no interior dos nanotubos não permitiria a interação com a matriz polimérica que se degrada. Isso coloca em questão os efeitos estéricos que podem influenciar a reatividade dos íons Fe⁵⁴.

Nanocompósitos a base de PMMA-MMT natural e PMMA-Fe-MMT sintética foram preparados por Kong *et al.*. A argila sintética apresentou estrutura tipo 2:1 similar a MMT natural, entretanto, os íons Al³⁺ foram completamente substituídos por íons Fe³⁺. Em ambos os nanocompósitos a estabilidade térmica aumentou em função da quantidade de argila empregada, embora os nanocompósitos contendo Fe-MMT apresentassem comportamento térmico mais estável que os obtidos com as argilas naturais. Os autores atribuíram a estabilização ao efeito de formação de carvão, que também parece ser favorecido pela presença dos íons Fe, e ao seqüestro de radicais. Entretanto nenhuma evidência de redução do estado de oxidação dos íons Fe foi apresentada²⁹.

Empregando a mesma argila sintética foram preparados nanocompósitos PS-Fe-MMT, contendo 1, 3 e 5 % m/m de Fe-MMT. Medidas de calorimetria de cone mostraram que a energia liberada durante a combustão dos nanocompósitos depende da carga (quantidade) de argila empregada: PS liberou 920 kW m⁻², enquanto PS-Fe-MMT 1 % liberou 665 kW m⁻² e PS-Fe-MMT 5 % produziu 436 kW m⁻². Segundo os autores, a formação de espécies carbonáceas é a principal responsável pela redução da energia liberada durante a combustão⁵⁵.

Em um dos poucos estudos que empregam EXAFS como ferramenta para sondar os mecanismos da estabilização térmica de nanocompósitos, amostras de PMMA/decabromodifenil éter/antimônio trióxido (75/25/5) e PMMA/decabromodifenil éter/antimônio trióxido/Closite 20A (70/20/5/5) foram queimados durante 10s e os espectros EXAFS foram coletados *ex situ* na borda do Br. Verificou-se que o Br presente nos

retardantes de chama não sofre nenhuma mudança em seu ambiente químico após a queima dos nanocompósitos, impedindo estabelecer qual o mecanismo responsável pela estabilização do PMMA ⁵⁶

Em outro estudo, Nawani *et al.* avaliaram nanocompósitos polietileno-co-acetato de vinila-Cloisite 20A (PEVA- Cloisite 20A). A argila Cloisite 20A foi impregnada com íons Fe^{3+} a partir de uma solução alcoólica de FeCl_3 e misturada ao PEVA. Os espectros de absorção de raios X na borda do Fe foram coletados a temperatura ambiente e sua análise mostrou que a simples mistura da argila modificada ao polímero leva a redução dos íons Fe^{3+} . Entretanto, não são mencionados maiores detalhes sobre o ambiente químico desses íons ⁵⁷.

A despeito dos referidos estudos, a participação dos íons Fe na estabilização térmica de polímeros ainda resta um assunto a ser discutido. Nesse Capítulo, além das abordagens tradicionais de caracterização estrutural, a modificação do ambiente químico dos íons Fe foi monitorada *in situ* pela espectroscopia de absorção de raios X (XAS) durante a degradação térmica dos nanocompósitos, o que permitiu esclarecer o papel dos íons Fe no mecanismo de estabilização térmica do PMMA. Assim, o objetivo desse capítulo consiste em correlacionar o comportamento térmico exibido pelos nanocompósitos PMMA-montmorilonita às transformações químicas que ocorrem nas vizinhanças dos íons Fe presentes nessa argila.

IV.3 Estrutura dos Nanocompósitos PMMA-MMT

IV.3.1 Compatibilização das argilas naturais

Os íons Na^+ foram trocados pelo tensoativo dimetiloctadecilamônio (C18) para tornar a argila compatível com o PMMA, e a primeira evidência da troca catiônica é mostrada na Figura IV.1, onde são apresentados os espectros FTIR da argila Nontronita natural, do cátion C18 e da argila organofilizada. Constata-se que a argila organofilizada apresenta as vibrações dos grupos CH_3 e N-C presentes no C18. Tanto na Nontronita sódica quanto na Nontronita-C18 verifica-se a presença de uma banda larga centrada em 3550 cm^{-1} com um ombro em 3638 cm^{-1} , que são atribuídos ao estiramento assimétrico da ligação O-H. A primeira banda, em 3550 cm^{-1} , indica moléculas de água livres ou fracamente adsorvidas, enquanto a banda em 3638 cm^{-1} pode ser resultado de moléculas de água confinadas no espaço interlamelar, ou das hidroxilas presentes na estrutura lamelar.

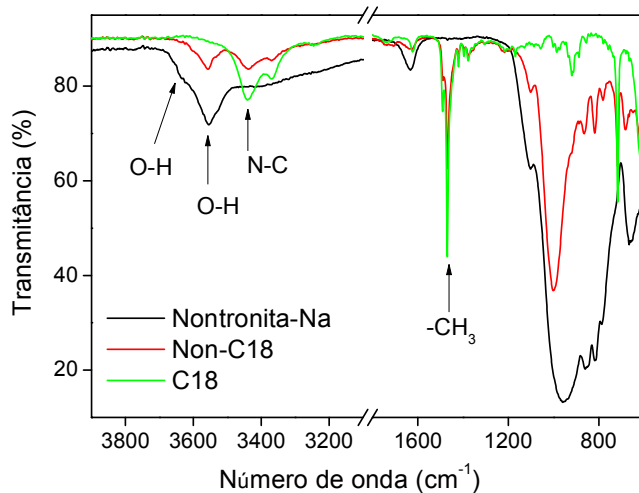


Figura IV.1 Espectros vibracionais das argilas Nontronita sódica, Nontronita organofilizada com C18, e do tensoativo C18.

O comportamento térmico das argilas naturais e organofilizadas foi avaliado por termogravimetria. A Figura IV.2 apresenta as curvas termogravimétricas das argilas naturais sob atmosfera de ar sintético, e verifica-se que as perdas de massa ocorrem em três etapas. A primeira, abaixo de 100°C, corresponde à evaporação de água fracamente adsorvida, o segundo pico centrado em 130°C é ocasionado pela evaporação de uma primeira camada de moléculas de água interlamelar, enquanto a perda em temperatura superior a 400°C é atribuída a perda de uma segunda camada de moléculas de água confinadas entre as lamelas⁵⁸. A argila Wyoming apresentou perda de massa total de 9%, a Nontronita de 12% e a Arizona de 19%.

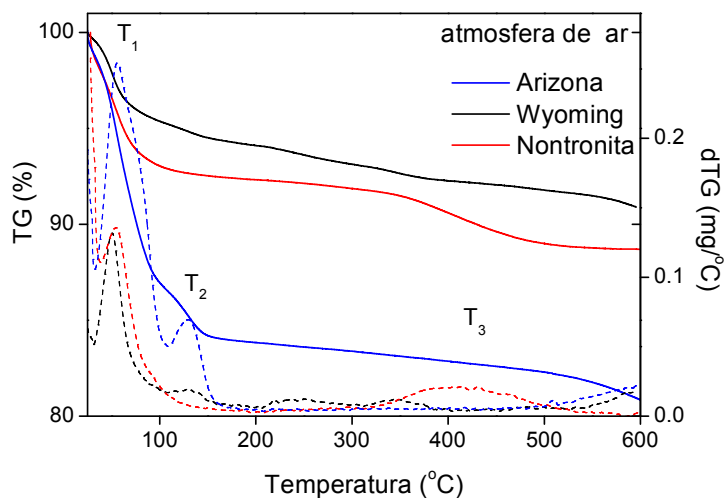


Figura IV.2 Curvas TG e dTG das argilas sódicas Arizona, Wyoming e Nontronita.

As análises termogravimétricas sob atmosfera de N₂ das argilas organofilizadas são apresentadas na Figura IV.3. O cátion C18 degrada-se a partir de 200°C em várias etapas sobrepostas, de forma que a perda de massa a 600°C foi de 50% na Arizona-C18, 42% na Wyoming-C18 e 41% Nontronita-C18.

Considerando que o grau de hidratação permaneceu constante após a troca catiônica, o tensoativo responde por 31% da massa da argila Arizona-C18, 33% da argila Wyoming-C18 e 29% da Nontronita. A quantidade de tensoativo adsorvido não apresentou correlação direta com a capacidade de troca catiônica (CTC) das argilas, que segue a ordem Arizona > Wyoming > Nontronita.

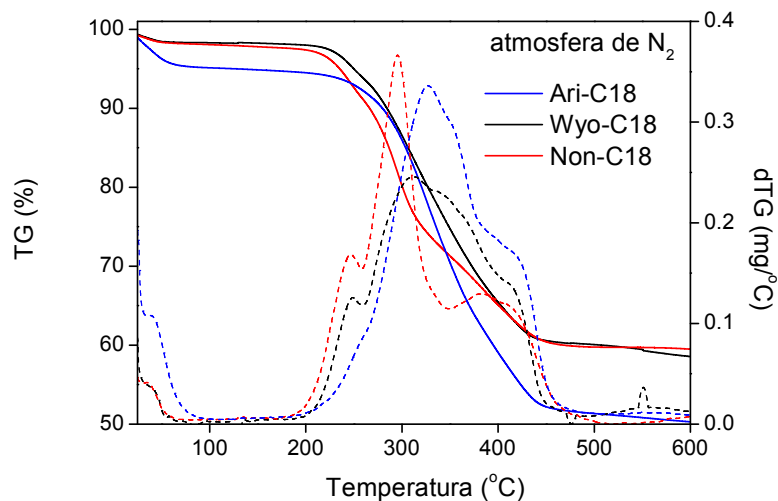


Figura IV.3 Curvas TG e dTG das argilas organofílicas Arizona-C18, Wyoming-C18 e Nontronita-C18. Análises realizadas sob atmosfera de N₂.

IV.3.2 Distância interlamelar e morfologia

A Figura IV.4 apresenta as curvas de SAXS das argilas organofilizadas e respectivos nanocompósitos preparados com o PMMA. Verificou-se que todos os nanocompósitos apresentaram estrutura do tipo intercalada, conforme é evidenciado pelos picos associados à distância basal das lamelas de argila.

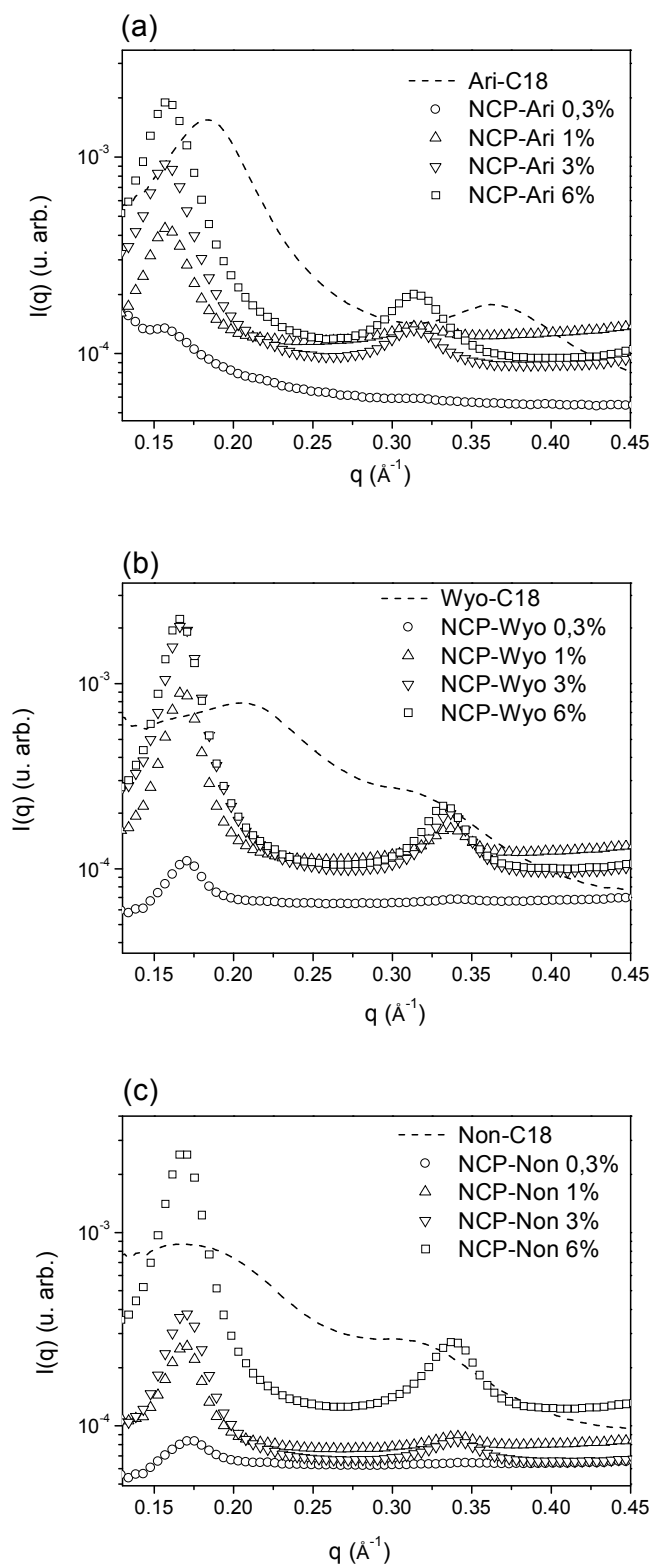


Figura IV.4 Curvas de espalhamento de raios X a baixos ângulos para as diferentes argilas e respectivos nanocompósitos: (a) Arizona-C18, (b) Wyoming-C18 e (c) Nontronita-C18.

As distâncias basais das argilas após a organofilização e intercalação do PMMA foram determinadas pela posição dos picos na Figura IV.4 e estão apresentadas na Tabela IV.1. A distância basal das argilas sódicas variou entre 10-12 Å.

Tabela IV.1 Distâncias basais das argilas após compatibilização e intercalação do PMMA.

Argila	Distância basal d_{001} (Å)				
	Argila-C18	NCP 0,3%	NCP 1%	NCP 3%	NCP 6%
Arizona	34,3	40,0	39,8	39,8	39,6
Wyoming	30,5	36,8	37,3	37,3	37,8
Nontronita	40,0	36,3	37,2	37,1	37,3

Está bem estabelecido na literatura que as diferentes distâncias basais observadas nas argilas organofilizadas são resultado das conformações que o tensoativo assume entre as lamelas de montmorilonita. Os fatores, que governam tal conformação, são o número de cadeias alquílicas ligadas ao nitrogênio, o tamanho dessas cadeias e a carga da lamela.

Por exemplo, Araújo *et al.* relataram uma distância basal de 22 Å em uma montmorilonita Wyoming organofilizada com o C18, enquanto Zidelkheir *et al.*, empregando montmorilonita Maghnia com quantidades de octadecilamônio entre 10 e 200 % da capacidade de troca catiônica da argila, mostraram que a distância basal da argila apresentou variação de 15 a 31 Å^{59; 60}

A Figura IV.5 propõe uma ilustração dos diferentes tipos de arranjo do tensoativo confinado entre as lamelas de montmorilonita. Os sais de amônio com apenas uma cadeia alquílica curta, adquirem conformação de monocamada com distância basal de cerca de 14 Å, enquanto os de cadeia mais longa arranjam-se sob a forma de bicamadas com distância por volta de 18 Å. Estruturas chamadas de pseudo-tricamadas resultam em distância basal de 22 Å e ocorrem em argilas montmorilonita com carga lamelar elevada, superior a 0,8 *e* (carga elementar), ou quando são empregados tensoativos com mais de uma cadeia alquílica ligadas ao nitrogênio. Nessas mesmas condições o tensoativo pode assumir a conformação denominada parafínica, que aumenta linearmente em função do tamanho da cadeia alquílica

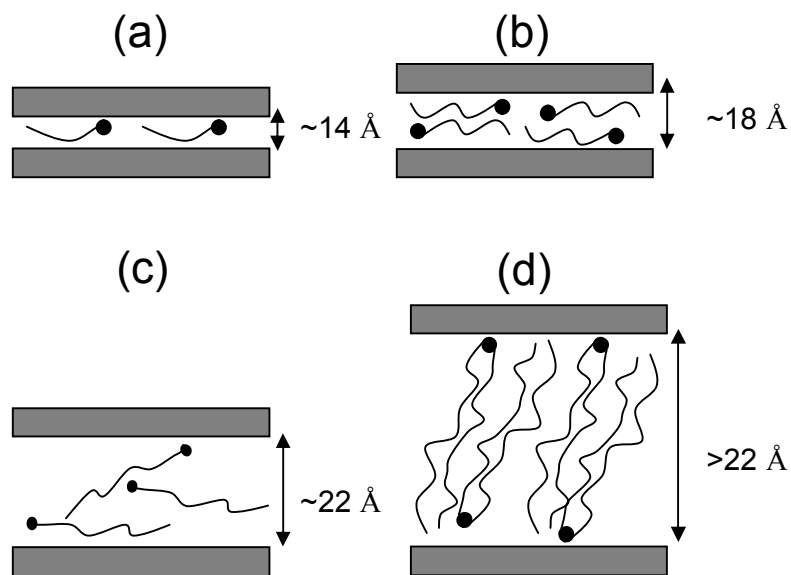


Figura IV.5 - Arranjo das cadeias de tensoativo intercaladas na argila montmorilonita: (a) tipo monocamada, (b) bicamada, (c) pseudo-tricamada e (d) tipo parafinico .Adaptado de [60]

Com base nas distâncias basais propõe-se que o empilhamento do tensoativo verificado no presente trabalho seja do tipo parafinico, como ilustrado na Figura IV.5 (d). Conforme descrito na parte experimental, para organofilizar as argilas foram empregadas quantidades fixas de C18, que equivaleram a 157 % da CTC da argila Wyoming, 100 % da CTC da argila Arizona e 174 % da CTC da argila Nontronita. Sendo assim, a distância basal de 40 Å apresentada pela Nontronita é conseqüente da carga parcial nas folhas tetraédricas aliada à elevada concentração de surfactante usada na troca catiônica.

Nanocompósitos com estrutura intercalada são formados pelo empilhamento de algumas poucas lamelas de argila. A relação entre tamanho dos cristalitos de argila na direção de d_{001} e a distância basal, ambos obtidos a partir das curvas apresentadas na Figura IV.4, permitiram estimar o número de lamelas em cada cristalito, conforme descrito no capítulo II. O número médio de lamelas nos empilhamentos é apresentado na Tabela IV.2 Verificou-se que as argilas formam pequenos agregados constituídos pelo empilhamento de algumas lamelas.

Tabela IV.2. Estimativa do número de lamelas de argila nos cristalitos dos nanocompósitos PMMA-montmorilonita

Argila	Número de lamelas no empilhamento		
	NCP 1%	NCP 3%	NCP 6%
Arizona	11	11	10
Wyoming	11	12	14
Nontronita	13	13	13

* O erro estimado com base na média dos dois harmônicos d_{001} e d_{002} é de ± 1 lamela.

IV.4 Estabilidade Térmica dos Nanocompósitos PMMA-MMT

IV.4.1 Estabilidade térmica dos nanocompósitos PMMA-MMT sob atmosfera de N_2

Os resultados das análises termogravimétricas sob atmosfera de N_2 são apresentados na Figura IV.6. Observa-se que as argilas aumentam ligeiramente a estabilidade térmica do PMMA, e que este aumento de estabilidade é proporcional à quantidade de argila empregada. Verifica-se também que tanto o PMMA quanto os nanocompósitos decompõem-se em três etapas, indicando que as argilas não alteram o mecanismo de decomposição do PMMA. Logo, o atraso na decomposição deve ser devido a efeitos de barreira de difusão dos gases formados na despolimerização, recombinação ou estabilização de radicais.

As curvas termogravimétricas da Figura IV.6 revelam ainda que a perda de massa da primeira etapa de decomposição tende a diminuir conforme a quantidade de argila no nanocompósito aumenta. Segundo discussão prévia (seção I.4) a primeira etapa de decomposição corresponde a despolimerização de segmentos cabeça-cabeça. Dessa forma pode-se inferir que a polimerização *in situ* de monômeros confinados entre as lamelas de argila resulta em cadeias poliméricas com menor proporção de segmentos cabeça-cabeça.

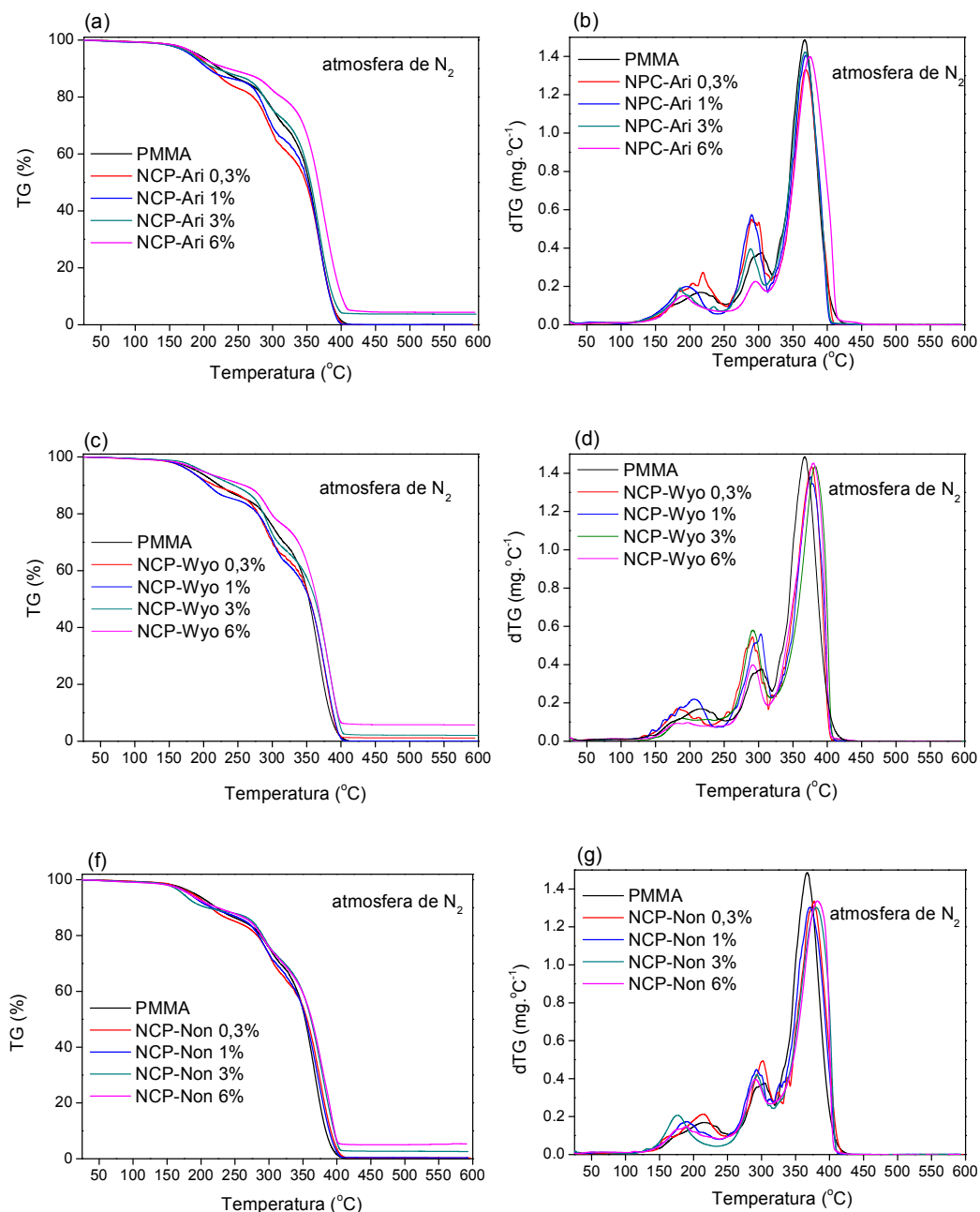


Figura IV.6 Curvas TG e dTG sob atmosfera de N₂ dos nanocompósitos obtidos com as argilas Arizona (a, b), Wyoming (c, d) e Nontronita (e, f).

A análise detalhada das derivadas das curvas termogravimétricas, curvas dTG apresentadas na Figura IV.7, permitiu elencar hipóteses mais precisas sobre os mecanismos de estabilização térmica desses nanocompósitos sob atmosfera de N₂. As curvas dTG dos nanocompósitos contendo as menores cargas de argila, agrupadas na Figura IV.7 (a), mostram que as argilas mais ricas em íons Fe, Wyoming e Nontronita, deslocaram a temperatura máxima da terceira etapa em 10°C. Por outro lado, conforme mostram as curvas dTG dos

nanocompósitos contendo a mais elevada carga de argila (Figura IV.7 (b)), os máximos da terceira etapa de decomposição se dispõem conforme a quantidade de íons Fe presente nas argilas Arizona < Wyoming < Nontronita. Entretanto, o nanocompósito contendo a argila Arizona é o último a se decompor.

Segundo Wilkie *et al.*, os efeitos de barreira de difusão (*inlet* e *outlet*) são mais pronunciados do que o de *radical trapping*. Os resultados alcançados mostram que, de fato, ocorre uma competição entre esses mecanismos, sendo que o efeito de seqüestro de radicais seria significativo, ou detectado, apenas para baixas cargas de argila³².

Sendo assim, concluí-se que o mecanismo de estabilização térmica dos nanocompósitos PMMA-MMT contendo 0,3 % m/m de argila se dá principalmente via *radical trapping*. Para os nanocompósitos PMMA-MMT contendo 6 % m/m de argila, a degradação é retardada tanto pelo *radical trapping* quanto pela barreira de difusão aos gases formados durante a decomposição.

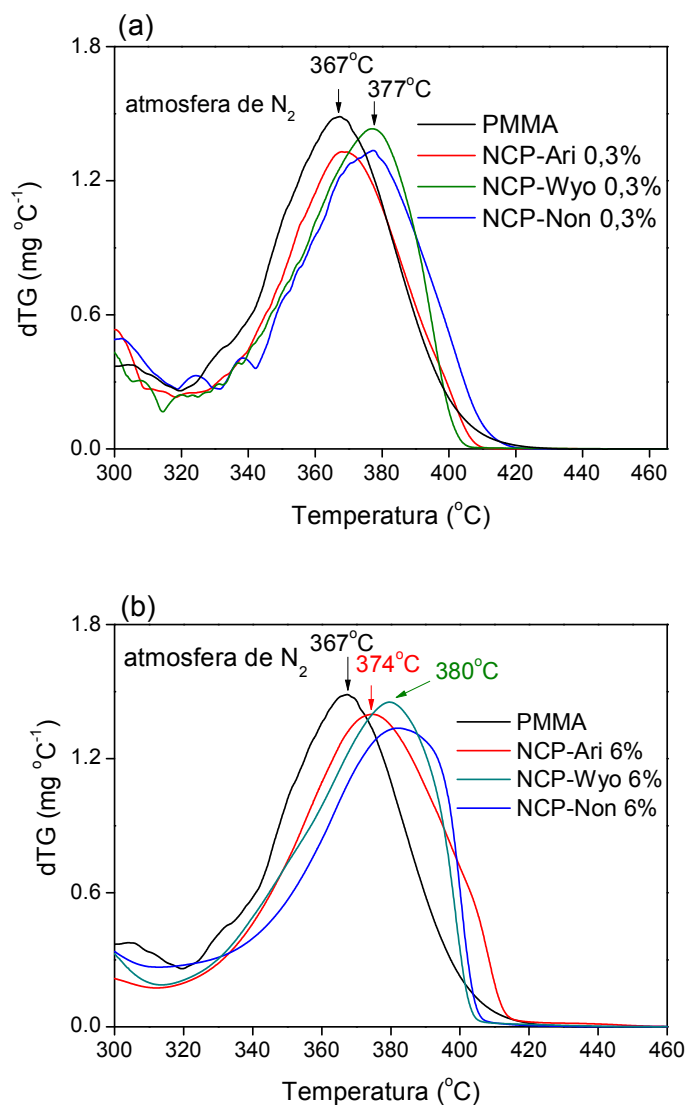


Figura IV.7 Curvas dTG sob atmosfera de N_2 para nanocompósitos contendo 0,3% (a) e 6% (b) em massa de argila.

IV.4.2 Estabilidade térmica dos nanocompósitos PMMA-MMT sob atmosfera de ar sintético

A Figura IV.8 apresenta as curvas TG e dTG dos nanocompósitos PMMA-MMT sob atmosfera de ar sintético. Note que o PMMA se decompõe em três etapas sobrepostas: E_{A1} com máximo em $183^\circ C$, E_{A2} centrada em $252^\circ C$ e E_{A3} em $292^\circ C$. Independentemente da natureza da argila, as curvas dTG, Figuras IV.8 (b), (d) e (f), mostram que a adição de 0,3%

m/m de argila praticamente não altera o número de etapas de decomposição do PMMA. Entretanto, o aumento gradual da quantidade de argila revela o surgimento de uma quarta etapa denominada E_{A4} . Isso significa que, sob atmosfera de ar sintético a presença de uma carga mínima de argila modifica o mecanismo de decomposição do PMMA. Assim, verifica-se então que, sob atmosfera de N_2 , as argilas atuam como estabilizantes inertes não alterando o mecanismo de degradação do polímero, ao passo que, sob atmosfera de ar, essas mesmas cargas inorgânicas se comportam como estabilizantes reativos.

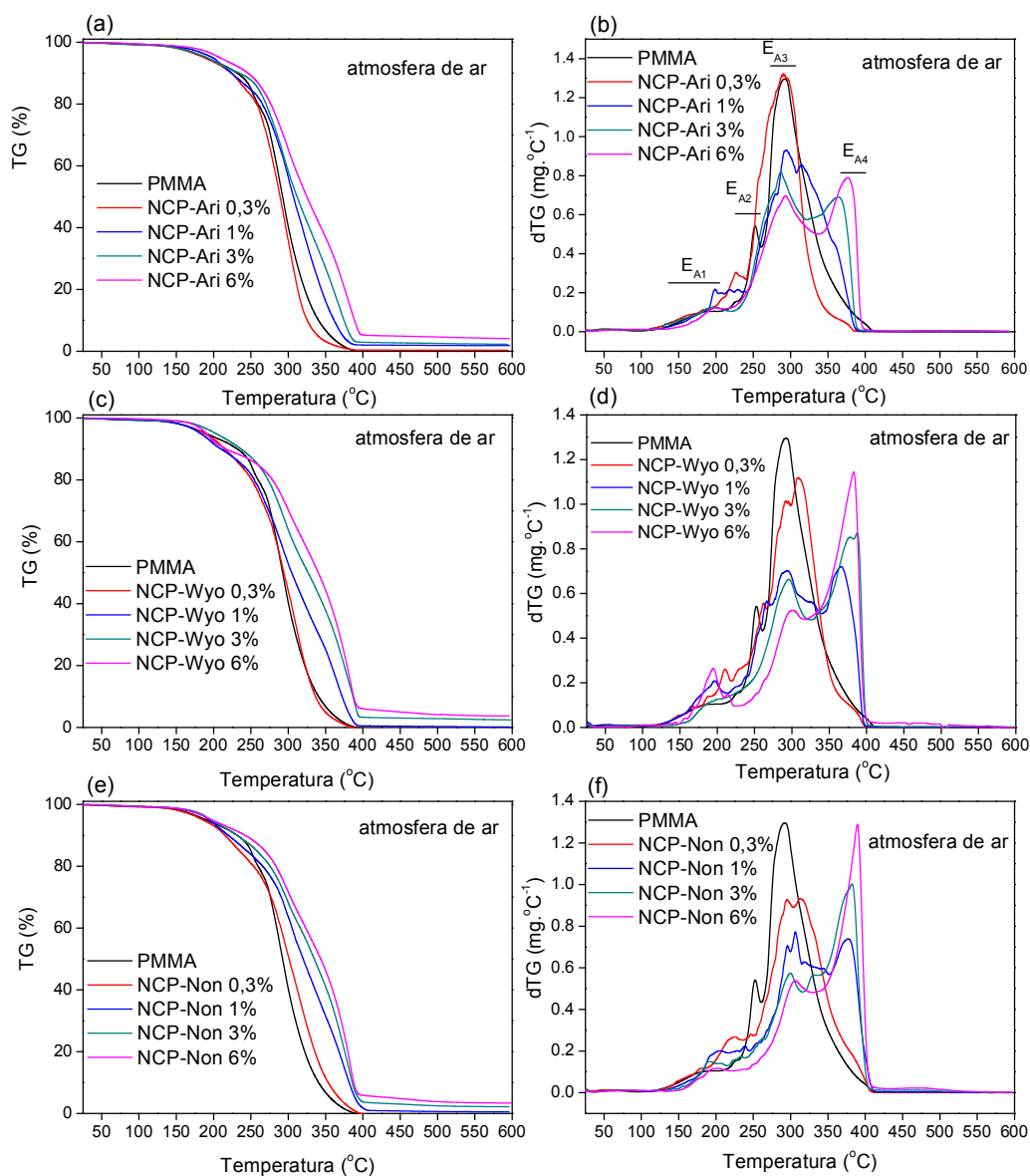


Figura IV.8 Curvas TG e dTG sob atmosfera de ar sintético dos nanocompósitos obtidos com a argila Arizona (a, b), Wyoming (c, d) e Nontronita (e, f).

A Figura IV.9 (a) compara as curvas dTG dos nanocompósitos PMMA-MMT contendo 0,3 % m/m de argila. Observa-se que a terceira etapa de degradação se desdobra em outras duas para os nanocompósitos preparados a partir das argilas Nontronita e Wyoming, enquanto esta mesma carga de Arizona não resulta em efeito semelhante. A avaliação desses resultados à luz da quantidade de íons Fe presente nas argilas confirma mais uma vez a hipótese de que, em baixas concentrações de argila, os efeitos de *radical trapping* são mais importantes do que os efeitos de barreira de difusão.

O *radical trapping* pode ser encarado de duas formas: a) o metal de transição abstrai um elétron do macroradical parando a reação de despolimerização; ou b) o metal se liga ao macroradical estabilizando-o, ou seja, aumentando seu tempo de vida. Maior tempo médio de vida do radical pode resultar em reações secundárias e recombinação com outros radicais, levando à diminuição na taxa de decomposição. Na curva dTG apresentada na Figura VI.9 (a) a evidência do *radical trapping* fica clara com a diminuição do coeficiente angular, ou seja, a reação se torna menos acelerada. A Figura IV.9 (c) mostra que quando empregado 6% em massa de argila, a influência do teor de íons Fe³⁺ não é evidenciada.

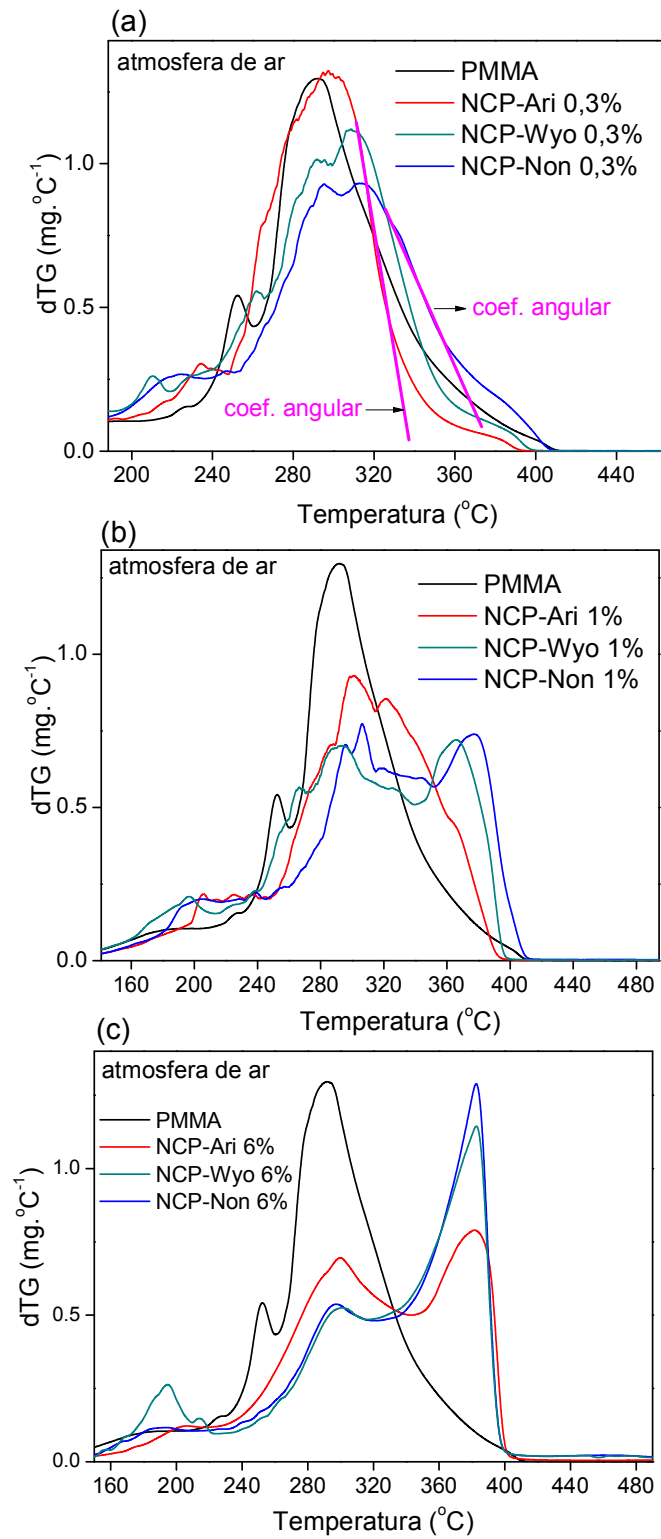


Figura IV.9 Curvas dTG sob atmosfera de ar sintético para os nanocompósitos contendo: (a) 0,3%, (b) 1% e (c) 6% em massa de argila.

De forma geral no que tange aos efeitos físicos, as argilas atuam tanto como barreira de difusão dos gases produzidos na decomposição quanto impedindo a entrada de oxigênio na matriz polimérica. Quanto aos efeitos de natureza química, verifica-se que as argilas ricas em Fe são mais eficientes independentemente da carga empregada, o que reforça a hipótese de seqüestro e/ou estabilização de radicais.

IV.5 Conclusões sobre a estabilidade térmica

A argila confere estabilidade térmica ao polímero em ambas as atmosferas estudadas, entretanto, a magnitude da estabilização é mais importante sob ar do que sob N₂. Os mecanismos de estabilização mostram-se dependentes da atmosfera.

Sob atmosfera de N₂ os nanocompósitos degradam-se em três etapas, assim como o PMMA, isso significa que nesse ambiente as nanopartículas de argila atuam como cargas inertes. O deslocamento da temperatura de decomposição aumenta de acordo com o aumento da carga de argila. Em baixas cargas de argila, *e.g.*, 0,3%, a magnitude da estabilização acompanha a quantidade de Fe presente na argila. Entretanto para cargas elevadas, como 6% não se observa qualquer relação entre a estabilização e o teor de íons Fe.

Sob atmosfera de ar sintético, a adição das nanopartículas de argila altera o mecanismo de decomposição do PMMA. Observa-se o surgimento de uma quarta etapa, que se torna mais pronunciada conforme há aumento na quantidade de argila adicionada. A magnitude da estabilização é proporcional ao teor de argila empregado. Verificou-se também que para baixas cargas de argila, 0,3% e 1%, o deslocamento da temperatura de decomposição depende da quantidade de íons Fe³⁺ presentes na argila.

Sendo assim, os resultados mostram que as argilas podem atuar como estabilizantes inertes ou reativos dependendo da atmosfera. Notou-se ainda que exista uma correlação entre a magnitude da estabilização e a quantidade íons Fe presente na argila.

IV.6 Transformações químicas das argilas MMT

O estudo da ordem local dos íons Fe presentes na montmorilonita requer uma descrição estrutural mais precisa do que aquela apresentada no capítulo I.

As argilas montmorilonita são filossilicatos (silicatos lamelares) com estrutura dioctaédrica (onde cada átomo de O, ou grupo OH, é rodeado por dois cátions). As argilas empregadas nesse estudo cristalizam-se no grupo espacial C2 com estrutura tipo *cis*-octaédrica vacante, como ilustrado na Figura IV.10⁸. Os sítios *V* representam as vacâncias na camada octaédrica, os sítios *S* são sítios octaédricos ao redor do átomo de Fe, que constituem o centro de interesse desse estudo, e finalmente, os sítios *T* são os sítios tetraédricos.

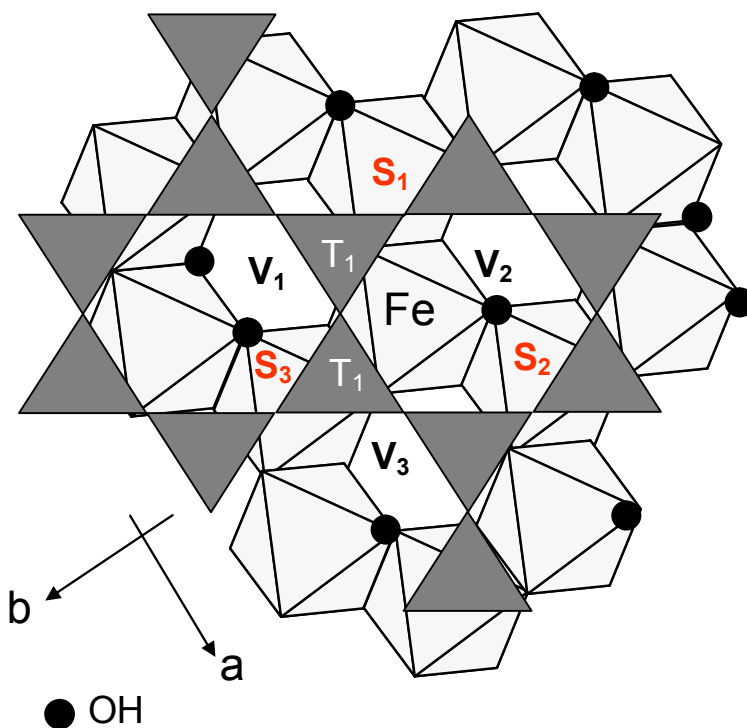


Figura IV.10 - Estrutura da argila montmorilonita. Os sítios *V* são vacâncias, *S* fazem parte da camada octaédrica, e *T* constituem a camada tetraédrica, adaptado de Vantelon *et al.*⁶²

IV.6.1 Refinamento estrutural das argilas naturais a temperatura ambiente

A ordem local em torno dos átomos de Fe foi estudada por espectroscopia de absorção de raios X, a partir do refinamento da estrutura das argilas, a temperatura ambiente e considerando a primeira e a segunda esfera de coordenação dos íons Fe. O objetivo desse procedimento consistiu em:

- i) Descrever o ambiente químico dos íons Fe a temperatura ambiente, e verificar se os resultados são coerentes com àqueles modelos descritos na literatura.
- ii) Testar os valores de:

E_0 – energia mínima do fotoelétron.

S_0^2 – Fator de redução de amplitude.

A Figura IV.11 apresenta os espectros EXAFS e as respectivas transformadas de Fourier (TF) das argilas naturais Arizona, Wyoming e Nontronita. Observa-se que os espectros das argilas Arizona e Wyoming são parecidos, mas distintos do espectro da argila Nontronita. O pico P_1 das funções de distribuição radial corresponde à primeira esfera de coordenação dos íons Fe, que é composta por seis átomos de oxigênio coordenando os íons Fe^{3+} em geometria octaédrica. Os picos P_2 e P_3 correspondem respectivamente aos sítios octaédricos, S , e tetraédricos, T , apresentados na Figura IV.10. A segunda esfera de coordenação coloca em evidência a diferença entre as argilas Arizona-Wyoming e argila Nontronita.

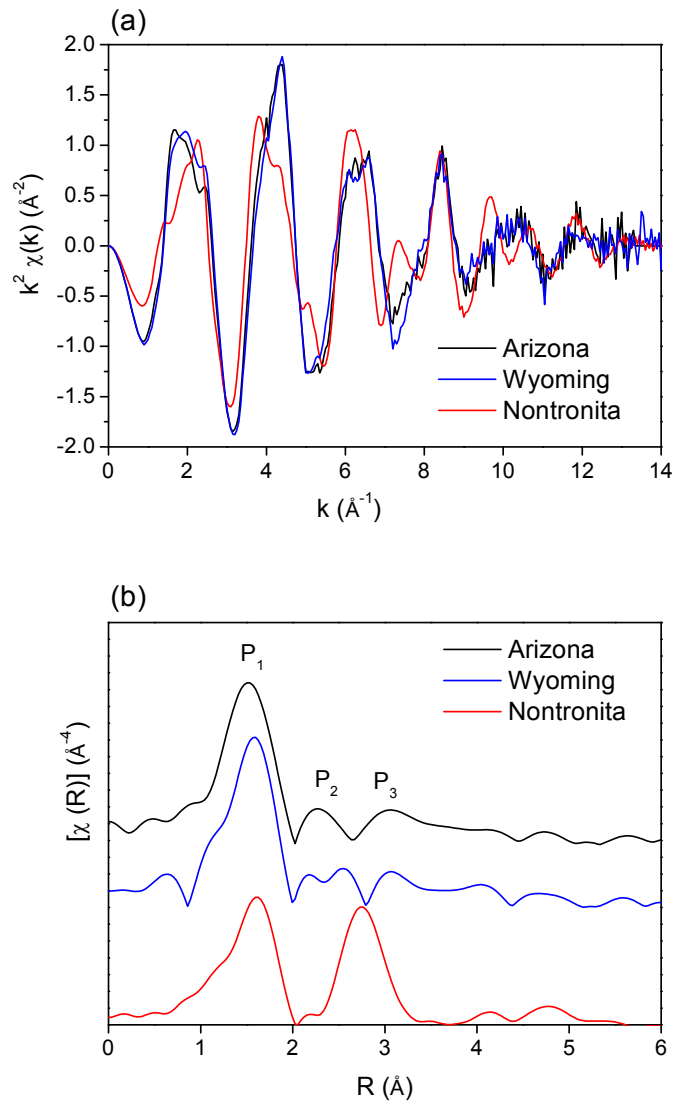


Figura IV.11 Espectros EXAFS (a) e as respectivas TF (b) das argilas naturais Arizona, Wyoming e Nontronita.

A ordem local em torno dos átomos de Fe das argilas Wyoming e Arizona foi previamente estabelecida por Vantelon *et al.*⁶². Na argila Arizona os octaédros contendo íons Fe estão dispostos aos pares em posição adjacente, ou seja, compartilhando arestas. Enquanto, na argila Wyoming os sítios contendo íons Fe^{3+} são cercados por três octaédros contendo íons Al^{3+} , como ilustrado na Figura IV.12.

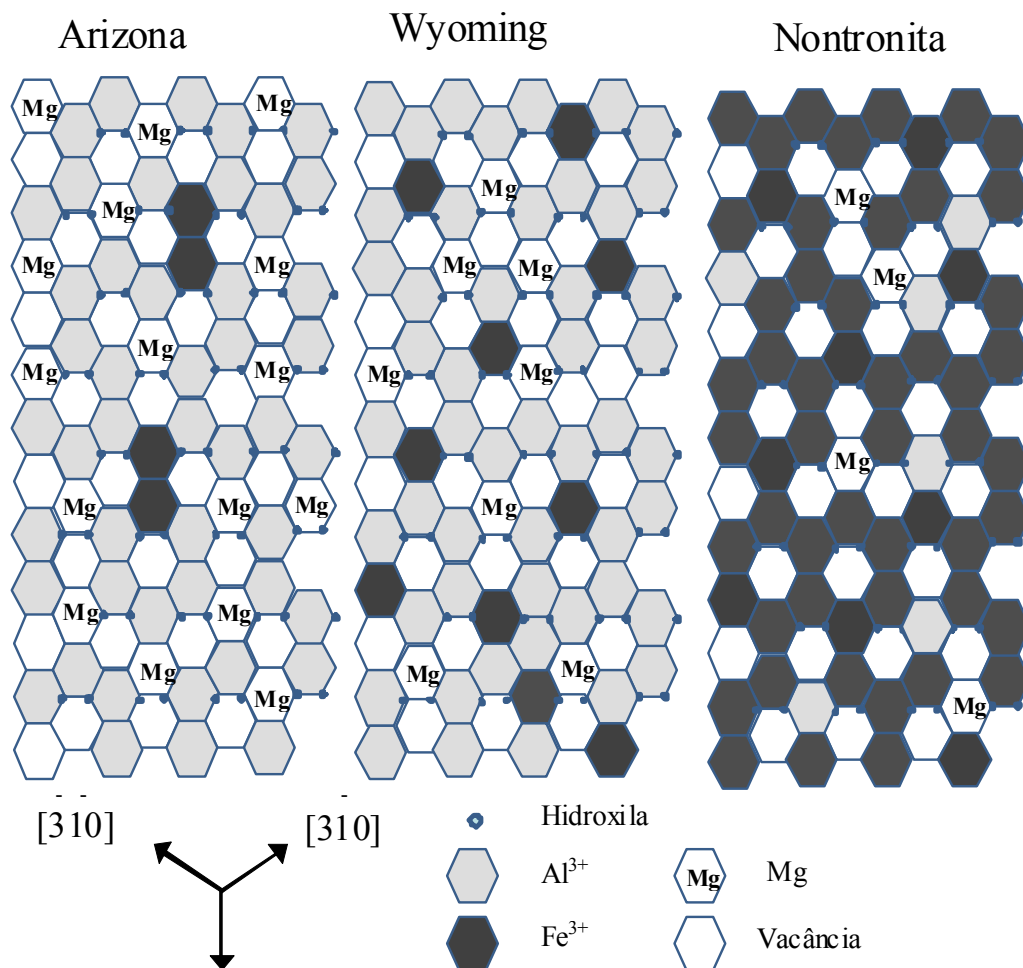


Figura IV.12 Distribuição de íons Fe³⁺ na camada octaédrica das argilas Arizona, Wyoming e Nontronita adaptado de Vantelon *et al.*⁶²

Empregando esse modelo, o refinamento da estrutura da primeira e da segunda esfera de coordenação das argilas Arizona e Wyoming foi efetuado. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela IV.3 e na Figura IV.13, que evidencia o bom ajuste entre os dados experimentais e os refinados.

Tabela IV.3 Parâmetros experimentais resultantes do refinamento estrutural das primeira e segunda esferas de coordenação do Fe nas argilas Arizona e Wyoming.

	Camada	Átomo.	N	r (Å)	σ^2 (10^{-3} Å ²)	R (%)
Arizona	Octaédrica	O	6 ^f	1,98 ^a	4,9 ^a	5,4
	Octaédrica	Al	2 ^f	3,01 ^a	4,0 ^a	
	Octaédrica	Fe	1 ^f	3,00 ^a	4,7 ^a	
Wyoming	Octaédrica	O	6 ^f	1,99 ^a	5,3 ^a	2,3
	Octaédrica	Al	3 ^f	3,00 ^a	5,7 ^a	
	Tetraédrica	Si	4 ^f	3,19 ^a	10 ^a	

^f- Parâmetro fixado durante os refinamentos

^a- Parâmetro ajustado durante os refinamentos

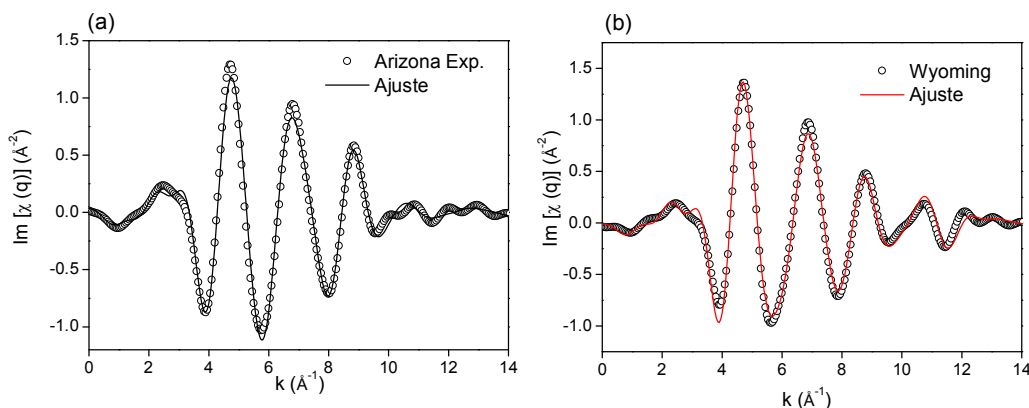


Figura IV.13 Transformada de Fourier inversa e refinamento das primeira e segunda esferas de coordenação para as argila Arizona (a) e Wyoming (b)

De acordo com a composição química previamente apresentada no início desse capítulo a camada octaédrica da argila Nontronita é composta quase exclusivamente por íons Fe^{3+} . Isto indica que os sítios S_1 , S_2 e S_3 , destacados na Figura IV.10, são em sua maioria preenchidos por íons Fe^{3+} 63.

A função de distribuição radial apresentada na Figura IV.14 (a) mostra dois picos, o primeiro deles, assim como nas argilas Wyoming e Arizona é atribuído ao seis átomos de oxigênio que coordenam o íon Fe^{3+} . O elevado conteúdo de íons Fe^{3+} na camada octaédrica transforma o duplete observado nas argilas Wyoming e Arizona (Figura IV.11), no singlete assinalado P_2 na Figura IV.14. Esta mudança na função de distribuição radial também foi verificada por Vantelon *et al.*, que estudaram argilas com diferentes proporções de Fe^{3+} na

camada octaédrica⁶². Os íons Fe^{3+} produzem um sinal mais intenso do que os íons Al^{3+} em altos valores de k , devido a diferença na amplitude de retrodifusão desses átomos. As amplitudes de retrodifusão do Al e Fe foram simuladas no pacote IFEFFIT e são apresentadas na Figura IV.15. Observa-se que a amplitude de retrodifusão do Al é maior em menores valores de k , enquanto o comportamento do Fe é o inverso, e é por isso que na argila Nontronita o pico P_2 é mais intenso do que nas demais.

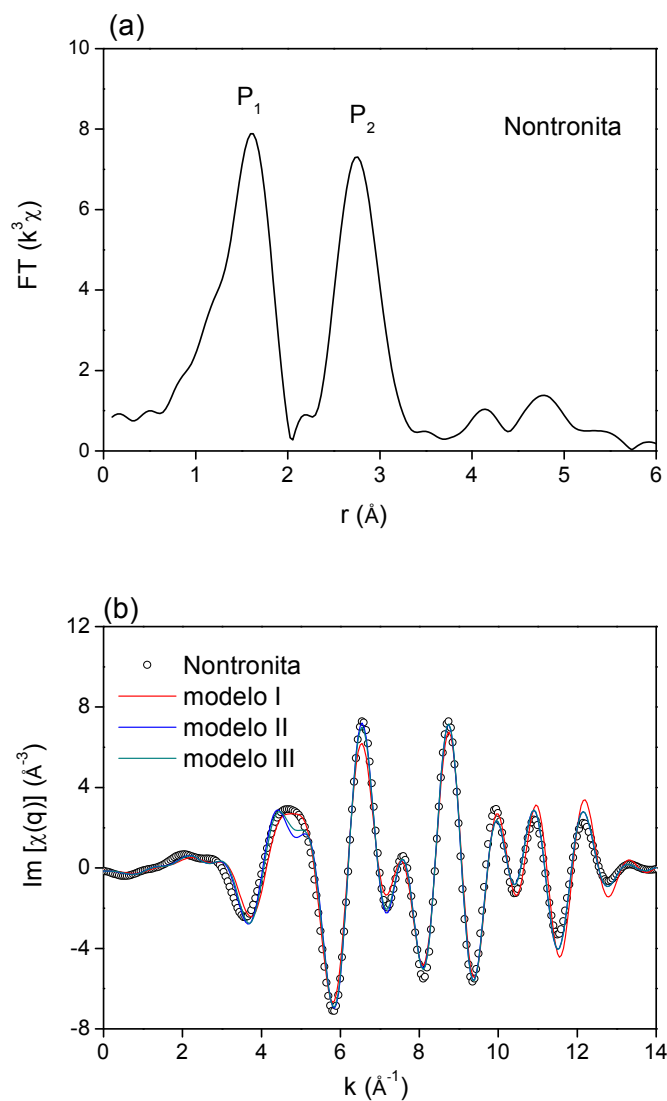


Figura IV.14 (a) TF do espectro EXAFS da argila Nontronita na borda do Fe, P_1 corresponde a primeira esfera de coordenação e P_2 corresponde a segunda; (b) TF inversa do espectro EXAFS experimental, e respectivos ajustes.

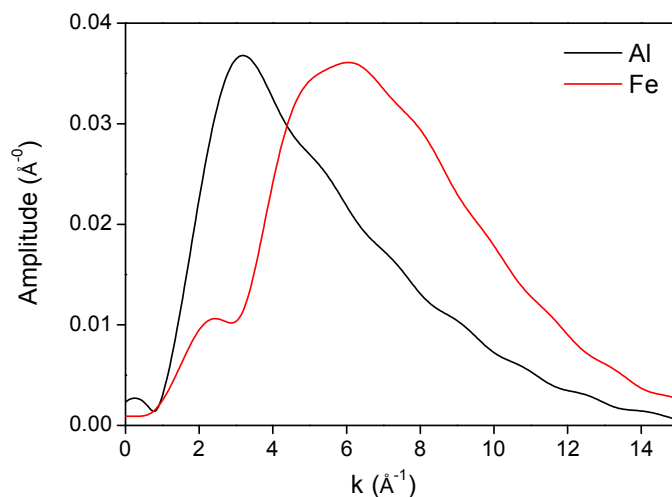


Figura IV.15 Simulação da amplitude de retrodifusão de Al e Fe.

Para verificar essa afirmação, foram refinadas as posições dos átomos que compõem a primeira e a segunda esfera de coordenação da argila Nontronita.

No primeiro modelo empregado para o ajuste, chamado de modelo I, propõe-se que o átomo absorvedor seja hexacoordenado pelo oxigênio, e a segunda esfera de coordenação é composta pelos sítios octaédricos contendo apenas Fe. O espectro EXAFS experimental, bem como o ajuste do modelo I, são apresentados na Figura IV.14 (b) e os parâmetros estruturais são apresentados na Tabela IV.4.

Entretanto, os resultados cristalográficos mostram que os átomos localizados nos sítios *T* e nos sítios *S*, situam-se praticamente à mesma distância do átomo de Fe absorvedor, indicando que o pico P_2 , destacado na Figura IV.14 (a), contém as contribuições dos sítios tetraédricos além das contribuições dos sítios octaédricos⁸. Sendo assim, decidiu-se refinar a estrutura incluindo as contribuições dos sítios tetraédricos, T_1 , no chamado modelo II, considerando os dados da literatura, que relata a composição química da camada tetraédrica como sendo $[Si_{7,57}Al_{0,01}Fe^{2+}_{0,42}]$, ou seja, majoritariamente constituída por Si. A Tabela IV.4, bem como a Figura IV.14 (b), mostram que a inclusão da camada tetraédrica nos refinamentos (modelo II), melhora sua qualidade.

Por outro lado, a composição química da camada octaédrica, $[Al_{0,52} Fe^{3+}_{3,32} Mg_{0,17}]$, mostra que cerca de 20% dos sítios *S* são ocupados por Al ou Mg, ao invés de Fe. Então, no modelo III, 1/5 dos átomos de Fe foram substituídos por Al. Os resultados apresentados na Tabela IV.4 mostram que o erro do ajuste diminuiu de 2,3% para 1,7%, após essa substituição. É importante ressaltar que na Figura IV.14 (b), onde são apresentadas as curvas experimentais e os ajustes, não são observadas mudanças significativas.

Tabela IV.4 Parâmetros experimentais resultantes dos ajustes da primeira e segunda esferas de coordenação do Fe na argila Nontronita.

Modelo	Camada	At	N	r (Å)	σ^2 (10^{-3} \AA^2)	R (%)
Modelo I	Octaédrica	O	6 ^f	2,01 ^a	5 ^a	4,3
	Octaédrica	Fe-Oct	3 ^f	3,08 ^a	3 ^a	
Modelo II	Octaédrica	O	6 ^f	2,01 ^a	5 ^a	2,3
	Octaédrica	Fe-Oct	3 ^f	3,08 ^a	4 ^a	
	Tetraédrica	Si-Tet	4 ^f	3,26 ^a	6 ^a	
Modelo III	Octaédrica	O	6 ^f	2,01 ^a	5 ^a	1,7
	Octaédrica	Fe-Oct	2,4 ^a	3,09 ^a	3 ^a	
	Octaédrica	Al-Oct	0,6 ^a	2,92 ^a	3 ^a	
	Tetraédrica	Si_Tet	4 ^f	3,26 ^a	6 ^a	

^f- Parâmetro fixado durante os refinamentos

^a- Parâmetro ajustado durante os refinamentos

Baseado nos resultados relatados no trabalho de Vantelon *et al.*, e nos refinamentos da estruturas desse trabalho, a Figura IV.12 propõe a distribuição dos íons Fe^{3+} nas camadas octaédricas. Note que os sítios octaédricos da Nontronita são majoritariamente ocupados por íons Fe^{3+} .

IV.6.2 Evolução térmica da ordem local dos íons Fe nas argilas MMT

O comportamento da estrutura local dos íons Fe^{3+} , presentes nas argilas naturais, foi acompanhado em função da temperatura. As amostras foram aquecidas a taxa de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ desde a temperatura ambiente até 450°C . Durante o aquecimento das amostras os espectros de absorção de raios X foram coletados com resolução temporal de 1 s. Os espectros apresentados correspondem à média de um conjunto de espectros, conforme descrito nas respectivas Figuras.

Argila Arizona

O comportamento da borda de absorção dos íons Fe presentes na argila Arizona, em função da temperatura, é apresentado na Figura IV.16. Os ruídos observados são atribuídos a baixa concentração de íons Fe nessa argila, que é de 0,29 % at. Uma eventual redução dos íons Fe^{3+} causaria o deslocamento da borda de absorção para menor energia. Entretanto, não foi observada qualquer mudança na borda de absorção, indicando que o estado de oxidação do Fe^{3+} se mantém inalterado durante o aquecimento.

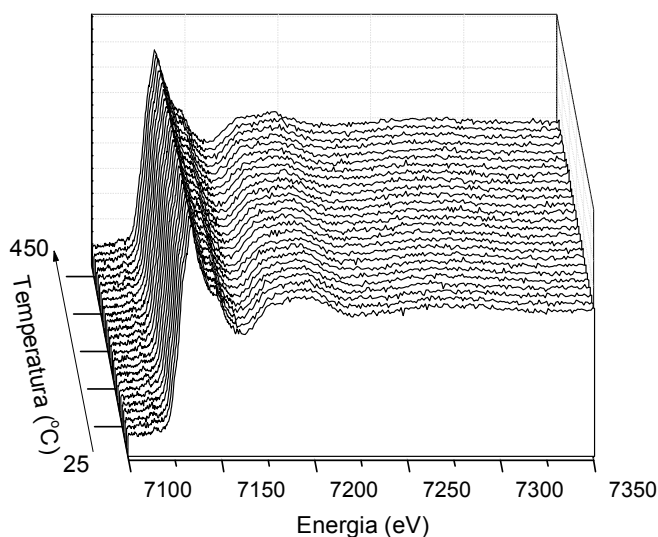


Figura IV.16 Evolução da borda de absorção de raios X registrada *in situ* durante o tratamento térmico da argila Arizona. Cada espectro corresponde à média de 10 espectros com resolução temporal de 1 s.

A Figura IV.17 apresenta a borda de absorção dos íons Fe^{3+} na argila Arizona (a), as oscilações EXAFS no espaço de k (b), e finalmente, as funções de distribuição radial (c).

A Figura IV.17 (a) detalha a forma da borda de absorção dos íons Fe^{3+} a 25°C , 450°C e do resíduo obtido após o aquecimento e resfriamento da argila Arizona. Não são observadas mudanças na forma do espectro, exceto pela ligeira redução no máximo do coeficiente de absorção à 450°C , que é causada pelo aumento da desordem estrutural.

Na Figura IV.17 (b) verifica-se que a amplitude das oscilações é amortecida na temperatura de 450°C , e também pode ser atribuída ao aumento da desordem estrutural causada pelo aumento da vibração dos átomos. Esta desordem é representada pelo fator de Debye-Waller, que incorpora tanto fatores dinâmicos como o acima citado, quanto fatores estáticos como as descontinuidades estruturais.

As funções de distribuição radial, ou simplesmente TF, apresentam três picos identificados na Figura IV.17 (c). O primeiro pico reflete a primeira esfera de coordenação dos átomos de Fe, que é constituída por seis átomos de oxigênio distribuídos em geometria octaédrica. As simulações realizadas mostraram que ambos os picos (P_2 e P_3) ocorrem devido à segunda esfera de coordenação, que é composta principalmente por íons Al^{3+} e Fe^{3+} . Os espectros indicam que o aumento de temperatura não acarreta mudanças de fase cristalográfica da argila. Tanto as oscilações EXAFS quanto a TF do resíduo obtido após o aquecimento-resfriamento apresentam redução de amplitude, que pode ser atribuída à desordem estrutural causada pelo aquecimento da amostra.

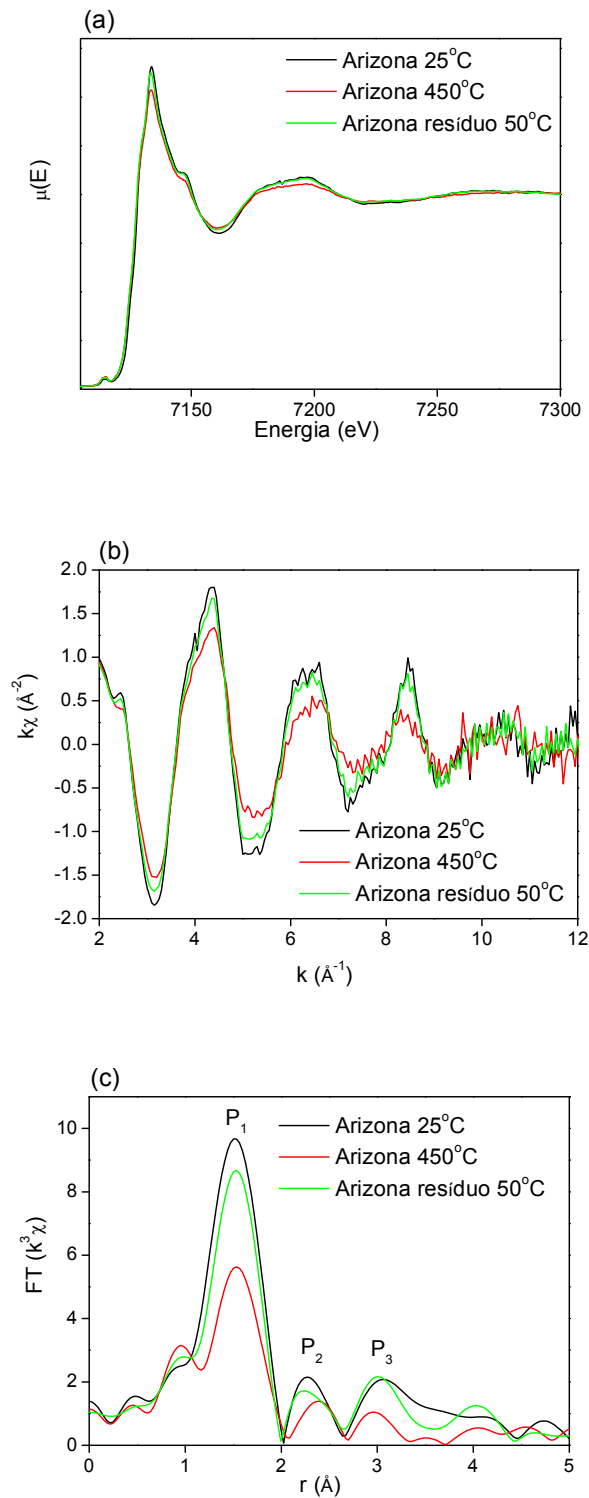


Figura IV.17 Espectros de absorção de raios X da argila Arizona a 25°C, 450°C e resíduo obtido após o tratamento térmico e resfriamento: (a) parte XANES do espectro, (b) parte EXAFS e (c) TF do espectro EXAFS.

Os resultados apresentados nesse estudo são consistentes àqueles apresentados por Grenall, que acompanhou a decomposição térmica de argilas montmorilonita para avaliar a atividade catalítica, e verificou que fase montmorilonita é estável até 760°C, e que a partir dessa temperatura a fase montmorilonita se transforma em espinélio ⁶⁴.

Argila Wyoming

A evolução da borda de absorção dos íons Fe presentes na argila Wyoming em função da temperatura é apresentada na Figura IV.18. Verifica-se que a forma do espectro a 450°C é ligeiramente diferente do espectro inicial.

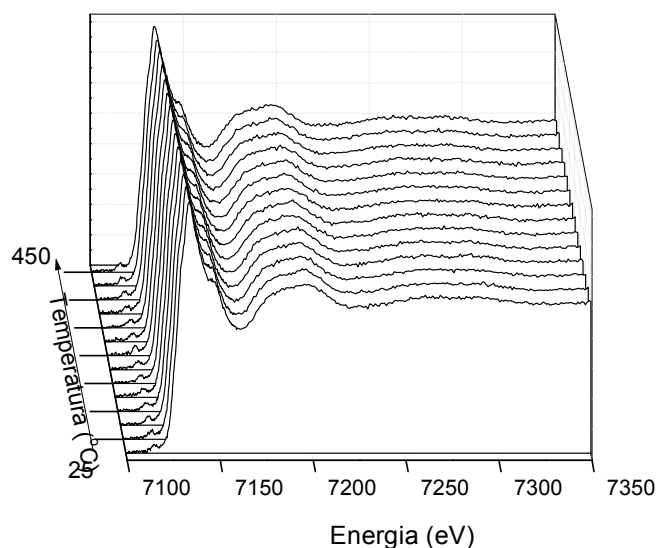


Figura IV.18 Evolução da borda de absorção de raios X registrada *in situ* durante o tratamento térmico da argila Wyoming. Cada espectro corresponde a média de 10 espectros com resolução temporal de 1 s

A Figura IV.19 (a) apresenta a borda de absorção dos íons Fe presentes na argila Wyoming a 25°C, a 450°C e do resíduo obtido após o aquecimento e resfriamento da referida argila. A Figura IV.19 (b) detalha a parte EXAFS dos espectros de absorção no espaço de k (\AA^{-1}), enquanto na Figura IV.19 (c) são mostradas as TF destes espectros. O deslocamento observado na borda de absorção de -0,3 eV na amostra tratada a 450°C, persiste mesmo após o resfriamento do resíduo. Contudo, verifica-se uma tendência de retorno da borda de absorção para a posição original.

Assim como na argila Arizona, o espectro EXAFS da Wyoming sofre apenas redução de amplitude nas oscilações, mas a fase se mantém a mesma. Este fato também é observado

na TF, onde constata-se apenas redução na amplitude dos picos, e não mudanças de posição.

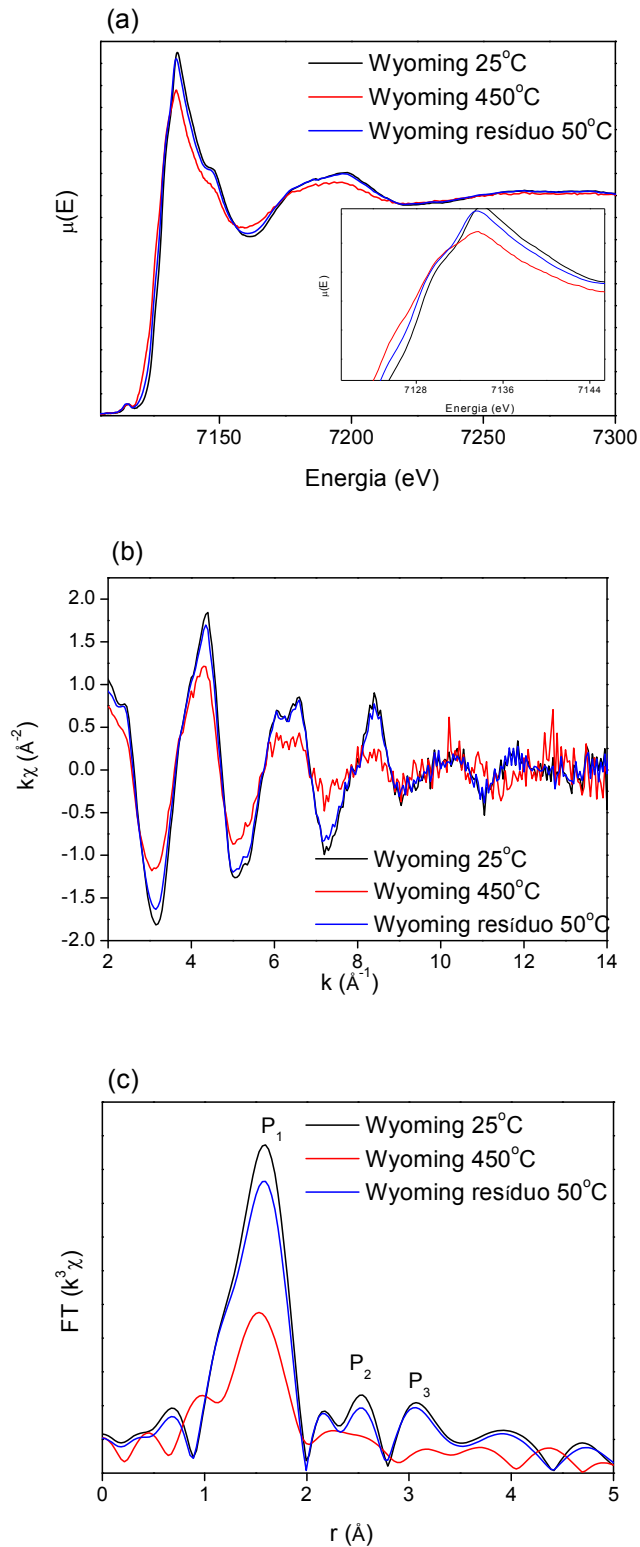


Figura IV.19 Espectros de absorção de raios X da argila Wyoming a 25°C, 450°C e resíduo obtido após o tratamento térmico e resfriamento. (a) parte XANES do espectro, (b) parte EXAFS e (c) TF do espectro EXAFS.

A forma, assim como a energia das bordas de absorção, é função da estrutura eletrônica do átomo absorvedor (estado de oxidação, ocupação dos orbitais e estados de *spin*), da distância entre o átomo central e os átomos vizinhos, e da geometria da esfera de coordenação.

No intuito de melhor compreender o efeito do tratamento térmico sobre o ambiente químico dos íons Fe, o refinamento da estrutura proposta foi realizado a partir do espectro obtido a 450°C. Inicialmente, a primeira esfera de coordenação, pico P₁ da Figura IV.19 (c), foi isolada e submetida a uma transformação de Fourier inversa, que permitiu extrair a contribuição da primeira esfera de coordenação ao espectro EXAFS. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela IV.5, bem como na Figura IV.20, na qual pode-se comparar o espectro experimental com as simulações.

Considerando os resultados estruturais refinados para a argila Wyoming a temperatura ambiente, três modelos foram empregados no refinamento estrutural. Inicialmente, no modelo I, foram fixados os mesmos parâmetros e o resultado mostra que as oscilações apresentam a mesma fase, entretanto a amplitude experimental é menor. No modelo II, a distância Fe-O foi fixada em 1,99 Å (distância Fe-O da argila Wyoming a temperatura ambiente) e o fator de temperatura σ^2 foi refinado. O fator de Debye-Waller, ao quadrado, resultante deste refinamento aumenta de $5,3 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$, na temperatura ambiente, para $12,2 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$ a 450°C. Este resultado é consistente com a conseqüente desordem estrutural promovida pelo aumento da temperatura. No modelo III, que apresentou melhor concordância com o espectro experimental, a distância foi novamente liberada para refinamento enquanto o fator de temperatura foi mantido constante; a distância Fe-O resultante é de 2,01 Å e o fator de Debye-Waller é de $12,7 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$.

Tabela IV.5 Parâmetros experimentais resultantes do refinamento da primeira esfera de coordenação do Fe na argila Wyoming a 450°C.

Amostra	Camada	At	N	r (Å)	$\sigma^2 (10^{-3} \text{ \AA}^2)$	R (%)
Modelo I	Octaédrica	O	6 ^f	1,99 ^f	5,3 ^f	67,1
Modelo II	Octaédrica	O	6 ^f	1,99 ^f	12,2 ^a	2,3
Modelo III	Octaédrica	O	6 ^f	2,01 ^a	12,7 ^a	>1

^f - Parâmetro fixado durante os refinamentos

^a - Parâmetro ajustado durante os refinamentos

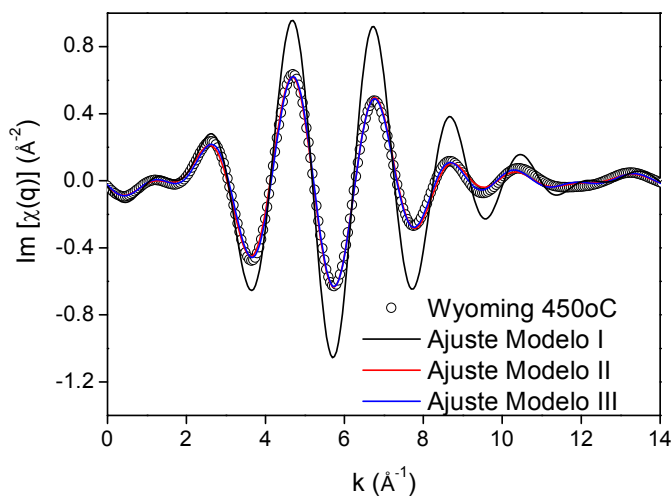


Figura IV.20 Comparação do espectro experimental com as simulações, empregando três modelos no refinamento estrutural.

Em suma, à temperatura de 450°C, a distância de ligação Fe-O é incrementada em 0,02 Å. Ao mesmo tempo em que isso poderia estar relacionado ao aumento da desordem estrutural, que é verificada pelo valor do fator de Debye-Waller, esta variação de distância é muito pequena para ser responsável pelo deslocamento da borda de absorção. De fato, uma variação de até 0,02 Å na distância ligação é usualmente considerada como dentro do intervalo de erro da espectroscopia de absorção de raios X.

Dessa forma, conclui-se que o ligeiro deslocamento da borda de absorção é causado pela desordem estrutural, e não pelo aumento da distância média da ligação Fe-O.

Argila Nontronita

A Figura IV.21 (a) apresenta a evolução da borda de absorção dos íons Fe presentes na argila Nontronita. Os espectros indicam que, assim como a argila Wyoming, a argila Nontronita sofre ligeiro deslocamento da borda de absorção, que também ocorre em uma única etapa. Este deslocamento iniciou-se a partir de 150°C, de forma semelhante à argila Wyoming.

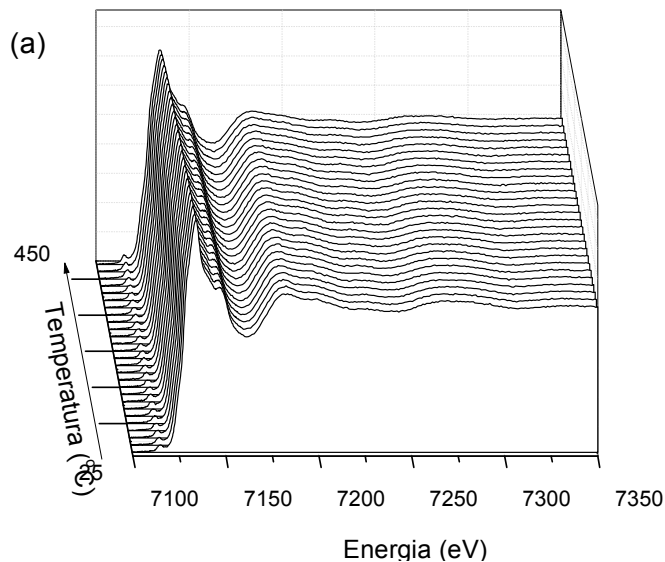


Figura IV.21 (a) Evolução da borda de absorção de raios X registrada *in situ* durante o tratamento térmico da argila Nontronita.

A Figura IV.22 apresenta as bordas de absorção dos íons Fe para a argila Nontronita a 25°C e 450°C (Fig. IV. 22 (a)), as respectivas oscilações EXAFS (Fig. IV.22 (b)) e as funções de distribuição radial (Fig. IV.22 (c)). Assim como verificado para a argila Wyoming observa-se, um ligeiro deslocamento da borda de absorção para região de menor energia, quando a argila nontronita se encontra a 450°C. A amplitude das oscilações EXAFS, bem como a intensidade dos picos da TF também foram amortizadas.

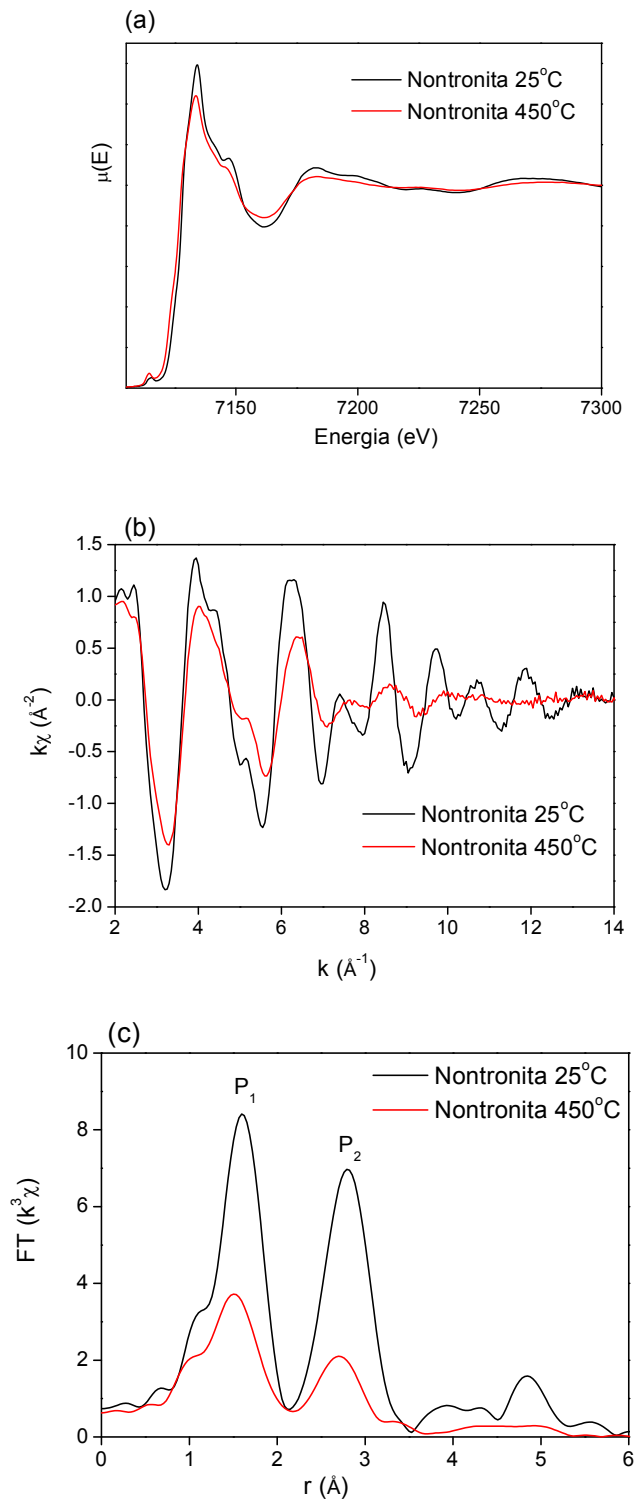


Figura IV.22 Espectros de absorção de raios X da argila da Nontronita a 25°C, 450°C e resíduo obtido após o tratamento térmico e resfriamento: (a) parte XANES (b) parte EXAFS e (c) TF do espectro EXAFS.

Em analogia com os estudos anteriores, o ambiente químico da argila Nontronita a 450°C, foi analisado a partir do refinamento estrutural da primeira esfera coordenação. Dois modelos foram empregados no ajuste. No modelo I empregaram-se os mesmos parâmetros estruturais obtidos a temperatura ambiente. Já no modelo II, a distância Fe-O e o fator de Debye-Waller foram ajustados a partir do espectro experimental. Os resultados obtidos são apresentados na Figura IV.23 e na Tabela IV.6. O melhor ajuste ao espectro experimental mostra um importante incremento no fator de Debye-Waller, que parte de $6,3 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$ para $15,9 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$. Assim como no caso da argila Wyoming, esse é o principal responsável pela redução na amplitude das oscilações. A ligeira defasagem entre o espectro a temperatura ambiente e o espectro a 450°C, é compensada pela variação na distância média Fe-O que foi reduzida em $-0,02 \text{ \AA}$. Entretanto como já mencionado anteriormente tal variação não é significativa.

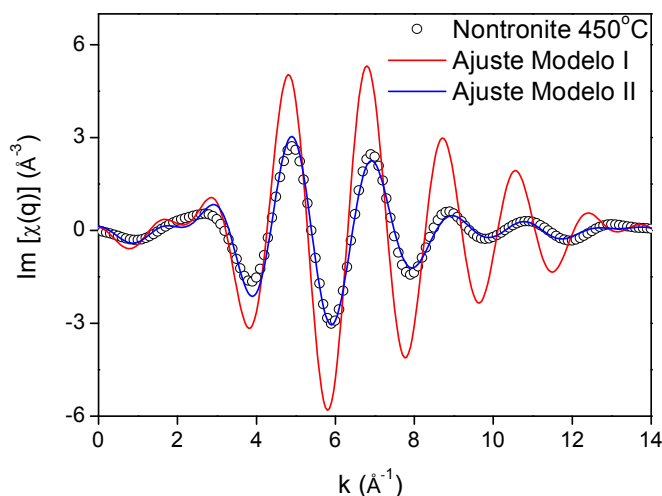


Figura IV.23 Refinamento estrutural da primeira esfera coordenação do ambiente químico da argila Nontronita a 450°C.

Tabela IV.6 Parâmetros experimentais resultantes do ajuste da primeira esfera de coordenação do Fe na argila Nontronite a 450°C.

Amostra	Borda	At	N	r (Å)	σ^2 (10^{-3} Å ²)	R (%)
Modelo I	Fe	O	6 ^f	2,01 ^f	6,3 ^f	>100
Modelo II		O	6 ^f	1,99 ^a	15,9 ^a	2,4

^f- Parâmetro fixado durante os refinamentos

^a- Parâmetro ajustado durante os refinamentos

O tratamento térmico de íons Fe em condições parecidas com as do presente estudo também foi relatado por Wassermann *et al.*, onde os íons Ca²⁺ da montmorilonita foram trocados por Fe³⁺ e a argila foi aquecida a 200°C em presença de vapor d'água. Os espectros de absorção de raios X coletados *ex situ* não mostraram mudanças no estado de oxidação dos íons Fe. Os autores concluíram que os íons Fe em argilas naturais não são reduzidos em função do tratamento térmico, em consonância com os resultados aqui descritos⁶⁵.

Se por um lado a manutenção da estrutura a médio e longo alcance das argilas montmorilonita na faixa de temperatura abordada nesse estudo já era conhecida, poucos estudos se dedicam a ordem local. Diante do exposto até aqui, a principal contribuição do estudo das argilas sódicas em função da temperatura revela que a ordem local dos íons Fe, ou seja, os parâmetros como distância de ligação, natureza e número de átomos vizinhos não se modificam em função do aquecimento. Exceto pela desordem estrutural expressa pelo fator de Debye-Waller, o qual aumenta substancialmente em função da temperatura.

IV.6.3 Transformações químicas das argilas na presença do polímero

Depois de acompanhar as transformações químicas na borda do Fe das argilas naturais, a evolução do ambiente químico dessas argilas foi estudada durante a decomposição termo-oxidativa dos nanocompósitos. Essa etapa dedicou-se a verificar se os íons Fe interagem com PMMA durante sua degradação.

Nanocompósito PMMA-Nontronita

A inspeção visual da Figura IV.24 (a) indica claramente que ocorrem mudanças na forma da borda de absorção dos íons Fe durante a degradação do nanocompósito NCP-Non 6%. A Figura IV.24 (b) apresenta a quantificação das espécies formadas durante a decomposição do nanocompósito. As combinações lineares, cujo procedimento de realização está descrito no capítulo II, revelam que a redução dos íons Fe^{3+} passa por um intermediário. Os íons Fe^{3+} partem do ambiente químico tipo montmorilonita a 25°C , e chegam ao estado reduzido. Isso quer dizer que a redução segue uma seqüência do tipo $A \rightarrow B \rightarrow C$, sendo A o ambiente químico dos íons Fe^{3+} a temperatura ambiente, B o intermediário com máximo em 325°C , e finalmente, C os íons Fe^{2+} a 450°C .

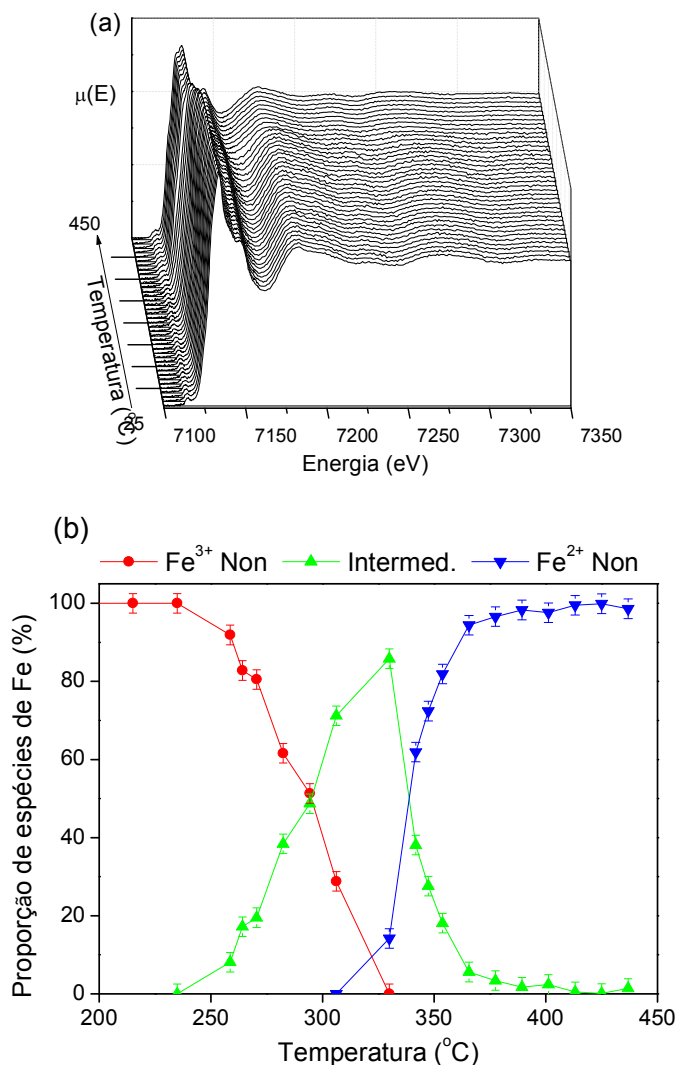


Figura IV.24 Decomposição termo-oxidativa do nanocompósito NCP-Non 6%: (a) evolução da borda de absorção de raios X registrada *in situ*; cada espectro é resultado da média de 10 espectros coletados com resolução temporal de 1 s. (b) proporção das espécies formadas em função da temperatura.

A Figura IV.25 (a) apresenta as bordas de absorção dos íons Fe do NCP-Non 6% a temperatura ambiente, a 258°C, do intermediário formado durante a redução com máximo em 325°C, do nanocompósito reduzido a 450°C, e finalmente do resíduo obtido após a degradação e resfriamento. A borda de absorção a 258°C é ligeiramente menos intensa que a da amostra a temperatura ambiente. Conforme já discutido, essa redução de intensidade é causada pela desordem estrutural induzida pelo aquecimento. Em seguida, verifica-se o início do deslocamento da borda de absorção, com razão máxima na temperatura de 325°C. A partir dessa temperatura a redução se intensifica, observando-se ainda a formação de um ombro centrado em 7216 eV. Após o resfriamento, a borda de absorção retorna à posição inicial, evidenciando assim a reversibilidade da redução dos íons Fe³⁺.

As oscilações EXAFS no espaço de k , apresentadas na Figura IV.25 (b), e as TF apresentadas na Figura IV.25 (c), indicam que o ambiente químico dos íons Fe é essencialmente o mesmo que o observado à temperatura ambiente. Novamente as reduções de amplitude e de intensidade são atribuídas ao aumento da desordem estrutural térmica em alta temperatura, e à possíveis defeitos estruturais causados pelo aquecimento.

A redução na intensidade do pico P₁ da Figura IV.25 (c) poderia, eventualmente, ser atribuída à perda das hidroxilas presentes na camada octaédrica. Entretanto, vários estudos mostram que esse fenômeno ocorre a partir de 600°C. As perdas de moléculas de água ocasionadas por tratamento térmico até 500°C, que também são verificadas nas argilas discutidas nesse estudo (Figura IV.2), são atribuídas principalmente a evaporação de moléculas de água confinadas no espaço interlamelar, e que podem partir em diferentes etapas

Para confirmar a manutenção do ambiente químico dos íons Fe durante e após o tratamento térmico, realizaram-se ajustes da primeira esfera de coordenação dos íons Fe.

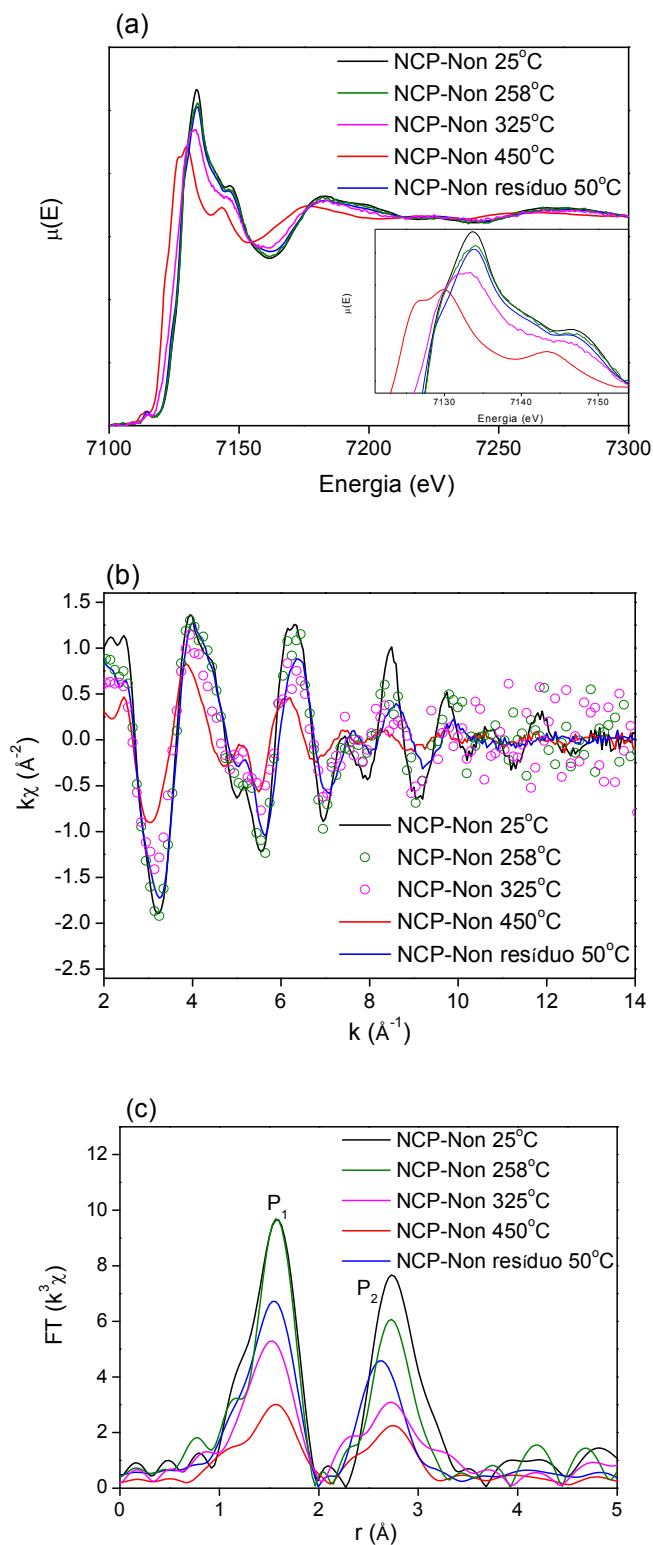


Figura IV.25 Espectros de absorção de raios X do nanocompósito NCP-Non 6% a 25, 258, 325, 450°C e resíduo obtido após o tratamento térmico e resfriamento a 50°C: (a) XANES, (b) EXAFS, e (c) TF dos espectros EXAFS.

A Figura IV.26 apresenta as transformadas de Fourier inversas do pico P_1 , juntamente com os ajustes que levaram aos resultados apresentados na Tabela IV.7; foram analisados os espectros obtido a 450°C e do resíduo após resfriamento. Verifica-se que a amplitude das oscilações (450°C) é reduzida e que estas não apresentam a mesma fase. Essas diferenças são traduzidas nos parâmetros estruturais: à temperatura de 450°C , a distância da ligação Fe-O é $2,07 \text{ \AA}$ e após o resfriamento, reduz-se para $1,99 \text{ \AA}$. Em geometria octaédrica, a distância média da ligação $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$ é de $2,02 \text{ \AA}$, enquanto na ligação $\text{Fe}^{2+}\text{-O}$ essa distância é de $2,12 \text{ \AA}$. Quando coordenado em geometria tetraédrica, a distância da ligação $\text{Fe}^{2+}\text{-O}$ é de $1,89 \text{ \AA}$ ⁶⁷.

Esses resultados permitem concluir que os íons Fe presentes nas argilas descritas neste estudo mantêm a coordenação octaédrica em todas as condições investigadas. O fator de Debye-Waller apresenta comportamento similar àquele exibido pelas outras argilas.

A expansão da distância da ligação Fe-O a 450°C só foi observada para a argila Nontronita dispersa na matriz polimérica, assim como deslocamento da borda de absorção, de $-0,7 \text{ eV}$ para a argila Nontronita natural para $-4,0 \text{ eV}$ no nanocompósito. A expansão da ligação aliada ao deslocamento da borda de absorção permite afirmar que uma fração dos íons Fe^{3+} são reduzidos a Fe^{2+} em altas temperaturas na presença do PMMA.

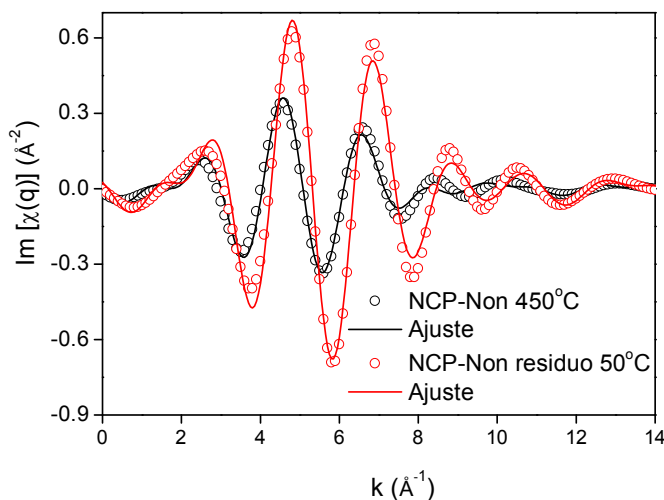


Figura IV.26 Transformadas de Fourier inversas do Pico P_1 do nanocompósito NCP-Nontronita 6% a 450°C e do resíduo resultante após o resfriamento à 50°C .

Tabela IV.7 Parâmetros experimentais resultantes dos ajustes da distância da ligação Fe-O do nanocompósito PMMA Nontronita a 450°C.

<i>Amostra</i>	<i>Camada</i>	<i>At</i>	<i>N</i>	<i>r (Å)</i>	<i>$\sigma (10^{-3} \text{Å}^2)$</i>	<i>R (%)</i>
NCP-Non 450°C	Octaédrica	O	6 ^f	2,07 ^a	22,7 ^a	4,6
NCP-Non resíduo 50°C	Octaédrica	O	6 ^f	1,99 ^a	11,3 ^a	2,4

^f- Parâmetro fixado durante os refinamentos

^a- Parâmetro ajustado durante os refinamentos

Nanocompósito PMMA-Wyoming

Da mesma forma, acompanharam-se as transformações no ambiente químico dos íons Fe presentes no nanocompósito NCP-Wyo 6%; os espectros de absorção de raios X com resolução temporal são apresentados na Figura IV.27 (a). O resultado das combinações lineares desses espectros são apresentados na Figura IV.27 (b). Observa-se uma transição de fase, do tipo A→B, sendo A o ambiente químico dos íons Fe³⁺ à temperatura ambiente, e B o ambiente químico dos íons Fe²⁺ reduzidos à 450°C.

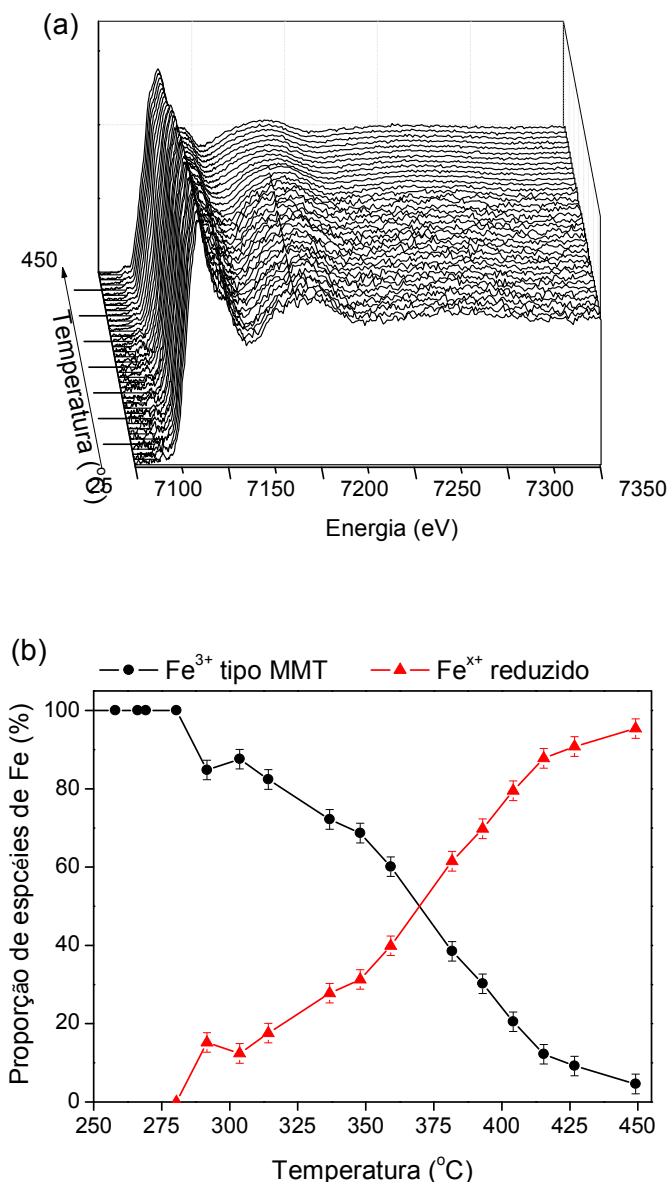


Figura IV.27 Decomposição termo-oxidativa do nanocompósito NCP-Wyo 6%: (a) evolução da borda de absorção de raios X registrada *in situ*; cada espectro é resultado da média de 10 espectros coletados com resolução temporal de 500ms. (b) proporção das espécies formadas em função da temperatura.

A Figura IV.28 (a) compara as bordas de absorção dos íons Fe presentes no NCP-Wyo 6% nas temperaturas ambiente, a 280°C, a 450°C e do resíduo obtido após o aquecimento. Da temperatura ambiente até 280°C, observou-se a redução na amplitude do máximo da borda de absorção, e a amortização do ombro centrado em 7147 eV. Conforme verificado nas argilas naturais, essa amortização é causada pelo incremento no fator de Debye-Waller. Após 280°C observa-se o deslocamento da borda de absorção para menor energia. O deslocamento da

borda de absorção da argila Wyoming natural a 450°C foi de 0,3 eV (valor que é próximo do erro experimental de passo do codificador do monocromador), enquanto no nanocompósito a borda de absorção apresenta recuo de 5,30 eV. A magnitude deste deslocamento é comparável àquela apresentada pelo nanocompósito NPC-Nontronita (5,34 eV).

Conforme mencionado anteriormente, o estado de oxidação é um importante parâmetro que influencia a posição das bordas de absorção. Satoshi Sasaki estudando os óxidos de ferro FeO e Fe₂O₃, relatou uma diferença de 5 eV na posição da borda de absorção do Fe³⁺ comparado ao Fe²⁺. Dessa forma, os valores de deslocamento apresentados em nosso estudo, 5,30 eV, confirmam a redução dos íons Fe³⁺ a Fe²⁺ em presença do PMMA.

O espectro registrado à 50°C, após o resfriamento da amostra, indica que íons Fe permanecem reduzidos a Fe²⁺, mesmo após o resfriamento do resíduo. Este resultado é contrário ao observado no nanocompósito obtido com a argila Nontronita, na qual a redução dos íons Fe mostrou-se reversível.

As oscilações EXAFS apresentadas na Figura IV.28 (b) mostram que não há mudança de fase expressiva nos espectros, porém ocorre uma importante redução na amplitude das oscilações. De forma similar, observa-se nas TF apresentadas na Figura IV.28 (c), que ocorre apenas redução na intensidade do pico P₁. Inicialmente, esta redução pode ser atribuída à desordens estruturais, dinâmicas e estáticas.

No intuito de melhor compreender o efeito do tratamento térmico sobre o ambiente químico dos íons Fe realizou-se o refinamento estrutural a partir do ajuste dos espectros obtidos a 450°C e do resíduo a 50°C. O pico P₁ da Figura IV.28(c), foi submetido a uma transformação inversa de Fourier para isolar a contribuição da primeira esfera de coordenação ao espectro EXAFS.

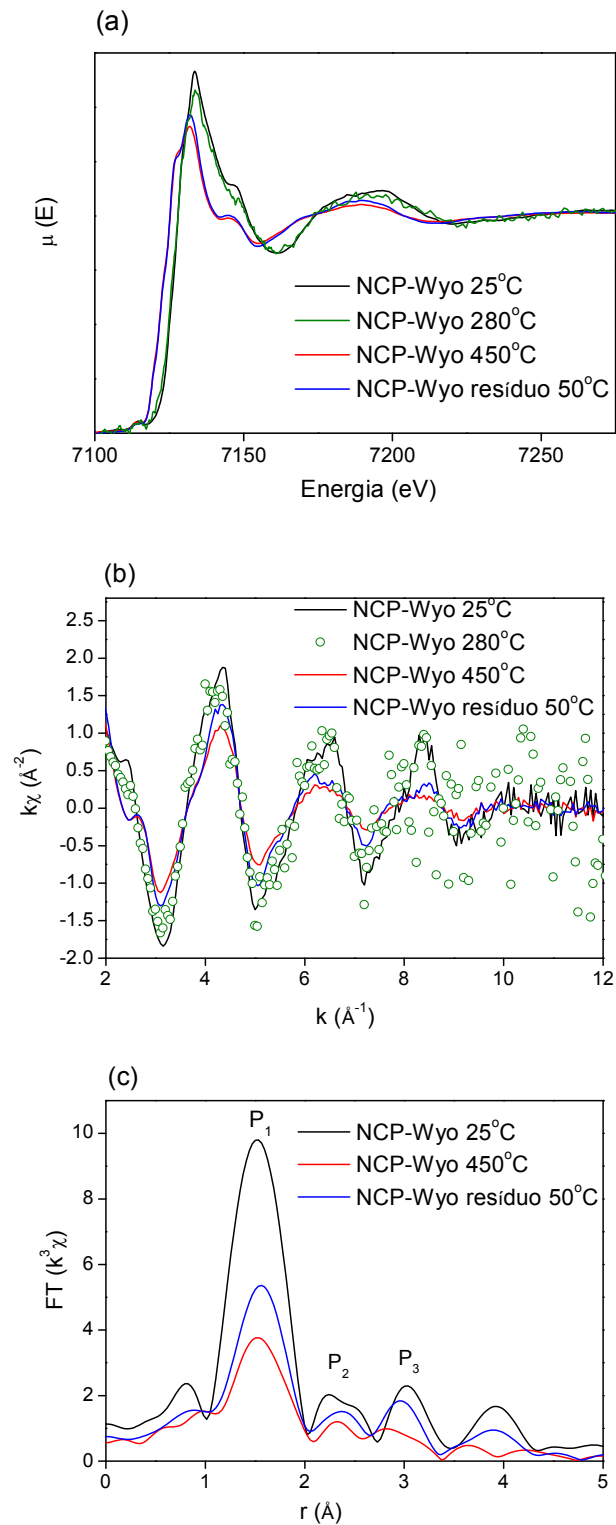


Figura IV.28 Espectros de absorção de raios X do nanocompósito NCP-Wyo 6% a 25°C, 450°C e resíduo obtido após o tratamento térmico e resfriamento. (a) XANES, (b) EXAFS, e (c) TF dos espectros EXAFS.

Os resultados do refinamento da primeira esfera de coordenação dos íons Fe, presentes no nanocompósito-Wyoming a temperatura de 450°C, e do respectivo resíduo após resfriamento são apresentados na Tabela IV.8 e na Figura IV.29. O fator de Debye-Waller, que a temperatura ambiente era de $5,3 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$, aumentou para $15,1 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$ quando a argila estava a 450°C. Após o resfriamento, esse parâmetro diminuiu para $11,0 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$, não retornando contudo ao valor original. Isto indica que parte da desordem estrutural causada pelo aquecimento é mantida após o resfriamento.

Outro parâmetro ajustado foi a distância da ligação Fe-O. A temperatura ambiente o refinamento mostra que a variação desta distância de 1,99 Å a 2,01 Å apresentados na Tabela IV.8 não significam de fato expansão da ligação, conforme já foi discutido. Sendo assim, dos parâmetros estruturais ajustados, o único que se mostra sensível a temperatura é o fator de Debye-Waller.

Tabela IV.8 Parâmetros experimentais resultantes do ajuste da distância da ligação Fe-O na argila Wyoming a 450°C.

Amostra	Camada	At	N	r (Å)	$\sigma (10^{-3} \text{ \AA}^2)$	R (%)
NCP-Wyo 450°C	Octaédrica	O	6 ^f	2,01 ^a	15,1 ^a	<1
NCP-WyO resíduo 50°C	Octaédrica	O	6 ^f	2,01 ^a	11,0 ^a	<1

^f- Parâmetro fixado durante os refinamentos

^a- Parâmetro ajustado durante os refinamentos

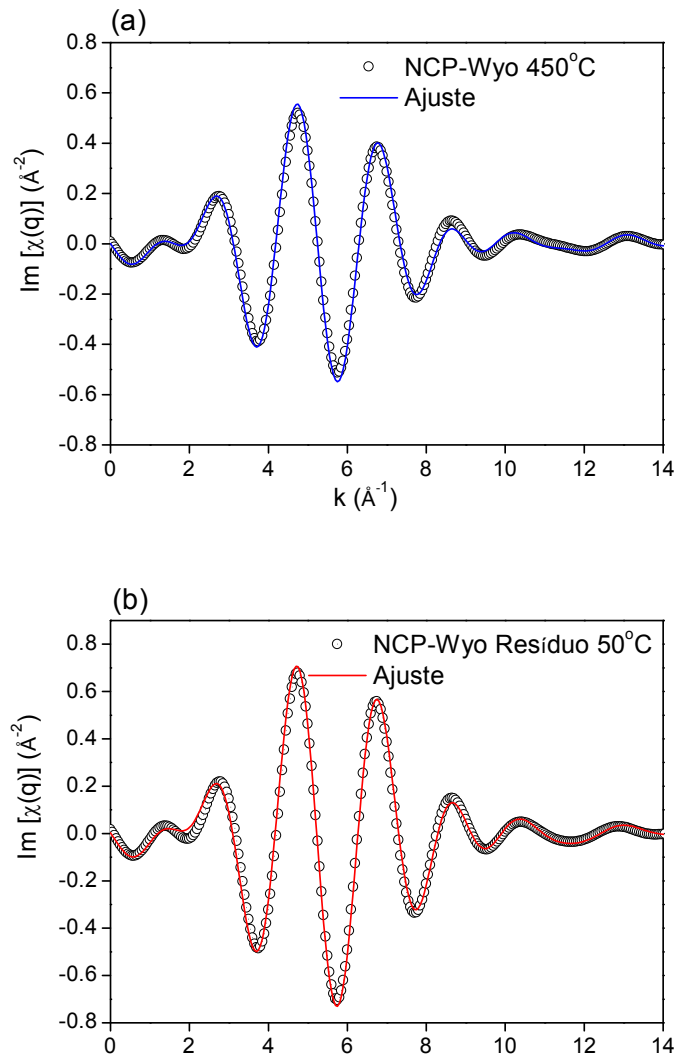


Figura IV.29 (a) Refinamento da primeira esfera de coordenação dos íons Fe presentes no nanocompósito-Wyoming a temperatura de 450°C e (b) do respectivo resíduo após resfriamento

Nanocompósito PMMA-Arizona

A Figura IV.30 (a) destaca as bordas de absorção dos íons Fe do nanocompósito NCP-Ari-6% a 25°C, a 450°C e do resíduo obtido após decomposição termo-oxidativa desse nanocompósito. Observa-se que a borda de absorção a 450°C sofre deslocamento de 5,34 eV para menor energia, indicando redução dos íons Fe^{3+} , que passariam ao estado de oxidação Fe^{2+} , assim como foi verificado nas outras duas argilas. Note que, na argila Arizona natural (IV.5.2.1) os espectros não apresentaram qualquer deslocamento em função do aquecimento. Verificou-se ainda que após o resfriamento, a borda sofre um novo deslocamento, desta vez na direção da posição inicial, indicando a reversibilidade do fenômeno.

A Figura IV.30 (b) mostra as oscilações EXAFS; além da redução na amplitude das oscilações, as curvas sugerem uma ligeira defasagem, embora a qualidade dos espectros não permita fazer tal afirmação de forma inequívoca.

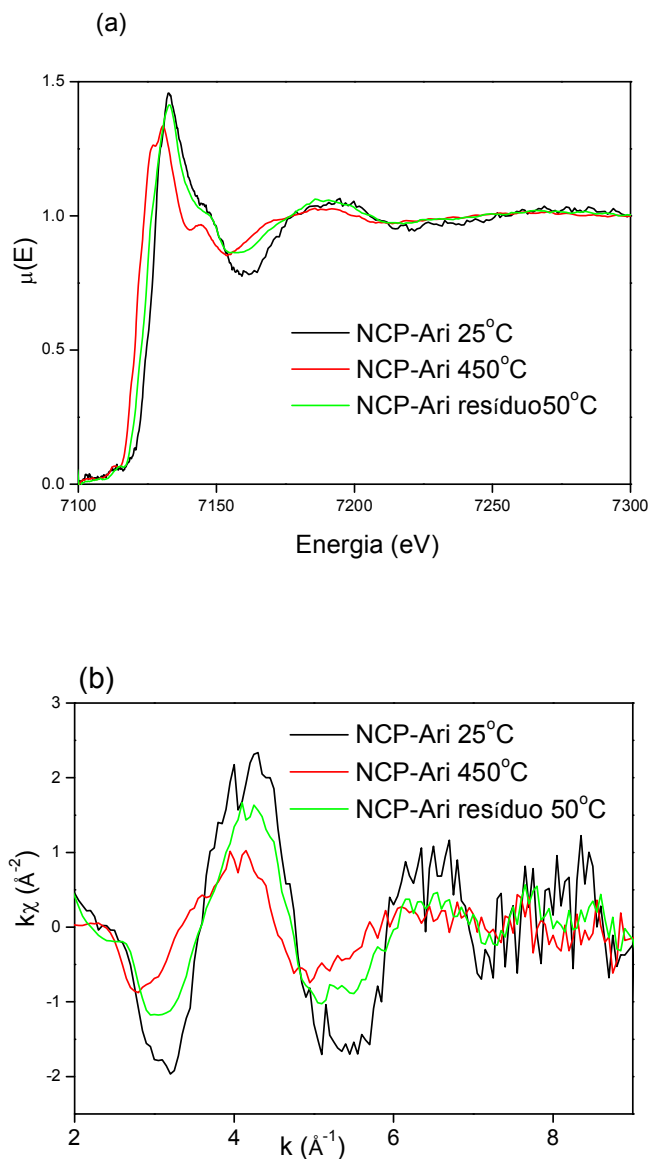


Figura IV.30 Espectros de absorção de raios X do nanocompósito NCP-Ari 6% a 25°C, 450°C e resíduo obtido após o tratamento térmico e resfriamento; XANES (a) e EXAFS (b) dos espectros.

O pequeno teor de Fe resultou em espectros com baixa relação sinal/ruído, impedindo quantificar com precisão a razão das espécies formadas. Em complemento, a evolução das bordas de absorção é apresentada no Anexo A.IV.1. Considerando que a causa do deslocamento espectral seja uma redução, a análise dos espectros permite propor que a transformação dos íons Fe seja um processo do tipo $A \rightarrow B$, ou seja, parte-se dos íons Fe^{3+} a temperatura ambiente, e obtêm íons Fe^{2+} reduzido à 450°C. Assim, concluí-se que a presença

do PMMA é condição necessária para que a borda de absorção do Fe se desloque para a região de menor energia, e tal deslocamento pode estar associado à redução dos íons Fe^{3+} .

IV.7 Conclusão do Estudo da Evolução da Ordem Local dos Íons Ferro em Função da Temperatura

A borda de absorção das argilas naturais apresentou deslocamento de até -0,7 eV na temperatura de 450°C. Esse deslocamento é atribuído ao aumento da desordem estrutural, que leva ao alargamento da banda espectral produzida pela transição eletrônica. A magnitude do deslocamento das bordas de absorção em função da temperatura, da ordem de -5,0 eV, mostram que a redução dos íons Fe^{3+} para íons Fe^{2+} só ocorre quando as argilas estão dispersas no PMMA.

Considerando que a carboredução $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ em siderurgia ocorre para temperaturas superiores a 800°C na ausência de O_2 , conforme diagramas de Ellingham; e a faixa de temperatura e atmosfera de ar, na qual as medidas de absorção de raios X foram realizadas, deduz-se que a redução dos íons Fe^{3+} pelo PMMA é devida a um fenômeno distinto de uma simples carboredução ⁶⁸.

Apenas a argila Nontronita apresentou variação na distância da ligação Fe-O em função do estado de oxidação. Esse fato pode estar relacionado à composição química da camada octaédrica: na argila Nontronita, 82,7% dos sítios octaédricos são ocupados por íons Fe, enquanto nas argilas Arizona e Wyoming os íons Fe ocupam respectivamente 3,0% e 10,3% desses sítios. A homogeneidade da composição parece favorecer a expansão da ligação Fe-O, quando da redução do estado de oxidação.

A Figura IV.31 (a) revela que a formação do intermediário da redução coincide com a segunda etapa de degradação do PMMA. Já a redução $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ se dá na mesma faixa de temperatura que a etapa de despolimerização aleatória. A Figura IV.31 (b) mostra que nos nanocompósitos, a redução dos íons Fe^{3+} inicia-se por volta de 306°C na argila Nontronita, e 280°C na argila Wyoming.

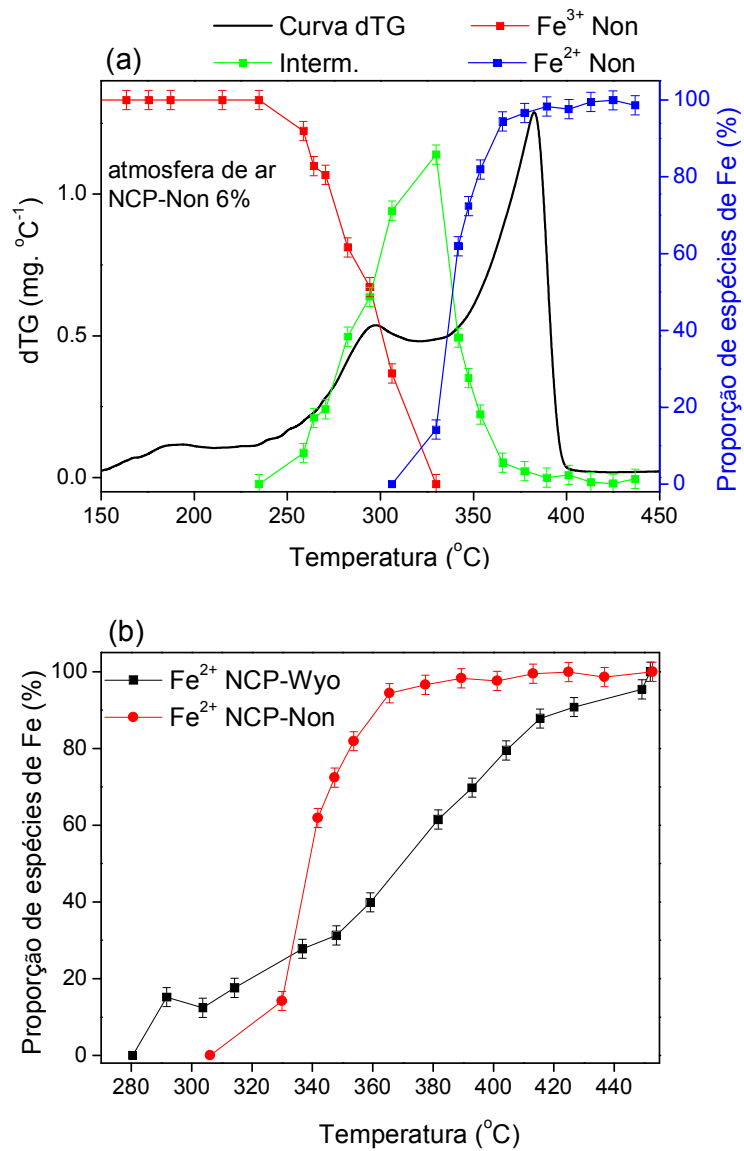


Figura IV.31 (a) Comparação das proporções das espécies contendo íons Fe no nanocompósito NCP-Non e respectiva curva dTG. (b) Proporção de Fe^{2+} nos nanocompósitos NCP-Wyo e NCP-Non

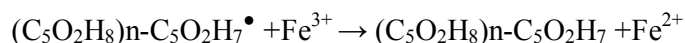
IV.8 Conclusão do Capítulo IV

A combinação das análises térmicas, que revelam principalmente informações sobre a fase orgânica, com a técnica de absorção de raios X, permitiu monitorar *in situ* o ambiente químico dos íons Fe, levando ao esclarecimento de como as argilas montmorilonita em questão estabilizam o PMMA.

Nesse capítulo verificou-se que as argilas podem atuar como agentes inertes ou reativos na estabilização térmica do PMMA. Isso significa que as argilas podem aumentar a temperatura de decomposição sem alterar o mecanismo de degradação do PMMA, nesse caso elas são agentes inertes ou o mecanismo pode ser modificado, sendo assim classificadas como partículas reativas.

Observou-se ainda que a estabilidade térmica depende da razão de íons Fe presentes na argila. Quanto maior a razão de íons mais estável é o nanocompósito. Contudo, esse efeito só se torna evidente quando são empregadas baixas razões massa de argila/massa de polímero, *e.g.*, 0,3% e 1%. Este fenômeno foi atribuído ao efeito de barreira de difusão, que devido à sua maior importância na estabilização do PMMA mascara o resultado do efeito dos íons Fe nos nanocompósitos que contém elevada carga de argila (6%, por exemplo) .

As medidas de absorção de raios X *in situ* mostram que os íons Fe³⁺ sofrem redução a Fe²⁺, quando as argilas estão dispersas no PMMA. Esta redução é responsável pelo aumento da estabilidade térmica do PMMA. Os íons Fe³⁺, ao abstrair o elétron desemparelhado do radical, param a reação de despolimerização, retardando a degradação do polímero. Conforme demonstrado abaixo:



Os mecanismos de estabilização possuem estreita dependência com a atmosfera. Sob N₂ as argilas estabilizam o PMMA devido à formação de barreira de difusão aos produtos de decomposição. A redução Fe³⁺ → Fe²⁺, evidenciada pelas medidas de EXAFS sob atmosfera de ar, permite elencar também a hipótese que tal mecanismo ocorre sob atmosfera de N₂. Sob atmosfera de ar, as argilas atuam como barreira de difusão à entrada de O₂, saída dos gases de decomposição, formadoras de carvão, e finalmente, também pelo mecanismo de *radical trapping*.

As transformações químicas na ordem local dos íons Fe presentes nas argilas dispersas no PMMA são ilustrados na Figura IV.32, os dados foram extraídos dos ajustes da argila Nontronita. Inicialmente os íons Fe^{3+} se encontram hexacoordenados, em seguida ocorre a redução $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ acompanhada de aumento na distância de ligação, e finalmente a reoxidação seguida do encurtamento da ligação.

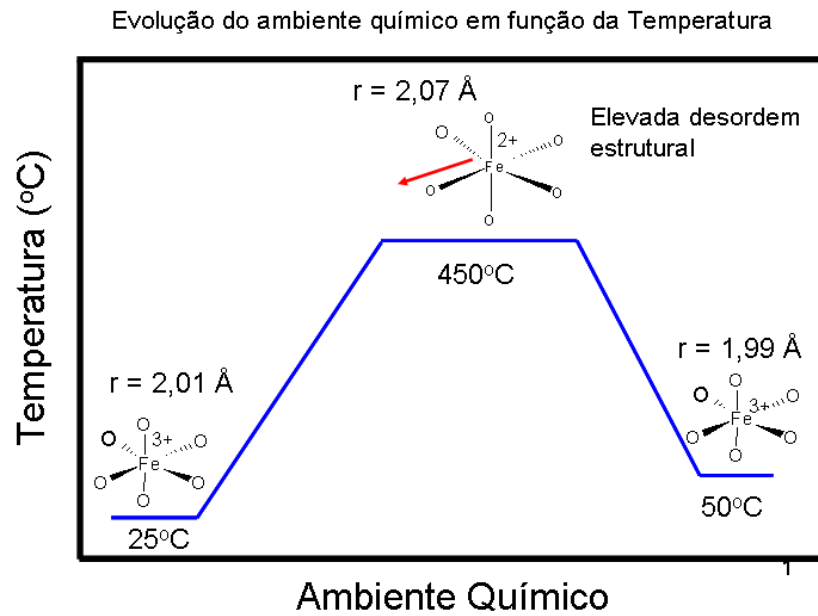


Figura IV.32. Transformações da ordem local dos íons Fe presentes na argila nontronita dispersa no PMMA.

**V Capítulo V. Termo-decomposição de
nanocompósitos PMMA-HDL**

Résumé du Chapitre V

Ce dernier chapitre est dédié à l'étude du comportement thermique des nanocomposites obtenus entre le PMMA et les hydroxydes doubles lamellaires synthétiques.

Dans la démarche adoptée, il a, dans un premier temps, été procédé à la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires chlorés, par la méthode de co précipitation, faisant varier la proportion des ions Zn^{2+} par rapport à Cu^{2+} et Fe^{3+}/Al^{3+} . L'ion Cl^- a été, par la suite, échangé par le dodécyl sulfate de sodium. Puis pour finir, utilisant la méthode d'intercalation en solution, nous avons préparé des nanocomposites PMMA-HDL, contenant 17 % de HDL-DDS en masse, c'est-à-dire un mélange d'argile autour de 10 % dans le PMMA.

Les thermoanalyses obtenues indiquent, de manière générale que, les nanocomposites contenant des ions Cu^{2+} sont moins stables que les nanocomposites qui contiennent des ions Fe^{3+} , et que, dans tous les cas, l'ensemble des nanocomposites obtenus sont plus stables que le PMMA de référence.

L'analyse de l'ordre à moyenne distance a mis en évidence différents degrés de cristallisation des HDL. Cette étude nous indique également que les structures des nanocomposites sont de type intercalées. Tandis que, l'étude de l'ordre local nous a permis de suivre l'évolution de l'environnement chimique des ions Zn^{2+} , Cu^{2+} et Fe^{3+} pendant la montée en température, dans les phases HDL et dans les nanocomposites.

De manière générale, les ions Zn^{2+} , à température ambiante, sont coordonnés par six oxygènes en configuration octaédrique, et par, quatre cations M^{2+} (Zn^{2+} ou Cu^{2+}) et deux cations M^{3+} (Al^{3+} ou Fe^{3+}) disposés dans la deuxième sphère de coordination. Au cours d'une première phase de montée en température, les ions Zn^{2+} présents dans les feuillets sont déshydratés et se convertissent en une structure intermédiaire, dont la première couche de coordination est tétraédrique. Le chauffage se poursuit, et cet intermédiaire se convertit en ZnO et en pré spinel $ZnAl_2O_4$. On constate, que la dispersion des HDL dans le PMMA modifie la température de formation de ces espèces, et le rapport ZnO/ $ZnAl_2O_4$.

L'environnement chimique du Cu^{2+} à température ambiante est constitué par six oxygènes, dans la première couche, disposés suivant une géométrie octaédrique distordue à cause de l'effet Jahn-Teller. La seconde couche de coordination se compose, quant à elle, de quatre M^{2+} et deux M^{3+} . Le suivi *in situ* de l'environnement chimique en fonction de la température montre que, les ions Cu^{2+} ont été déshydratés lors de la montée de la température et que, de ceci résulte un mélange CuO et Cu_2O . Une deuxième transformation a ensuite été

notée, où il apparaît que le Cu_2O forme du Cu métallique nanostructuré. Ainsi, lorsque les HDL sont dispersés dans le PMMA, les températures et le rapport de ces espèces se modifient.

Au seuil du Fe, il a été vérifié que l'environnement chimique des ions Fe^{3+} dans la phase HDL est constitué par six oxygènes dans la première couche de coordination, et cinq M^{2+} et un M^{3+} , dans la seconde couche. Au cours du traitement thermique, les ions Fe^{3+} présents dans les HDL, dispersés dans le PMMA, sont réduits en Fe^{2+} . Cette réduction n'a pas été constatée en absence de PMMA.

Les changements de température de formation des produits finaux, et la proportion présentés lorsque les argiles sont dispersées dans le PMMA, ont mis en évidence que, les espèces cationiques dans la phase HDL, peuvent réagir avec le PMMA au cours de la montée en température.

L'analyse combinée de l'ordre à moyenne distance et de l'ordre local, suggère donc que, les ions Cu^{2+} résultent de lamelles moins stables que dans les autres HDL, réduisant ainsi les propriétés de barrière de la phase inorganique. La réduction des ions Cu^{2+} en ions Cu^{1+} semblent déclencher la destruction de la structure lamellaire. Dans ce cas, les HDL que contiennent des ions Cu apporte moins d'effet de barrière.

D'un autre côté, les ions Fe^{3+} paraissent jouer un rôle de *radical trapping*, lequel combiné avec les propriétés de barrière de diffusion, rend les nanocomposites plus stables.

V.1 Introdução ao Capítulo V

Esse capítulo é dedicado ao estudo dos nanocompósitos obtidos pela dispersão dos hidróxidos duplos lamelares (HDL) no PMMA e foi em dividido quatro partes. A Parte I descreve o comportamento térmico das fases HDL primitivas, contendo íons Cl^- , bem como das fases HDL nas quais os íons Cl^- foram trocados pelos íons dodecilsulfato de sódio (DDS), e dos nanocompósitos PMMA-HDL ou simplesmente NCP-HDL.

Na Parte II, inicialmente analisou-se a composição catiônica das fases HDL primitivas, e em seguida buscou-se descrever a ordem de média/longa distância das fases HDL primitivas, HDL com DDS e dos respectivos nanocompósitos.

As partes III e IV são dedicadas à compreensão da influência do tratamento térmico na modificação da ordem local e a média distância das fases HDL. Para atingir este objetivo, o primeiro passo consistiu no estudo do ambiente químico das fases HDL a temperatura ambiente. Em seguida, a evolução desse ambiente foi acompanhada *in situ* durante o aquecimento, assim como a ordem a média distância. Assim, a partir do acompanhamento das transformações químicas da fase HDL durante a degradação termoxidativa dos nanocompósitos PMMA-HDL buscou-se compreender como as fases HDL aumentam a estabilidade térmica do PMMA.

As Partes III e IV são dedicadas ao estudo das fases $\text{Zn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Al}$, e $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{1-y}\text{Fe}_y$, respectivamente.

**Parte I. Estabilidade Térmica dos
Nanocompósitos PMMA-HDL**

V.I.1. Introdução

Com o objetivo de mostrar como a composição química dos hidróxidos duplos lamelares podem modular a estabilidade térmica do PMMA, verificou-se a influência dos cátions divalentes Cu e Zn, e trivalentes Al e Fe, no comportamento térmico de nanocompósitos PMMA-HDL. Conforme descrição detalhada na parte experimental (Cap. II), foram sintetizados sete hidróxidos duplo lamelares com a seguinte composição nominal:

- a. $(Zn_{2,00})(Al_{1,00})(OH)_6Cl$
- b. $(Zn_{1,75} Cu_{0,25})(Al_{1,00}) (OH)_6Cl$
- c. $(Zn_{1,00} Cu_{1,00})(Al_{1,00}) (OH)_6Cl$
- d. $(Zn_{2,00})(Al_{0,75}Fe_{0,25}) (OH)_6Cl$
- e. $(Zn_{2,00})(Al_{0,10}Fe_{0,90}) (OH)_6Cl$
- f. $(Zn_{1,00}Cu_{1,00})(Al_{0,50}Fe_{0,50}) (OH)_6Cl$
- g. $(Zn_{1,75}Cu_{0,25})(Al_{0,10}Fe_{0,90}) (OH)_6Cl$

nos quais o ânion Cl^- foi trocado pelo dodecilsulfato conferindo-lhes caráter organofílico e permitindo sua dispersão na matriz polimérica para favorecer a preparação dos nanocompósitos PMMA contendo 17 % m/m de HDL organofílico. A estabilidade térmica desses nanocompósitos foi estudada empregando termogravimetria e calorimetria diferencial de varredura.

V.I.2. Estudos termogravimétricos

As análises termogravimétricas de amostras da família de fases $Zn_{2-x}Cu_xAl$, são apresentadas na Figura V.I.1, e mostram que a decomposição dos HDL ocorre em quatro etapas. Na primeira, d_1 , que se inicia antes dos $100^\circ C$, ocorre a evaporação da água fracamente adsorvida na superfície das partículas de HDL. A segunda etapa, d_2 , por volta de $170^\circ C$, está associada a evaporação de moléculas de água confinadas no interior das lamelas. A decomposição da estrutura lamelar por desidratação da estrutura tipo hidróxido ocorre apenas na terceira etapa, d_3 , que se inicia por volta de $200^\circ C$. A partir de $400^\circ C$, etapa d_4 ,

inicia-se o processo de evaporação do ânion Cl^- na forma de HCl ⁶⁹. As curvas termogravimétricas dos demais HDL são mostradas na Figura A.V.1 do apêndice do capítulo V. A decomposição de HDL sob atmosfera de ar ou N_2 , não apresenta mudanças significativas segundo os resultados relatados por Porta ⁷⁰.

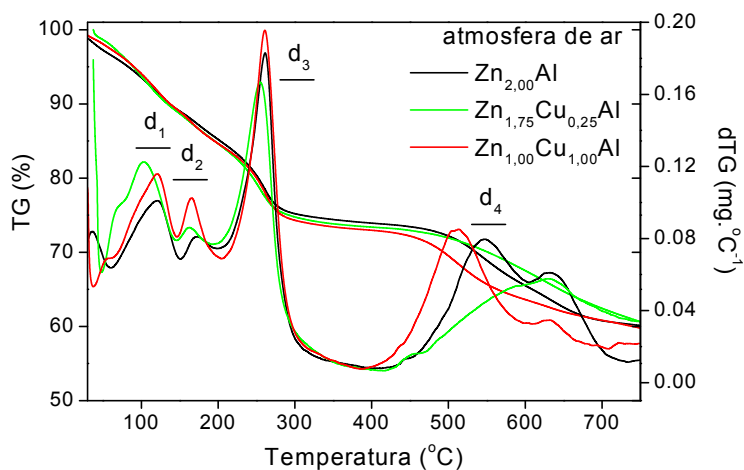


Figura V.I.1 Análise termogravimétrica (curvas TG e dTG) das fases $\text{Zn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Al}$ (taxa de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$).

A Figura V.I.2 apresenta as análises termogravimétricas de amostras representativas dos HDL organofilizados evidenciando que a troca dos íons Cl^- pelo DDS altera o perfil destas curvas. As curvas termogravimétricas das demais fases organofilizadas são apresentadas na Figura A.V.2 do Apêndice V. A etapa T_1 , que se entende entre 30°C e 145°C , é atribuída a evaporação de ambas as moléculas de água, isto é, fracamente adsorvidas e intercaladas entre as lamelas. A etapa T_2 , cujo máximo está centrado em 207°C , responde a 34% da perda de massa total, sendo atribuída, principalmente, a decomposição do ânion DDS. A terceira etapa, T_3 , é atribuída a desidroxilação das lamelas de HDL.

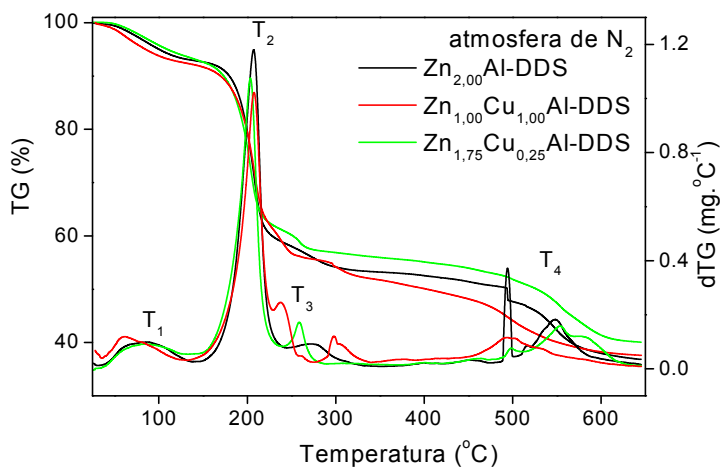


Figura V.I.2 Análises termogravimétricas (curvas TG e dTG) dos HDL $Zn_{2-x}Cu_xAl$ organofilizados com DDS (taxa de aquecimento de $10^\circ C \text{ min}^{-1}$).

A degradação da fase HDL-DDS, $ZnCuAl$, foi acompanhada por espectroscopia RAMAN *in situ*, até a temperatura de $450^\circ C$. A Figura V.I.3 (a) apresenta a banda que corresponde ao grupo sulfato da molécula de tensoativo, e a Figura V.I.3 (b) mostra como a intensidade dessa banda varia em função da temperatura. O grupo sulfato dá origem a banda centrada em torno de 1050 cm^{-1} , a intensidade dessa banda se reduz a partir de $385^\circ C$, indicando a evaporação dessa espécie. Esse resultado, combinado com as análises termogravimétricas mostram que a etapa T_4 ocorre devido a degradação térmica do grupo sulfato advindo do DDS.

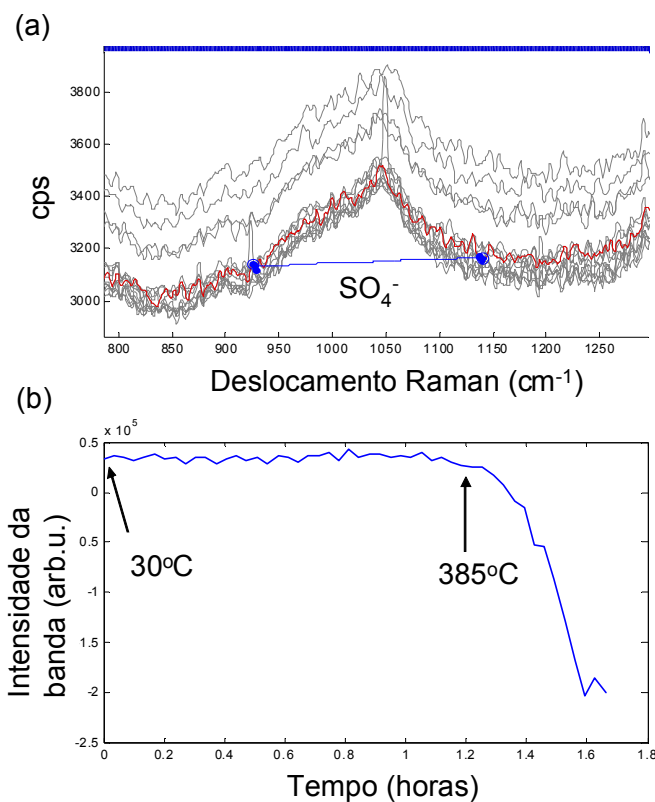


Figura V.I.3 Decomposição do HDL-DDS ZnCuAl acompanhada por espectrometria RAMAN. Banda correspondente ao grupo SO_4^- em (a), e variação da intensidade dessa banda durante o tratamento térmico (b).

V.I.3. Estabilidade térmica de Nanocompósitos PMMA-HDL

As Figura V.I.4 (a) e Figura V.I.4 (b) apresentam as curvas termogravimétricas dos nanocompósitos NCP-Zn_{2-x}Cu_xAl sob atmosfera de N₂, enquanto as Figura V.I.4 (c) e Figura V.I.4 (d) apresentam as análises termogravimétricas desses nanocompósitos sob atmosfera de ar sintético. Sob atmosfera de N₂ observa-se que os HDL não alteram o mecanismo de decomposição do PMMA, que ocorre em três etapas como discutido no capítulo IV. A análise das curvas dTG, Figura V.I.4 (b), revelam que os HDL retardam a primeira etapa de decomposição de PMMA. Nota-se ainda que os HDL Zn_{1,00}Cu_{1,00}Al e Zn_{1,75}Cu_{0,25}Al antecipam a temperatura da segunda etapa de degradação do PMMA, e retardam a temperatura da terceira etapa. Tal deslocamento de temperatura é proporcional a razão de Cu

empregada, e conseqüentemente, o HDL $Zn_{2,00}Al$ não apresenta qualquer variação nestas duas etapas.

Sob atmosfera de ar sintético, Figura V.I.4 (c) e Figura V.I.4 (d), os HDL alteram o mecanismo de decomposição do PMMA. A estabilidade térmica conferida nesse ambiente é mais significativa do que aquela obtida sob N_2 ; resultado similar foi observado nos nanocompósitos obtidos com as argilas MMT (Cap. IV). Podem-se destacar três etapas de decomposição conforme destacado na Figura V.I.4 (d). A temperatura da primeira etapa, denominada H_1 , não é influenciada pela composição química dos HDL, entretanto as segunda e terceira etapas, respectivamente H_2 e H_3 , parecem depender da razão de íons Cu empregada. Essas etapas ocorrem em temperaturas menores conforme a razão de Cu^{2+} aumenta.

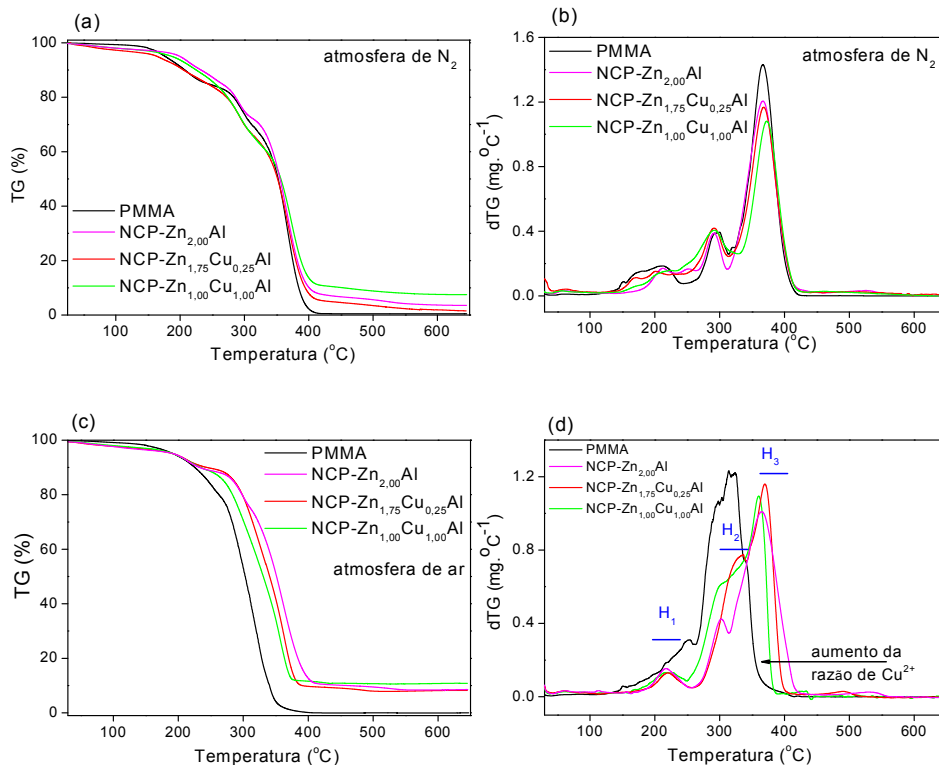


Figura V.I.4 Análises termogravimétricas dos nanocompósitos NCP-Zn_{2-x}Cu_xAl. Curvas TG (a) e dTG (b) sob atmosfera de N_2 e curvas TG (c) e dTG(d) sob atmosfera de ar.(taxa de aquecimento $10^{\circ}C\ min^{-1}$).

As Figura V.I.5 (a) e Figura V.I.5 (b) apresentam as curvas termogravimétricas dos nanocompósitos NCP-Zn₂Al_{1-y}Fe_y sob atmosfera de N_2 , enquanto as Figuras Figura V.I.5 (c) e (d) apresentam as análises termogravimétricas desses nanocompósitos sob atmosfera de ar sintético. Sob atmosfera de N_2 verifica-se que o PMMA se decompõe através de um

mecanismo de três etapas, assim como os nanocompósitos NCP-Zn_{2,00}Al e NCP-Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25}. Constata-se também que a primeira etapa de decomposição foi retardada na amostra contendo Zn₂Al_{0,75}Fe_{0,25}, e suprimida no nanocompósito contendo Zn_{2,00}Al_{0,10}Fe_{0,90}. Este resultado contrasta com o obtido a partir dos HDL contendo íons Cu²⁺ para os quais se verifica que a primeira etapa de decomposição é adiantada. A adição dos HDL confere ao polímero uma pequena estabilização sob essa atmosfera demonstrada pelo ligeiro deslocamento do máximo da terceira etapa de decomposição. Este deslocamento é proporcional a razão de íons Fe contida nos HDL.

Sob atmosfera de ar sintético, Figura V.I.5 (c) e Figura V.I.5 (d), o aumento do teor de íons Fe³⁺ acarreta a supressão das etapas H₁ e H₂. Observa-se ainda que no nanocompósito NCP-Zn₂Al_{0,10}Fe_{0,90} o máximo da terceira etapa de decomposição é deslocado de +14°C em relação aos outros dois nanocompósitos. O deslocamento de temperatura em relação ao PMMA é de cerca de 60°C.

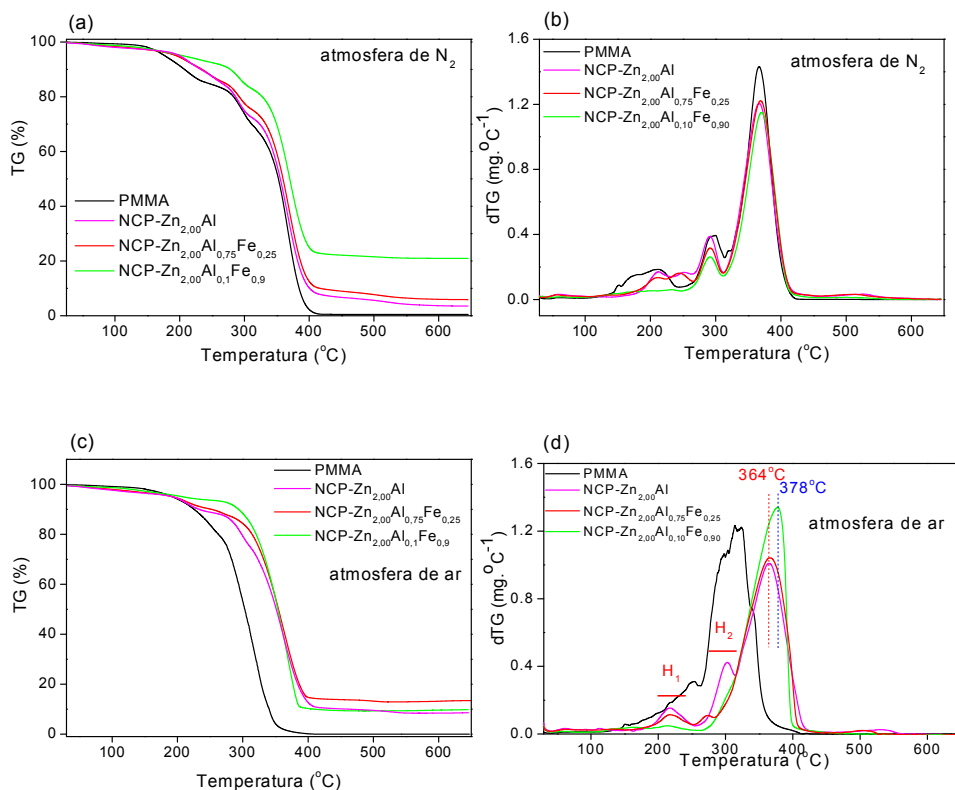


Figura V.I.5 Análises termogravimétricas dos nanocompósitos NCP-Zn₂Al_{1-y}Fe_y. Curvas TG (a) e dTG (b) sob atmosfera de N₂ e curvas TG (c) e dTG (d) sob atmosfera de ar (taxa de aquecimento 10°C min⁻¹).

As Figura V.I.6 (a) e Figura V.I.6 (b) apresentam as curvas termogravimétricas dos nanocompósitos NCP-Zn_{2-x}Cu_xAl_{1-y}Fe_y sob atmosfera de N₂, enquanto as Figura V.I.6 (c) e Figura V.I.6 (d) apresentam as análises termogravimétricas desses nanocompósitos sob atmosfera de ar sintético. As tendências verificadas são similares às anteriormente apresentadas. Mesmo em presença de íons Cu²⁺, os íons Fe³⁺ favorecem a supressão das duas primeiras etapas de decomposição, e ao mesmo tempo retarda a terceira etapa. Por outro lado, os íons Cu²⁺ parecem contribuir apenas com a estabilização da terceira etapa sob atmosfera de N₂.

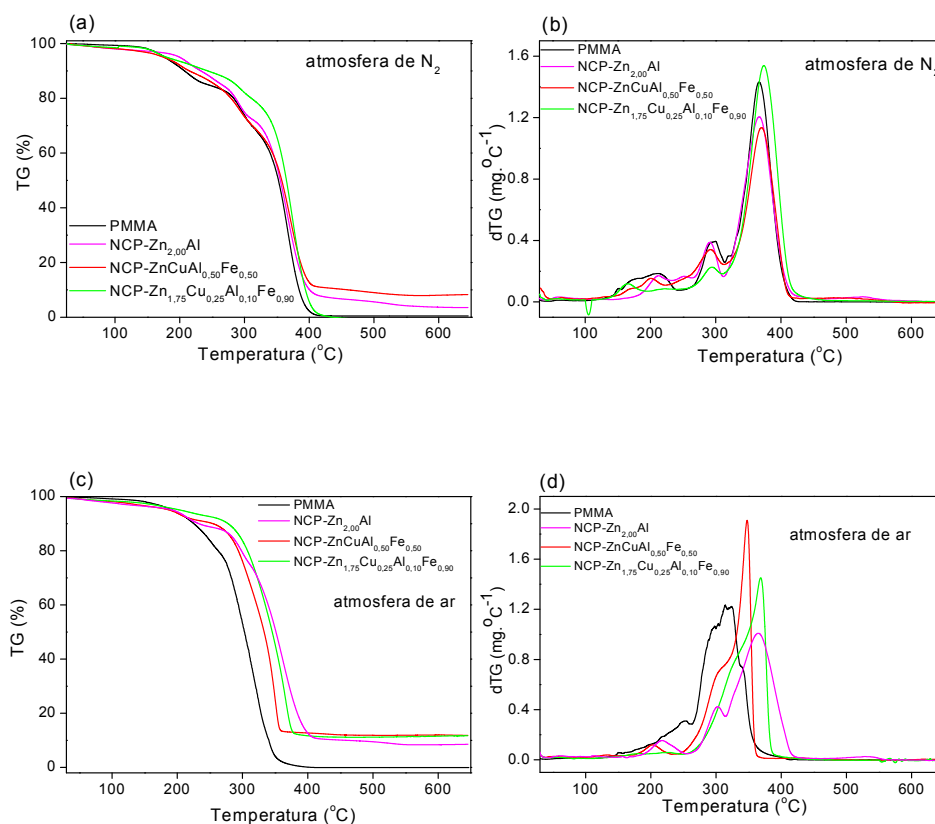


Figura V.I.6 Análises termogravimétricas dos nanocompósitos NCP-Zn_{2-x}Cu_xAl_{1-y}Fe_y. Curvas TG (a) e dTG (b) sob atmosfera de N₂ e curvas TG (c) e dTG(d) sob atmosfera de ar (taxa de aquecimento 10°C min⁻¹).

A Tabela V.I.1 resume as perdas de massa dos nanocompósitos PMMA-HDL. Analisando-se o $\Delta T_{0,1}$ em ambas atmosferas, observa-se que a estabilidade térmica providas pelos HDL contendo íons Cu²⁺ é menor do que a estabilidade conseguinte da adição dos HDL contendo íons Fe³⁺. O mesmo comportamento é encontrado na perda de 50 % de massa, $\Delta T_{0,5}$.

Tabela V.I.1 Perdas de massa dos nanocompósitos PMMA-HDL.

Amostra	T _{0.1} (°C)	T _{0.5} (°C)	ΔT _{0.1} (°C)	ΔT _{0.5} (°C)	Resíduo obtido (%)	Resíduo calculado (%)	
PMMA	225	303			0,1	0	
NCP-Zn _{2,00} Al	Atmosfera de ar sintético	232	351	7	48	8,4	7,9
NCP-Zn _{1,75} Cu _{0,25} Al		244	340	19	37	5,9	8,3
NCP-Zn _{1,00} Cu _{1,00} Al		234	330	9	27	10,7	8,0
NCP-Zn _{2,00} Al _{0,75} Fe _{0,25}		252	354	27	51	13,2	8,6
NCP-Zn _{2,00} Al _{0,1} Fe _{0,9}		293	353	68	50	11,6	11,9
NCP-Zn _{1,00} Cu _{1,00} Al _{0,5} Fe _{0,5}		255	333	30	30	12,0	9,0
NCP-Zn _{1,75} Cu _{0,25} Al _{0,1} Fe _{0,9}		278	345	53	31	11,5	11,7
PMMA		207	352			0,5	0
NCP-Zn _{2,00} Al	Atmosfera de N ₂	232	355	25	3	3,7	7,9
NCP-Zn _{1,75} Cu _{0,25} Al		204	351	-3	-1	1,9	8,3
NCP-Zn _{1,00} Cu _{1,00} Al		224	356	17	4	7,6	8,0
NCP-Zn _{2,00} Al _{0,75} Fe _{0,25}		234	359	27	7	6,0	8,6
NCP-Zn _{2,00} Al _{0,10} Fe _{0,90}		279	370	72	18	20,9	11,9
NCP-Zn _{1,00} Cu _{1,00} Al _{0,5} Fe _{0,5}		215	357	8	5	8,0	9,0
NCP-Zn _{1,75} Cu _{0,25} Al _{0,1} Fe _{0,9}		240	364	33	12	12,5	11,7

T_{0,1} é a temperatura na qual ocorre a perda de 10% da massa inicial (temperatura de *onset*). T_{0,5} é a temperatura na qual ocorre a perda de 50% da massa inicial. ΔT_{0,1} é a diferença entre as temperaturas de *onset* do nanocompósito e do polímero. ΔT_{0,5} é a diferença entre as temperaturas de perda de 50% da massa inicial do nanocompósito e do polímero.

Considerando uma fase HDL ideal cuja composição seria Zn_{2,00}Al(OH)₆Cl.2H₂O, a degradação dessa fase resultaria em 1,5ZnO e 0,25ZnAl₂O₄, a massa dessa mistura de óxidos resultantes corresponde a 51% da massa inicial da fase HDL. Conforme pode-se verificar na Figura V.I.1 o produto da decomposição térmica das fases HDL resulta em massa maior do que esperada. Já, o resíduo do produto de decomposição da fase HDL-DDS deveria corresponder a 32% da massa inicial. Sendo assim, os 17% em massa de HDL-DDS ideal adicionados ao PMMA deveriam resultar num resíduo que corresponde a cerca de 5,5% da massa total do nanocompósito.

Uma vez que as fases HDL não apresentam comportamento ideal, as massas residuais esperadas foram calculadas a partir das análises termogravimétricas das fases HDL e HDL-DDS. Os resultados são apresentadas na Tabela V.I.1. Observa-se que sob atmosfera de N_2 a massa obtida na maioria das amostras é ligeiramente menor do que a massa esperada, exceto para o nanocompósito $NCP-Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$, que exibe as maiores temperaturas de decomposição. Resultado parecido foi verificado por Wilkie *et al.* em estudo de nanocompósitos PMMA-HDL, onde os autores mostraram que nanocompósitos PMMA- Ca_3Fe resultam em maior massa residual do que PMMA- Ca_3Al ³⁷. Por outro lado, sob atmosfera de ar sintético não se observou qualquer tendência, exceto pelo fato das duas amostras mais ricas em Fe apresentarem massa de resíduos menores dos que as calculadas.

V.I.4. Estudos calorimétricos

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) permitiu determinar o calor envolvido em cada uma das etapas de decomposição do PMMA e de seus respectivos nanocompósitos. Estas análises foram realizadas sob atmosfera de N_2 e pressão atmosférica. A Figura V.I.7 apresenta o conjunto das análises térmicas do PMMA (a) e do nanocompósito $NCP-Zn_{2,00}Al$ (b). Nessa comparação, que é representativa do que se passa nos demais nanocompósitos, observa-se que o PMMA absorve calor em cada etapa de decomposição.

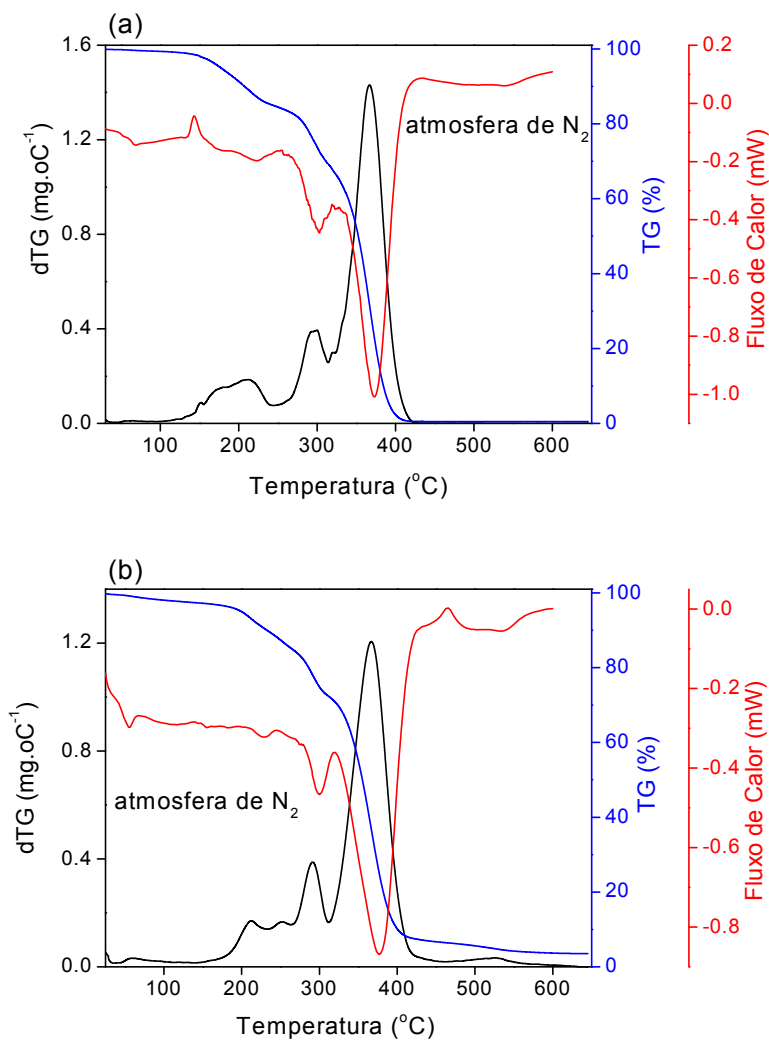


Figura V.I.7 Conjunto das análises térmicas, TG, dTG e DSC. Curvas do PMMA (a) e do nanocompósito NCP-Zn_{2,00}Al (b) (taxa de aquecimento 10°C min⁻¹).

A Figura V.I.8 (a) apresenta o calor absorvido na primeira etapa de decomposição dos nanocompósitos NCP-Zn_{2-x}Cu_xAl e a Figura V.I.8 (b) mostra o calor absorvido na terceira etapa. Verifica-se que o conteúdo de íons Cu²⁺ delinea uma tendência na absorção de calor. Em ambas as etapas de degradação o calor absorvido tende a diminuir conforme o conteúdo de Cu²⁺ presente no HDL aumenta.

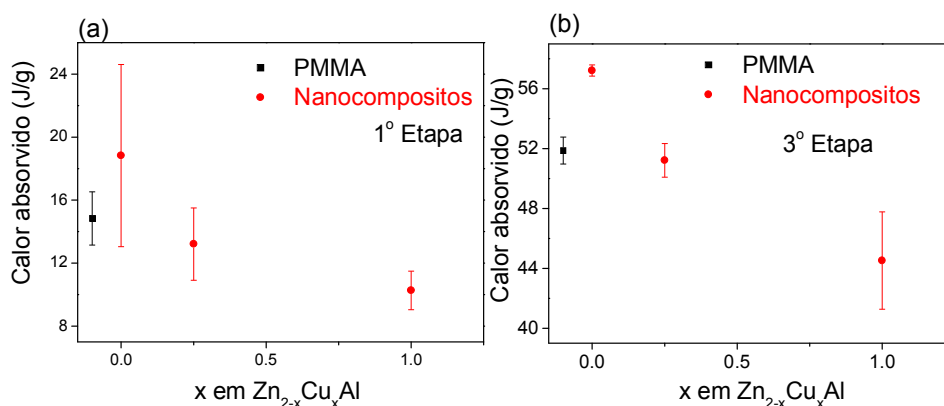


Figura V.I.8 Calor absorvido durante a degradação do PMMA e nanocompósitos NCP- $Zn_{2-x}Cu_xAl$. Calor absorvido na primeira (a) e na terceira (b) etapa de degradação.

A Figura V.I.9 apresenta o calor absorvido na primeira (a) e na terceira (b) etapa de decomposição dos nanocompósitos NCP- $Zn_{2,00}Al_{1-x}Fe_x$. Observa-se claramente que o calor absorvido aumenta em função da razão dos íons Fe^{3+} , em flagrante contraste com o comportamento observado nos nanocompósitos contendo íons Cu^{2+} . Isto permite concluir, em corroboração com os resultados obtidos por termogravimetria, que os íons Cu^{2+} diminuem a energia requerida para degradar o PMMA, ao passo que os íons Fe^{3+} aumentam a energia necessária para que essas reações químicas ocorram.

Tais mudanças no fluxo energético indicam que os cátions presentes no nanocompósitos reagem com PMMA. Este argumento também é defendido por Vyazovkin *et. al.* que prepararam nanocompósitos montmorilonita-PS e verificaram que o fluxo de calor na decomposição do PS é reduzido de -990 J.g^{-1} para -670 J.g^{-1} quando se adiciona 0,5 % m/m de argila no PS. Essa mudança energética é atribuída a formação de outros produtos, que não o poliestireno, durante a decomposição⁵³.

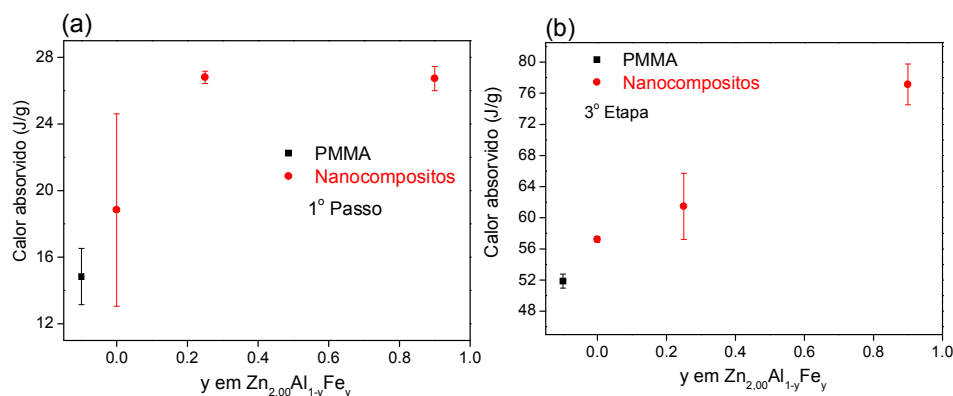


Figura V.I.9 Calor absorvido durante a degradação do PMMA e nanocompósitos NCP-Zn_{2,00}Al_{1-y}Fe_y. Calor absorvido na primeira (a) e na terceira (b) etapa de degradação.

V.I.5. Conclusão da Parte I

Os nanocompósitos PMMA-HDL são mais estáveis do que o PMMA, tanto sob atmosfera de N₂ quando sob ar, porém, a magnitude da estabilização é mais importante sob ar do que sob N₂.

A composição química da fase HDL parece modular o comportamento térmico do PMMA. Em linhas gerais, verificou-se que a substituição do Zn²⁺ pelo Cu²⁺ leva a diminuição na estabilidade térmica do nanocompósito, ao passo que a substituição do Al³⁺ pelo Fe³⁺ resulta no aumento.

Sob N₂ a estabilização pode ocorrer devido a barreira de difusão aos gases formados durante a decomposição do PMMA e a reações químicas entre o polímero e o HDL. A hipótese de que a fase HDL reage com o PMMA é reforçada pelos resultados calorimétricos, que mostraram que a energia absorvida durante a degradação do PMMA diminui em função do teor de Cu²⁺, e aumenta em função do teor de Fe³⁺.

Sob atmosfera de ar, além dos mecanismos supracitados, a fase HDL pode atuar como barreira de difusão ao oxigênio. A massa dos resíduos obtidos, que foi maior sob ar que sob N₂, também aponta a formação de carvão como um dos mecanismos de estabilização. Assim como o calor de reação, a massa residual é dependente da composição química, sendo maior nas fases contendo íons Fe³⁺.

**Parte II - Composição catiônica das fases HDL,
Ordem a média distância das fases HDL e dos
respectivos nanocompósitos.**

V.II.1. Introdução

Com o objetivo de melhor compreender os resultados das análises térmicas previamente apresentadas discutiremos a ordem a médio alcance das fases HDL e dos nanocompósitos PMMA-HDL. Trataremos inicialmente da composição catiônica das fases hidróxido duplo lamelares obtidas, seguida da discussão de sua estrutura a médio alcance. Maiores detalhes estruturais, bem como a evolução térmica destes serão abordados nas partes III e IV deste capítulo. Por outro lado, a morfologia resultante da modificação dos HDL com dodecil sulfato de sódio, bem como dos nanocompósitos PMMA-HDL também serão abordadas nessa parte.

V.II.2. Composição Química dos HDL

A composição química dos HDL foi determinada combinando-se a composição catiônica obtida por emissão atômica, com os resultados das análises termogravimétricas. A Tabela V.II.1 compara as composições teóricas e experimentais. Verifica-se que a composição catiônica experimental é próxima da teórica, embora o grau de hidratação apresente maior desvio.

Tabela V.II.1 Composição teórica e experimental dos HDL.

Composição Nominal	Composição Experimental
$(Zn_{0,66})(Al_{0,33})(OH)_{2,00}Cl.nH_2O$	$(Zn_{0,66})(Al_{0,34})(OH)_2Cl_{0,34}.0,94H_2O$
$(Zn_{0,58}Cu_{0,08})(Al_{0,33})(OH)_{2,00}Cl.nH_2O$	$(Zn_{0,59}Cu_{0,08})(Al_{0,33})(OH)_2Cl_{0,33}.0,96H_2O$
$(Zn_{0,33}Cu_{0,33})(Al_{0,33})(OH)_{2,00}Cl.nH_2O$	$(Zn_{0,32}Cu_{0,34})(Al_{0,33})(OH)_2Cl_{0,34}.0,95H_2O$
$(Zn_{0,66})(Al_{0,25}Fe_{0,08})(OH)_{2,00}Cl.nH_2O$	$(Zn_{0,64})(Al_{0,27}Fe_{0,09})(OH)_2Cl_{0,36}.0,70H_2O$
$(Zn_{0,66})(Al_{0,03}Fe_{0,30})(OH)_{2,00}Cl.nH_2O$	$(Zn_{0,66})(Al_{0,03}Fe_{0,31})(OH)_2Cl_{0,34}.0,63H_2O$
$(Zn_{0,33}Cu_{0,33})(Al_{0,17}Fe_{0,17})(OH)_{2,00}Cl.nH_2O$	$(Zn_{0,32}Cu_{0,34})(Al_{0,16}Fe_{0,18})(OH)_2Cl_{0,34}.0,94H_2O$
$(Zn_{0,58}Cu_{0,08})(Al_{0,03}Fe_{0,30})(OH)_{2,00}Cl.nH_2O$	$(Zn_{0,58}Cu_{0,08})(Al_{0,04}Fe_{0,30})(OH)_2Cl_{0,34}.0,44H_2O$

A fração molar de M^{3+} , comumente denominada x na literatura, $0,1 \leq x \leq 0,33$, apresentada na Equação 1, é um parâmetro importante da composição química dos HDL, pois permite determinar a capacidade de troca aniônica, CTA, dos HDL como apresentado na Equação 2.

$$x = \frac{\Sigma [M^{3+}]}{[M^{3+}] + [M^{2+}]} \quad \text{(Equação 1)}$$

$$\text{CTA (m}_e\text{Eq/100 g)} = \frac{x \cdot 10^5}{\text{MM (g/mol)}} \quad \text{(Equação 2)}$$

onde $m_e\text{Eq}/100\text{g}$ corresponde ao milésimo do número de cargas que podem ser adsorvidas por 100 g de argila e MM é a massa molar do HDL.

A composição catiônica depende das condições de síntese, por exemplo, pH e quantidade de reagentes empregada. A razão molar dos sais $M^{2+}\text{Cl}_2$ e $M^{3+}\text{Cl}_3$ empregados na síntese dos HDL estudados nessa tese, previa a obtenção de HDL com razão $M^{2+}/M^{3+} = 2$ e $x = 0,33$. A Tabela V.II.2 compara os parâmetros esperados aos parâmetros obtidos. Verifica-se que a razão M^{3+} é ligeiramente maior do que a esperada.

Tabela V.II.2 Valores nominais e experimentais para a razão molar M^{2+}/M^{3+} e para a fração molar de M^{3+} , o seja, x .

M^{2+}/M^{3+}		x	
Nom.	Exp.	Nom.	Exp.
2	1,95	0,33	0,34
2	1,98	0,33	0,33
2	1,96	0,33	0,34
2	1,79	0,33	0,36
2	1,97	0,33	0,34
2	1,90	0,33	0,34
2	1,95	0,33	0,34

V.II.3. Ordem a médio alcance dos HDL

A primeira caracterização após a secagem dos pós foi realizada por difração de raios X, e os difratogramas obtidos são apresentados na Figura V.II.1. As fases obtidas foram identificadas como estruturas do tipo hidrotalcita, pertencentes ao grupo especial R-3m, conforme a indexação apresentada no próprio diagrama de difração. Os parâmetros estruturais mais importantes que podem ser extraídos desses difratogramas são os parâmetros de rede a e c . O parâmetro de rede a fornece a distância entre os planos atômicos formados pelos cátions M^{2+} e M^{3+} , enquanto o parâmetro c fornece a distância basal, que corresponde a $c/3$ no caso do polítipo 3R. Os parâmetros de rede a e c foram estimados a partir da distância dos picos $d_{(003)}$ e $d_{(110)}$ e são apresentados no Anexo A.V.3. Esse procedimento, apesar de fornecer apenas aproximações, foi útil pois forneceu os parâmetros usados na construção do modelo de lamela para os ajustes dos espectros de absorção de raios X (Cap. V.III.2.)

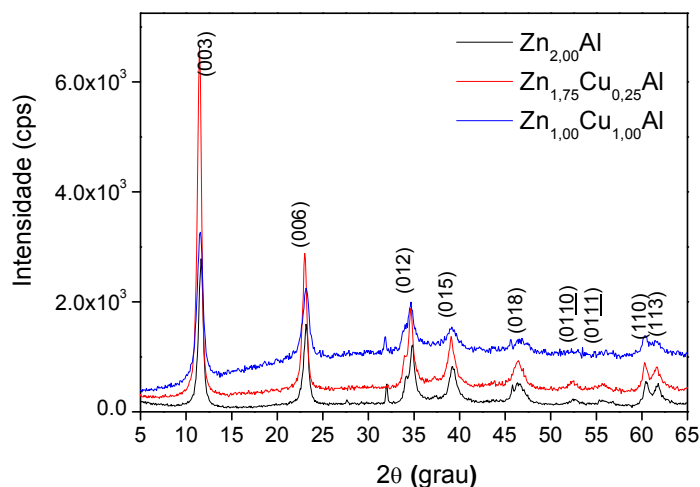


Figura V.II.1 Difratogramas de raios X dos HDL Zn_{2-x}Cu_xAl.

A Figura V.II.2 mostra os padrões de difração e os parâmetros de rede dos HDL variando-se a razão do cátion M^{III} , Al^{3+}/Fe^{3+} . Observa-se que a fase Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25} é do tipo HDL, enquanto a fase Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9} apresenta baixa cristalinidade pois o pico $d_{(003)}$, que corresponde ao empilhamento das fases, parece estar presente. Isso indica que apesar da baixa cristalinidade, a fase Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9} é um composto lamelar. As medidas realizadas por WAXS, que serão mostradas na parte IV desse capítulo, confirmam essa hipótese.

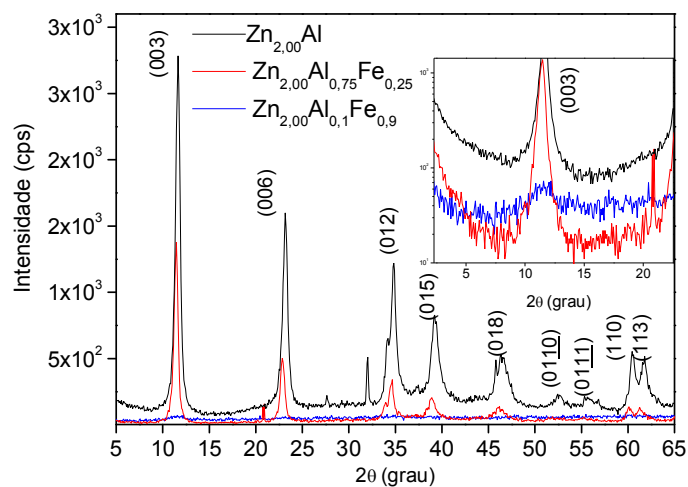


Figura V.II.2 Difratomogramas de raios X dos HDL $Zn_{2,00}Al_{1-y}Fe_y$. Ampliação da região correspondente ao pico $d_{(003)}$ no detalhe.

Os padrões de difração obtidos a partir dos HDL contendo Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} e Fe^{3+} na mesma lamela são apresentados na Figura V.II.3, onde pode-se observar que, apesar da baixa cristalinidade, apenas a fase HDL é encontrada.

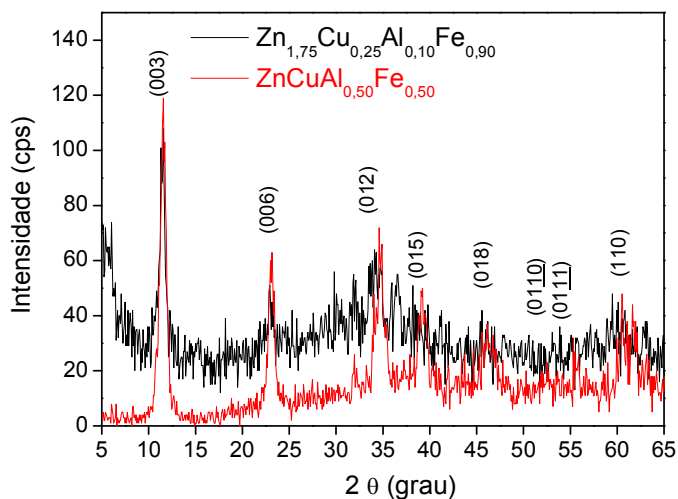


Figura V.II.3 Difratomogramas de raios X das fases $Zn_{2-x}Cu_xAl_{1-y}Fe_y$.

V.II.4. Estrutura dos HDL modificados com DDS e dos Nanocompósitos PMMA-HDL

Os HDL organofilizados, pela troca do ânion cloreto pelo dodecilsulfato de sódio (DDS), foram dispersos na solução polimérica. As mudanças químicas e estruturais ocorridas nessa etapa foram acompanhadas empregando-se espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS).

A Figura V.II.4 apresenta os espectros FTIR dos produtos obtidos em cada uma das várias etapas de preparo do nanocompósito NCP-Zn_{2,00}Al, além dos espectros correspondentes ao PMMA e ao DDS. Estes espectros são típicos das famílias de fases analisadas. O Zn_{2,00}Al-Cl apresenta sinais correspondentes a moléculas de água, ânion carbonato e vibrações cátion-oxigênio, enquanto o Zn_{2,00}Al-DDS apresenta sinais correspondentes ao ânion dodecilsulfato confirmando a ocorrência da troca aniônica, e os nanocompósitos, principalmente sinais correspondentes ao PMMA. Os espectros das demais fases HDL, HDL-DDS e nanocompósitos PMMA-HDL são apresentados nos anexos A.V.5, A.V.6 e A.V.7, respectivamente.

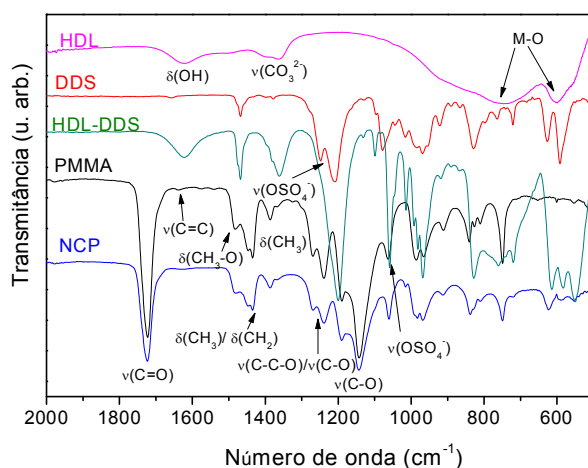


Figura V.II.4 Espectros na região do infravermelho nas diferentes etapas de obtenção do nanocompósito NCP-Zn_{2,00}Al.

A Figura V.II.5 apresenta as curvas de espalhamento de raios X das fases ZnCuAl-DDS e do respectivo nanocompósito. A intercalação do PMMA é evidenciada pelo deslocamento do pico $d_{(00l)}$.

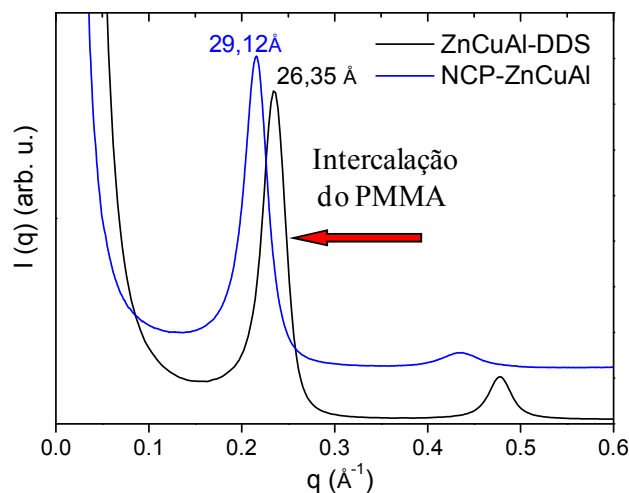


Figura V.II.5 Curvas de SAXS do HDL ZnCuAl-DDS e do nanocompósito NCP-ZnCuAl

A Tabela V.II.3 apresenta as distâncias basais das fases HDL, HDL-DDS e dos nanocompósitos. A distância basal foi determinada a partir dos difratogramas de raios X dos HDL-Cl, enquanto no caso dos respectivos e HDL-DDS e nanocompósitos a partir dos dados de espalhamento de raios X a baixos ângulos.

Tabela V.II.3 Distância basal das fases obtidas nas diferentes etapas de preparação dos nanocompósitos PMMA-HDL.

Composição Nominal		Distância basal (Å)	
(M ^{II})(M ^{III})	Cl	DDS	DDS+PMMA
(Zn _{2,00})(Al _{1,00})	7,61	26,35	27,78
(Cu _{0,25} Zn _{1,75})(Al _{1,00})	7,71	25,59	27,24
(Cu _{1,00} Zn _{1,00})(Al _{1,00})	7,66	26,35	29,12
(Zn _{2,00})(Al _{0,75} Fe _{0,25})	7,73	25,96	26,96
(Zn _{2,00})(Al _{0,10} Fe _{0,90})	7,70	25,22	-
(Zn _{1,00} Cu _{1,00})(Al _{0,50} Fe _{0,50})	7,65	24,52	28,57
(Zn _{1,75} Cu _{0,25})(Al _{0,10} Fe _{0,90})	7,69	25,59	-

(-) Não foi observado sinal correspondente a distância basal.

A intercalação do ânion DDS é evidenciada pelo aumento da distância basal. De acordo com a literatura, os valores encontrados indicam que as moléculas de DDS estão dispostas em um arranjo tipo monocamada, conforme proposta ilustrada na Figura V.II.6 ⁷¹.

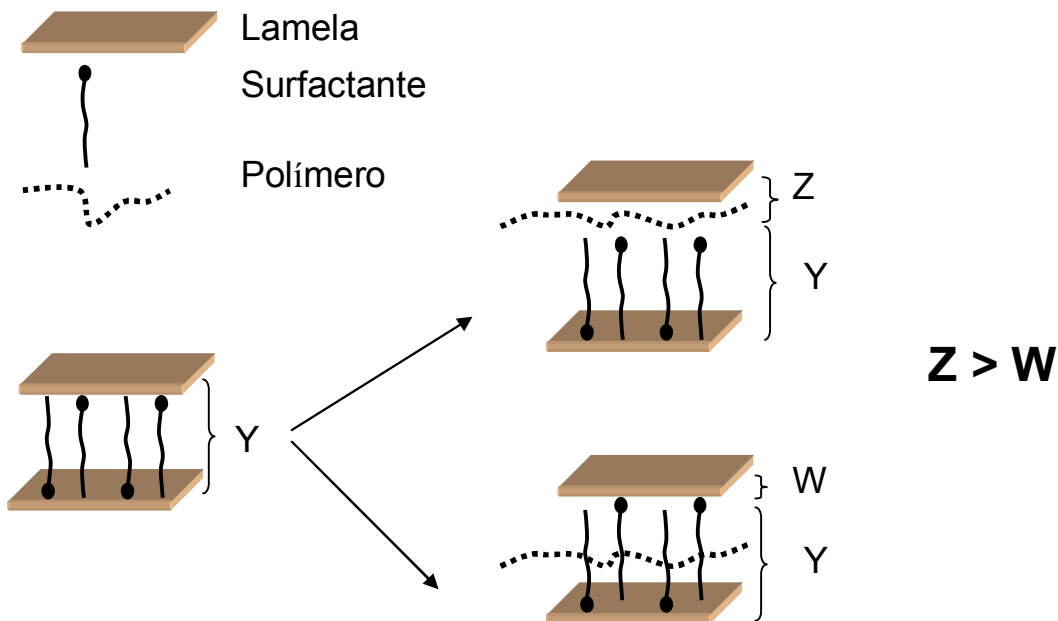


Figura V.II.6 Ilustração das duas possíveis conformações do dodecilsulfato e do PMMA intercalados no hidróxido duplo lamelar.

Os nanocompósitos PMMA-HDL, com excessão de NCP- $Zn_{2,00}Al_{0,10}Fe_{0,90}$ e NCP- $Zn_{1,75}Cu_{0,25}Al_{0,10}Fe_{0,90}$, apresentaram um pico nas curvas de espalhamento de raios X indicativo da manutenção da estrutura lamelar; as distâncias basais obtidas a partir desse sinal foram agrupadas na Tabela V.I.3. A existência deste pico indica que estes nanocompósitos possuem estrutura do tipo intercalada, pois a ausência desse sinal, é comumente associada a nanocompósitos com estrutura do tipo esfoliada. É importante salientar que no caso específico do NCP- $Zn_{2,00}Al_{0,10}Fe_{0,90}$ e do NCP- $Zn_{1,75}Cu_{0,25}Al_{0,10}Fe_{0,90}$, o não aparecimento desse pico pode estar simplesmente relacionado à baixa cristalinidade exibida por essas duas fases HDL.

A dispersão da fase HDL na matriz polimérica altera o tamanho de cristalito na direção de c , e este parâmetro está relacionado ao empilhamento das lamelas. A evolução do tamanho

de cristalito da fase HDL em função da temperatura será discutida nas partes III e IV desse capítulo. Porém, para compreender a ausência do sinal de difração nos nanocompósitos NCP- $Zn_{2,00}Al_{0,10}Fe_{0,90}$ e do NCP- $Zn_{1,75}Cu_{0,25}Al_{0,10}Fe_{0,90}$, pode-se comparar o tamanho de cristalito exibido pelas fases HDL contendo o ânion Cl^- com aqueles das mesmas fases HDL dispersas no PMMA. Dividindo o tamanho de cristalito na direção c pela distância basal, verifica-se que cada cristalito da fase HDL $Zn_{1,75}Cu_{0,25}Al$ contendo o Cl^- consiste no empilhamento de cerca de 40 lamelas de hidróxido duplo lamelar. Quando esta mesma fase está dispersa no PMMA, os cristalitos são formados em média pelo empilhamento de 22 lamelas. A dispersão da fase HDL diminui o número de lamelas em um mesmo cristalito, o que conseqüentemente reduz a intensidade do sinal de difração/espalhamento de raios X.

Dessa forma, não foi possível estabelecer a estrutura dos nanocompósitos NCP- $Zn_{2,00}Al_{0,10}Fe_{0,90}$ e do NCP- $Zn_{1,75}Cu_{0,25}Al_{0,10}Fe_{0,90}$. Contudo, baseado no comportamento exibido pelas demais fases é provável que estes apresentem estrutura do tipo intercalada.

A intercalação do PMMA pode, ou não, resultar em aumento da distância basal do HDL organofilizado. Em nosso trabalho, verificou-se que ocorre um ligeiro aumento na distância basal das fases HDL-DDS (Tabela V.II.3). Trabalhos realizados por Blumstein mostraram que a intercalação de cadeias de PMMA aumentaram a distância basal da montmorilonita em 7,6 Å, permitindo estimar, dessa forma, a seção transversal da cadeia polimérica²². Neste trabalho deve-se levar em consideração que o polímero interage com o surfactante, podendo levar à possíveis mudanças de arranjo na molécula de DDS. Outra situação possível consiste na intercalação do PMMA entre as moléculas de surfactante, o que de acordo com os dados aqui apresentados, parece ser o mais provável. Ambas as situações são ilustradas na Figura V.II.6 Comportamento parecido ao encontrado em nosso estudo também foi observado na referência [34].

V.II.5. Conclusão da Parte II

As medidas de difração de raios X confirmaram a obtenção de fases tipo hidróxido duplo lamelar bem cristalizadas para a maioria das amostras, cujas composições químicas são próximas das composições nominais. A amostra $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$ apresentou um difratograma que pode ser atribuído a uma fase lamelar, mal cristalizada sendo impossível determinar sua estrutura por difração de raios X.

A troca do íon Cl^- pelo tensoativo dodecil sulfato de sódio aumentou a distância basal dos HDL, e conferiu-lhes caráter organofílico, favorecendo a dispersão da fase HDL no PMMA.

Os nanocompósitos resultantes desse procedimento apresentaram estrutura tipo intercalada, na qual o PMMA se encontra disperso entre as moléculas de tensoativo.

**VI Parte III - Ordem local e estudos *in situ* da
evolução estrutural dos hidróxidos duplos
lamelares e nanocompósitos: Fases $\text{Zn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Al}$.**

V.III.1. Estabelecimento do Problema

Diversos estudos mostram a tentativa de compreender a influência de diferentes íons, na forma de sais, hidróxidos e hidróxidos duplo lamelares, dentre outras, no comportamento térmico do PMMA. Um dos primeiros estudos visando verificar o efeito do cátion Zn^{2+} na estabilidade térmica do PMMA foi conduzido em 1979 por Kochneva e colaboradores, que adicionaram $ZnCl_2$ ao PMMA, e analisaram os gases liberados durante a decomposição dessa mistura tratada isotermicamente a $300^\circ C$ sob vácuo. Os autores observaram perda de massa inversamente proporcional ao conteúdo de $ZnCl_2$ (0,05, 0,5, 2 e 10 % em massa), indicando um aumento na estabilidade térmica do PMMA através da supressão da despolimerização. Esse estudo pioneiro propôs que a estabilização ocorre devido a reação entre o $ZnCl_2$ e o grupo éster do MMA, formando espécies cíclicas e interrompendo a despolimerização conforme mecanismo proposto na V.III.1⁷².

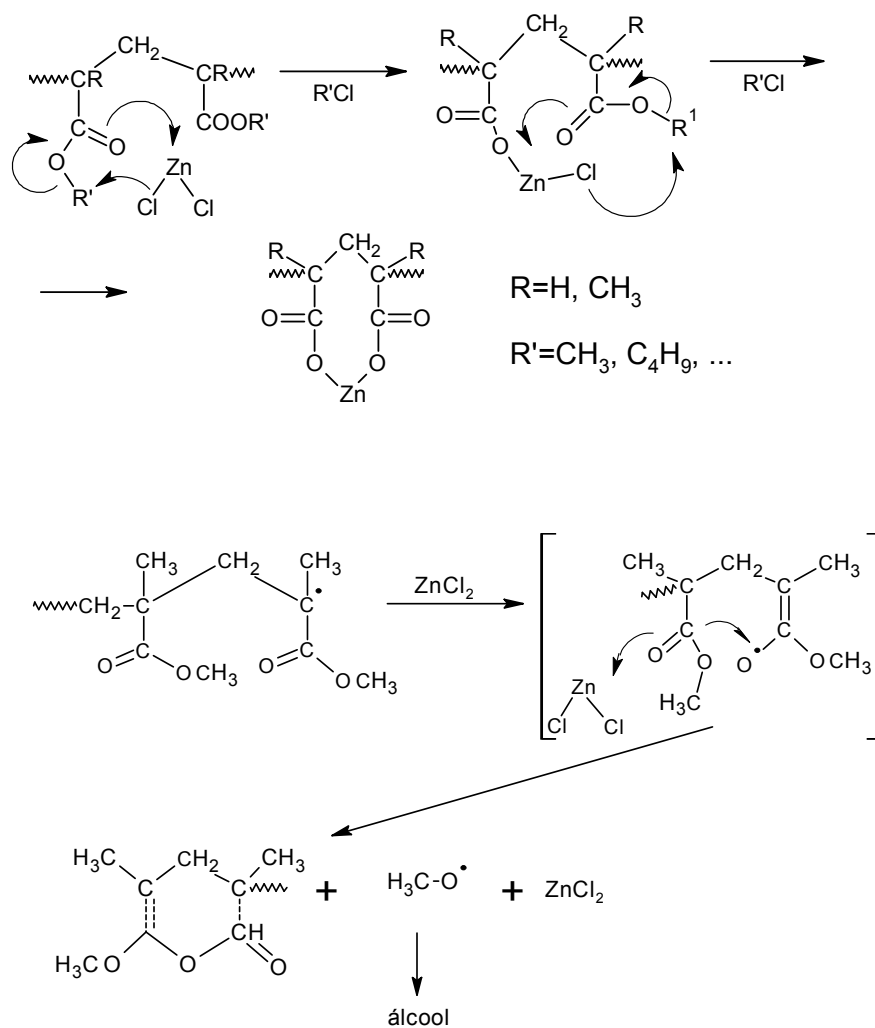


Figura V.III.1 Esquema proposto por Kochneva *et al.*, através do qual o Zn^{2+} promove a estabilização térmica do PMMA⁷².

Em estudo complementar McGuill e McGuiness avaliaram os gases liberados durante a decomposição do PMMA com adição de $ZnBr_2$ durante aquecimento sob vácuo até $500^\circ C$. Os autores verificaram a presença do MMA, CH_3Br e CH_3OH , entretanto estas misturas começavam a se decompor em temperatura inferior a temperatura de decomposição do PMMA, e em seguida tornavam-se mais estáveis que o PMMA, devido a formação de metacrilato de zinco por volta de $150^\circ C$ (Figura V.III.2). Os produtos de decomposição detectados acima de $350^\circ C$ estão apresentados na Figura V.III.3. Estes autores argumentam que o ZnO formado é reduzido a Zn metálico, entretanto nenhuma evidência para esta afirmação foi apresentada, exceto a presença de CO que também poderia ser gerado pela oxidação do polímero na ausência de O_2 . Como será mostrado no decorrer da Parte III desse

capítulo, a hipótese da formação de Zn metálico é refutada em nosso estudo, já que não se observa redução dos íons Zn^{2+} ⁷³.

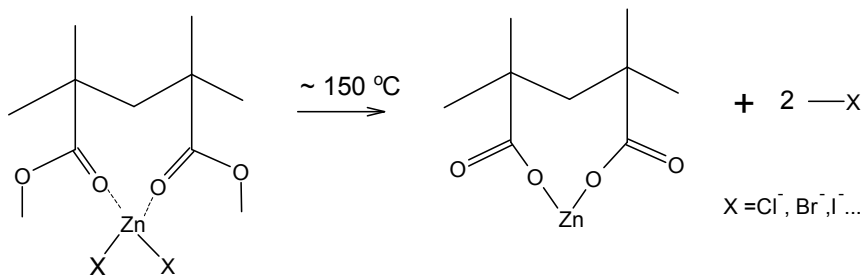


Figura V.III.2 Formação do metacrilato de zinco conforme proposto por McGill e McGuiness durante a decomposição térmica do PMMA-ZnBr₂⁷³.

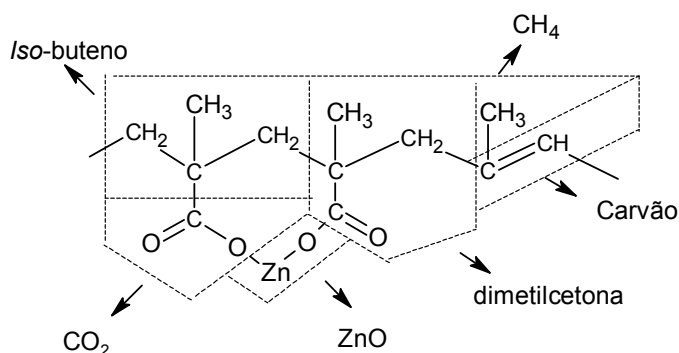


Figura V.III.3 Ilustração dos produtos detectados por McGill e McGuiness durante a degradação do PMMA-ZnBr₂⁷³.

Charles Wilkie *et al.* estudaram a influência de CuCl, CuCl₂, FeCl₂ e FeCl₃ na decomposição térmica do PMMA e observaram a formação de CH₃OH em todas as blendas, exceto CuCl, e de CH₃Cl nas blendas contendo FeCl₂ e FeCl₃. Os autores ainda verificaram que o CuCl praticamente não afeta a temperatura de degradação do PMMA, nem os produtos de decomposição. Os autores argumentaram que CuCl₂, FeCl₂ e FeCl₃ complexam-se ao PMMA segundo os mecanismos já explanados, com formação de espécies estáveis à altas temperaturas⁷⁴.

Nelson *et al.* estudaram a estabilidade de nanocompósitos PMMA/SiO₂ e PMMA/Al₂O₃. Sob atmosfera de He, o nanocompósito contendo 5 % m/m de SiO₂ apresentou $\Delta T_{0,1} = 8^{\circ}\text{C}$ e $\Delta T_{0,5} = 9^{\circ}\text{C}$, enquanto que o nanocompósito contendo 5 % m/m de Al₂O₃ apresentou $\Delta T_{0,1} = 11^{\circ}\text{C}$ e $\Delta T_{0,5} = 10^{\circ}\text{C}$. Os autores argumentam que o SiO₂ tanto abstrai elétrons dos macrorradicais quanto restringe seu movimento, enquanto a Al₂O₃ gera produtos

secundários que retardam a decomposição do PMMA. Estes argumentos são baseados nas taxas de decomposição medidas por calorimetria de cone, mas não há nenhuma evidência concreta de que as nanopartículas de sílica recebam elétrons do macroradical ⁷⁵

A redução de íons Cu impregnados na argila Cloiste 20A dispersa em EVA (poli(etileno-vinil-acetato)) foi relatada por Nawani *et al.* a partir da análise da borda de absorção K do Cu a temperatura ambiente. Em nosso estudo, no entanto, a redução dos íons Cu só é observada em temperaturas mais elevadas, que coincidem com o início da decomposição do PMMA ⁵⁷.

O sal lamelar $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)$ também foi empregado na obtenção de nanocompósitos; 3% em massa de sal lamelar disperso no PMMA, empregando-se dispersão em solução e polimerização em massa, resultando em nanocompósitos mais estáveis que o PMMA de referência. Medidas de DRX a 270°C mostraram que o resíduo resultante da degradação do sal lamelar contendo o monômero MMA intercalado era constituído de CuO e Cu metálico, enquanto apenas CuO era observado no nanocompósito. Os nanocompósitos retardaram a etapa $T_{0,5}$ em cerca de 45°C, e aumentaram em 50 kJ mol⁻¹ a energia de ativação requerida para a degradação do PMMA. O sal lamelar suprime a etapa de despolimerização de mais baixa temperatura, resultante da decomposição dos segmentos cabeça-cabeça. Os autores argumentam que tal supressão é decorrente de possíveis reações da matriz polimérica com os íons Cu ⁷⁶.

No estudo realizado por Kosyanchuk *et al.*, no qual os autores prepararam nanocompósitos Poliuretana-Cu²⁺ and Poliuretana-Co²⁺, a estabilização térmica da fase orgânica é atribuída a formação de ionômeros, que aumentariam a estabilidade térmica do PMMA. Um exemplo dessa estrutura é apresentado na Figura V.III.4. No citado estudo foi demonstrado que poliuretanas podem ser reticuladas pela adição de íons Cu²⁺, e que isso leva a formação de uma estrutura polimérica mais rígida. Entretanto conforme será mostrado em nosso estudo não há evidência de que sejam formados ionômeros durante a decomposição dos nanocompósitos PMMA-HDL ⁷⁷.

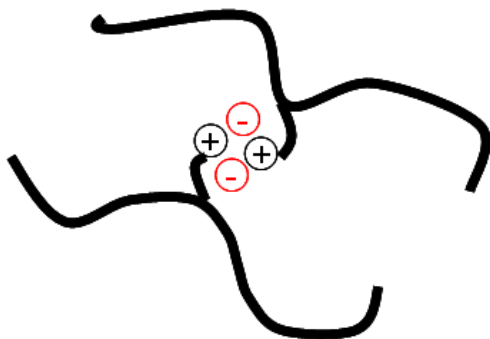


Figura V.III.4 Formação de ionômeros que, segundo Kandare *et al.* e Kosyanchuk *et al.*, levariam a estabilizada térmica do PMMA.

Porta e Morpugo realizaram um estudo abrangente da decomposição térmica de hidróxidos duplos lamelares com ânion carbonato, contendo Cu-Zn-Al-Co e Cu-Zn-Al-Cr na mesma lamela, variando a razão Al^{3+}/Co^{3+} e Al^{3+}/Cr^{3+} . Os autores verificaram que a substituição dos íons Al^{3+} pelo Co^{3+} e Cr^{3+} causa redução na cristalinidade da estrutura HDL, e que a decomposição térmica das fases HDL ocorre inicialmente pela decomposição topotática da estrutura tipo brucita, formando uma fase tipo oxicarbonato com composição $(M^{2+}M^{3+})_xO_y(CO_3)_z$, que se decompõe em uma mistura de óxidos⁷⁰.

Esse capítulo busca descrever com maiores detalhes as transformações químicas nas fases HDL primitivas, com ênfase nas mudanças estruturais que ocorrem em torno da ordem local, e as transformações que ocorrem na ordem local das fases HDL dispersas em PMMA.

V.III.2. Estrutura Local dos HDL

Os hidróxidos duplos lamelares também são filossilicatos, porém diferentemente da montmorillonita, são triocatódricos, o que significa que não existem posições ocatédricas vacantes nas lamelas. Uma das questões estruturais que despertam debates na comunidade que estuda essa classe de argila sintética é a estrutura a curto alcance. Basicamente existem duas hipóteses: a) os cátions são distribuídos aleatoriamente pela lamela; b) os cátions se organizam de tal forma que os cátions M^{3+} estão sempre rodeados por cátions M^{2+} .

Os HDL explorados no presente estudo apresentam razão M^{2+}/M^{3+} igual a 2. A distribuição ordenada desses cátions leva à estrutura apresentada na Figura V.III.5, onde se observa a formação de superestruturas. A ausência de linhas de difração características destas

superestruturas é usada como argumento para refutar a existência da ordem local ⁷⁸. Entretanto simulações revelaram que os sinais de difração produzidos por essas superestruturas seriam muito fracos, isto é, apresentando intensidade de mil a cem vezes inferior ao sinal mais intenso do difratograma ¹².

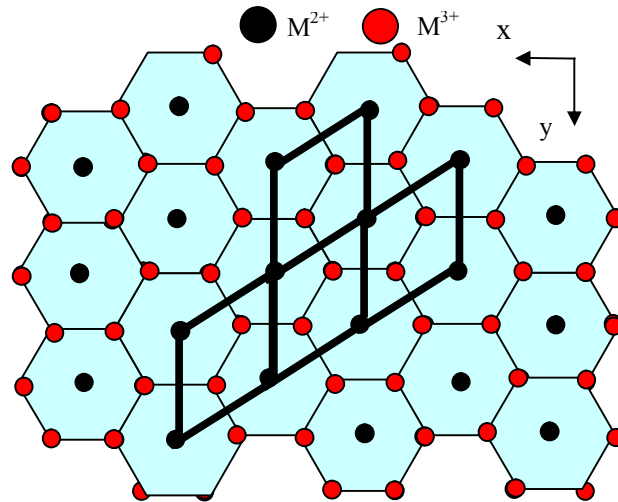


Figura V.III.5 Ilustração da estrutura de uma lamela de HDL com distribuição catiônica ordenada e razão M^{2+}/M^{3+} igual a 2, adaptado de ref [78].

Os resultados da investigação realizado em torno da estrutura local dos HDL, são apresentados a seguir.

V.III.2.1. Modelo empregado nas simulações Feff.

O modelo estrutural proposto para as lamelas de HDL consistiu de uma estrutura tipo brucita, $Mg(OH)_2$, grupo espacial P-3m, conforme ilustrado na Figura V.III.2

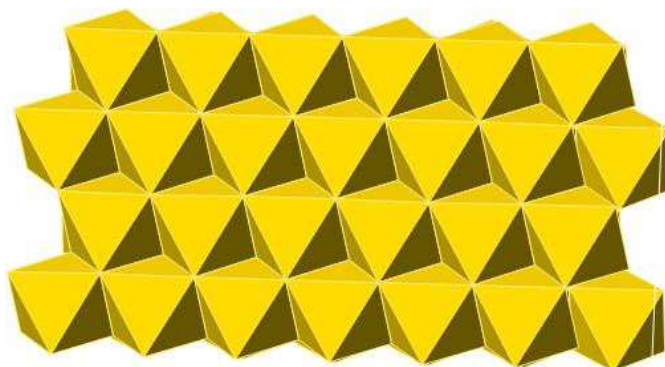


Figura V.III.6 Estrutura tipo brucita. O cátion Mg^{2+} reside no centro dos octaédros, enquanto que os vértices são constituídos por hidroxilas.

Os parâmetros da cela unitária a e c empregados na construção da lamela teórica foram obtidos a partir dos dados de difração de raios X apresentados no apêndice A.V.3. Os cátions foram distribuídos em torno do átomo central, segundo a composição química do HDL em questão pressupondo que os cátions M^{3+} não ocupassem sítios adjacentes pois a razão $M^{2+}/M^{3+} = 2$. Esta proposta foi baseada no estudo realizado por Hofmeister e Von Platen¹².

A Figura V.III.7 ilustra a estrutura hipotética do HDL empregada no refinamento estrutural. O cátion M^{2+} é o átomo que absorve o fóton e emite o fotoelétron, nesse estudo, empregamos Zn^{2+} ou Cu^{2+} . A primeira esfera de coordenação consiste em seis átomos de oxigênio em geometria octaédrica, enquanto a segunda esfera de coordenação é composta por seis cátions, 3 M^{3+} e 3 M^{2+} , que se distribuem alternadamente.

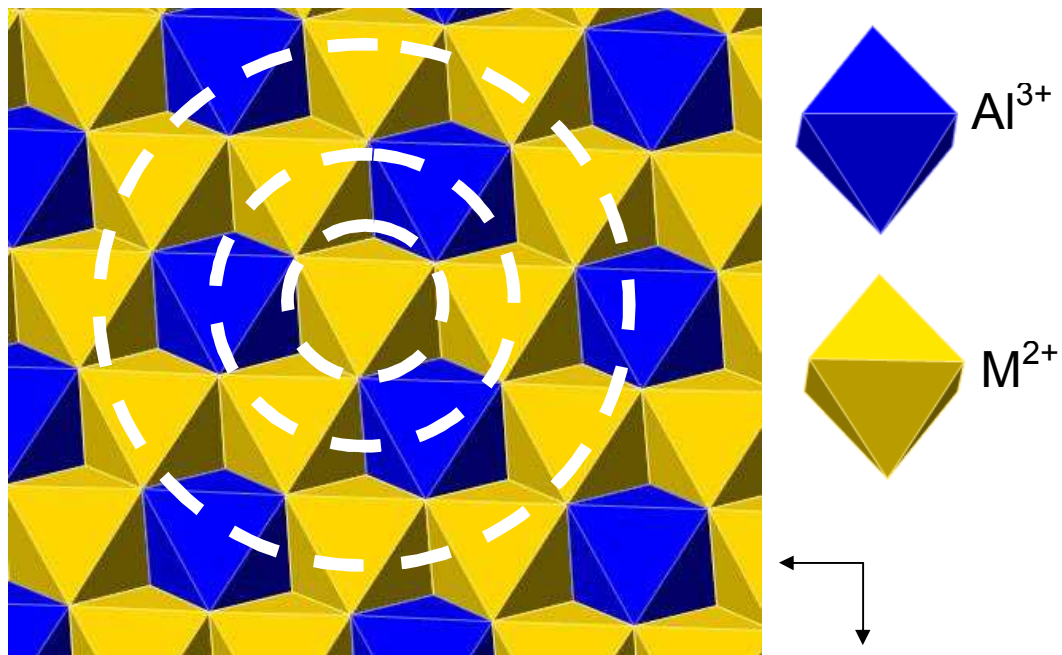


Figura V.III.7 Estrutura da lamela de HDL empregada nos cálculos *ab initio* dos espectros de absorção de raios X. Caso de uma lamela de HDL $\text{M}_2\text{Al}(\text{OH})_6$, com $\text{M}^{2+} = \text{Zn}^{2+}$ ou Cu^{2+} .

V.III.2.2. Estudo da Fase $Zn_{2,00}Al$

A Figura V.III.8 (a) apresenta os espectros de absorção de raios X (EXAFS) na borda K do Zn realizadas a temperatura ambiente e a Figura V.III.8 (b) as funções de distribuição radiais, experimentais e teóricas. Observa-se boa concordância entre as curvas experimentais e teóricas. Os picos, P_1 e P_2 destacados na TF (Figura V.III.8)) correspondem as duas primeiras esferas de coordenação do cátion Zn^{2+} central.

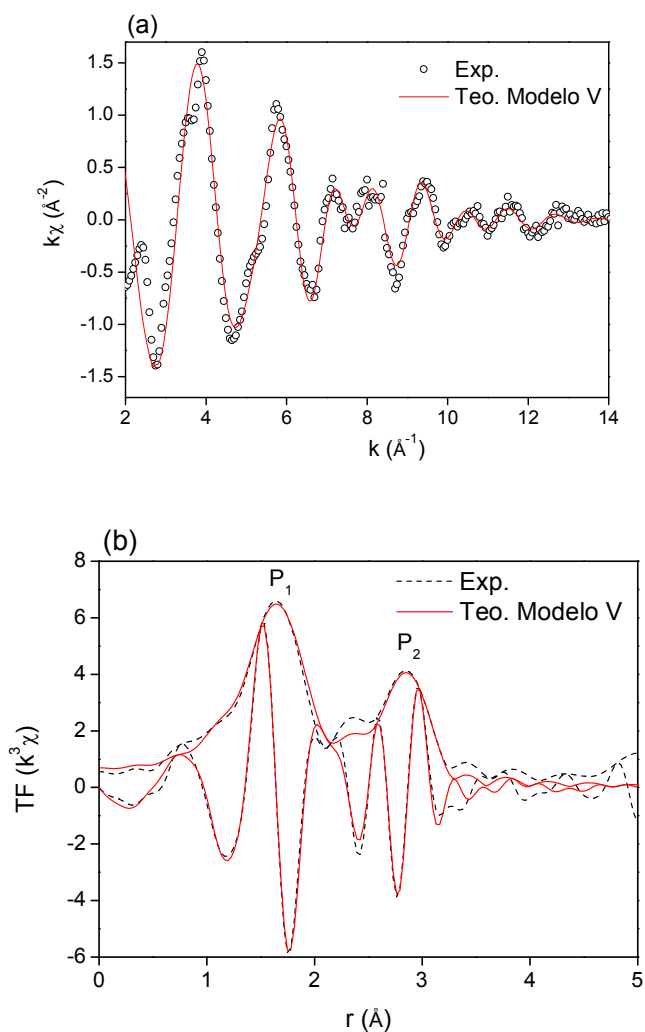


Figura V.III.8 (a) estrutura fina de absorção de raios X na borda K do Zn da fase $Zn_{2,00}Al$, curvas teórica e experimental; (b) respectivas funções de distribuição radial

Os resultados do refinamento estrutural são apresentados na Tabela V.III.1. A primeira esfera de coordenação é composta por seis átomos de oxigênio a uma distância média de 2,09

Å, em excelente acordo com os resultados (2,08 Å) relatados por Roussel *et al.* no HDL Zn₂Cr.⁷⁹

No ajuste da segunda esfera de coordenação foram consideradas duas situações extremas: a) Zn²⁺ cercado por seis Al³⁺ (modelo I) e b) Zn²⁺ cercado por seis Zn²⁺ (modelo II). O erro do refinamento, expresso pelo fator R, foi de 72,2% propondo a segunda esfera de coordenação composta por seis Al³⁺, enquanto o fator R diminui para 8,5 % quando são considerados seis Zn²⁺. A composição 5 Zn / 1 Al resultou em um fator R = 6,5%, entretanto, quando se considera a composição 3Zn/3Al a magnitude de R volta aumentar.

Dessa forma, para determinar-se a composição da segunda esfera de coordenação decidiu-se atrelar o número de Al³⁺ (N_Al) ao número de Zn²⁺ (N_Zn), considerando-se a relação $N_{Zn} = 6 - N_{Al}$, e o ajustou-se o parâmetro N_Al. Este procedimento resultou no melhor ajuste, com fator R = 5,9%, revelando que a segunda esfera de coordenação é composta por 1,9 Al³⁺ e 4,1 Zn²⁺, ambos a uma distância média de 3,12 Å do Zn²⁺ central. Estes resultados estão agrupados na Tabela V.III.1.

Tabela V.III.1 Resultados do refinamento estrutural do ambiente químico do Zn^{2+} na fase $Zn_{2,00}Al$ realizados com FeffFit.

HDL	Modelo	At	N	r (Å)	σ^2 (10^{-3} \AA^2)	R (%)
$Zn_{2,00}Al$	Modelo I	O	6,0 ^f	2,08 ^a	12 ^a	72,2
		Al	6,0 ^f	3,11 ^a	12 ^a	
	Modelo II	O	6,0 ^f	2,09 ^a	12 ^a	8,5
		Zn	6,0 ^f	3,13 ^a	14 ^a	
	Modelo III	O	6,0 ^f	2,09 ^f	12 ^f	6,5
		Zn	5,0 ^f	3,12 ^a	12 ^a	
		Al	1,0 ^f	3,11 ^a	8 ^a	
	Modelo IV	O	6,0 ^f	2,09 ^f	12 ^f	7,9
		Zn	3,0 ^f	3,10 ^a	10 ^a	
		Al	3,0 ^f	3,05 ^a	12 ^a	
	Modelo V	O	6,0 ^f	2,09 ^f	12 ^f	5,9
		Zn	4,1 ^a	3,12 ^a	10 ^a	
		Al	1,9 ^a	3,12 ^a	12 ^a	

^f- Parâmetro fixado durante os refinamentos

^a-Parâmetro ajustado durante os refinamentos

Em uma situação ideal o HDL $Zn_{2,00}Al$ apresenta a distribuição catiônica ilustrada na Figura V.III.7, onde a segunda esfera de coordenação é composta por 3 Zn^{2+} e 3 Al^{3+} . Roussel *et al.* verificaram que a segunda esfera de coordenação do HDL Zn_2Cr é composta por 4,2 Cr^{3+} e 1,8 Zn^{2+} . Tal resultado, descrito por Roussel *et al.*, é oposto ao obtido em nosso estudo. Porém deve-se levar em consideração que o contraste eletrônico entre Zn/Al é maior do que o contraste Zn/Cr. Nesse caso, nossos resultados apontam que pode haver segregação de Al^{3+} em determinadas regiões da lamela, o que diminuiria a quantidade de Al^{3+} ao redor do Zn^{2+} .

V.III.2.3. Estudo das Fases $\text{Zn}_{1,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Al}$ e CuZnAl

A ordem local das fases $\text{Zn}_{1,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Al}$ e CuZnAl também foi estudada a temperatura ambiente. As medidas de absorção de raios X foram realizadas simultaneamente nas bordas K do Cu e do Zn em um mesmo espectro.

Borda K do Zn

A Figura V.III.9 (a) apresenta o espectro EXAFS na borda do Zn, e a Figura V.III.9 (b) a respectiva TF do HDL ZnCuAl . A Figura V.III.10 (a) apresenta o espectro EXAFS na borda do Zn do HDL $\text{Zn}_{1,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Al}$, e Figura V.III.10 (b) apresenta a função de distribuição radial do respectivo espectro.

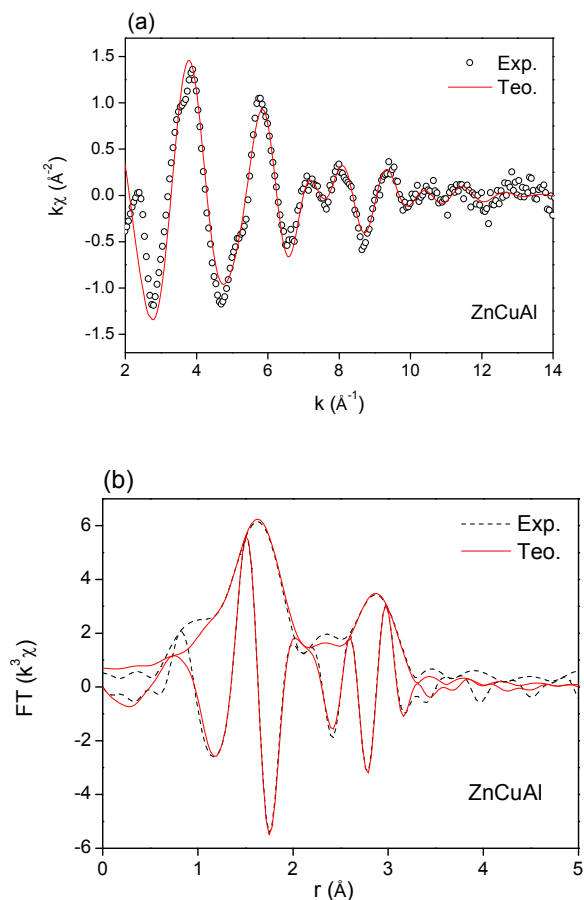


Figura V.III. 9 (a) estrutura fina de absorção de raios X na borda do Zn da fase ZnCuAl , curvas teórica e experimental; (b) respectivas funções de distribuição radial.

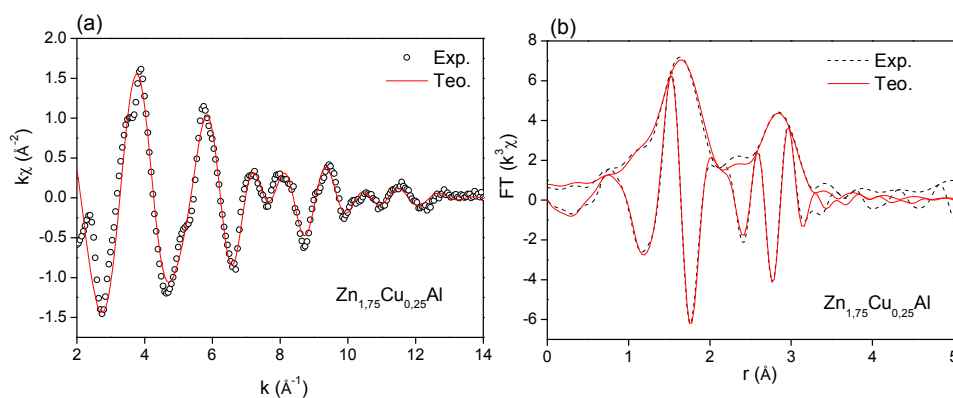


Figura V.III.10 (a) estrutura fina de absorção de raios X na borda do Zn da fase $\text{Zn}_{1.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Al}$, curvas teórica e experimental e (b) respectivas funções de distribuição radial.

Para ambos os HDL verifica-se boa concordância entre os dados teóricos e as medidas experimentais, e o refinamento dos dados levou à obtenção dos parâmetros estruturais apresentados na Tabela V.III.2.

Independentemente da fase HDL, a primeira esfera de coordenação dos íons Zn^{2+} é similar à encontrada na amostra $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}$ (Tab. V.III.1), isto é, o Zn^{2+} encontra-se em geometria octaédrica coordenado por seis átomos de O.

Devido a semelhança de contraste eletrônico entre os íons não se pôde diferenciar os Zn^{2+} dos Cu^{2+} na segunda esfera de coordenação. Assim, como observado para o HDL $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}$, onde a razão M^{2+}/M^{3+} é maior do que a esperada, nas fases HDL contendo Cu existe a possibilidade de haverem íons Al^{3+} em posições adjacentes, ou mesmo a segregação dessas espécies em determinadas regiões da lamela.

Tabela V.III.2 Refinamento estrutural do ambiente químico dos íons Zn^{2+} obtido por FeffFit.

<i>HDL</i>	<i>Edge</i>	<i>At</i>	<i>N</i>	<i>r</i> (Å)	σ^2 (10^{-3} Å ²)	<i>R</i> (%)
ZnCuAl	Zn	O	6,0 ^f	2,08 ^a	12 ^a	0,8
		Zn/Cu	4,2 ^a	3,13 ^a	11 ^a	
		Al	1,8 ^a	3,14 ^a	14 ^a	
Zn _{1,75} Cu _{0,25} Al	Zn	O	6,0 ^f	2,09 ^a	11 ^a	5,4
		Zn/Cu	4,3 ^a	3,12 ^a	10 ^a	
		Al	1,7 ^a	3,12 ^a	12 ^a	

^f- Parâmetro fixado durante os refinamentos

^a-Parâmetro ajustado durante os refinamentos

Borda K do Cu

O estudo do ambiente químico dos íons Cu^{2+} é mostrado a seguir; a Figura V.III.11(a) apresenta a TF do espectro EXAFS na borda do Cu da fase ZnCuAl, e o ajuste teórico da primeira esfera de coordenação, considerando 6 átomos de oxigênio à uma distância fixa do Cu^{2+} . A Figura V.III.11(b) apresenta o espectro EXAFS na borda do Cu do HDL ZnCuAl juntamente com o melhor refinamento teórico, enquanto Figura V.III.11 (c) apresenta a TF experimental agrupada ao melhor refinamento

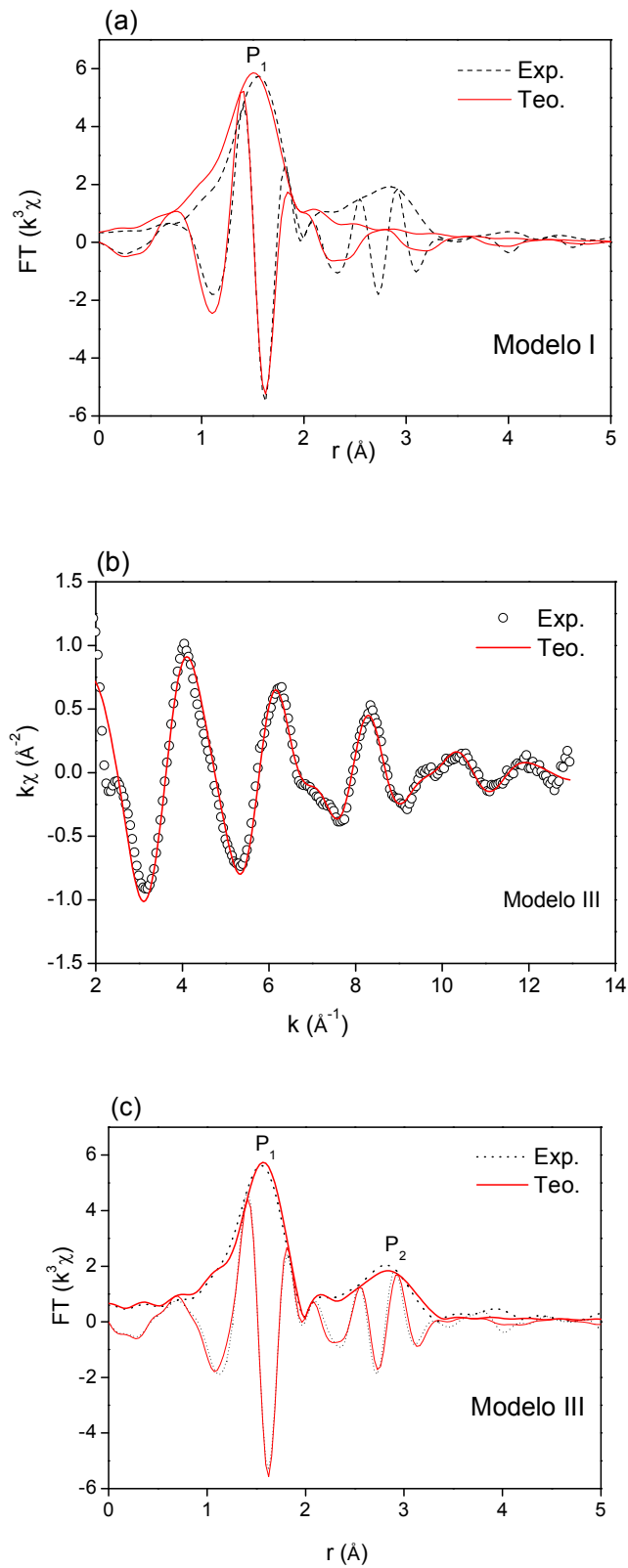


Figura V.III. 11 (a) TF do espectro EXAFS na borda do Cu da fase ZnCuAl, considerando 6 oxigênios equidistantes no refinamento estrutural; (b) espectro EXAFS na borda do Cu e refinamento estrutural da fase ZnCuAl; (c) respectivas TF.

A Figura V.III.12 (a) apresenta o espectro EXAFS na borda do Cu do HDL $\text{Zn}_{1,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Al}$, enquanto que a Figura V.III.12 (b) apresenta a respectiva TF.

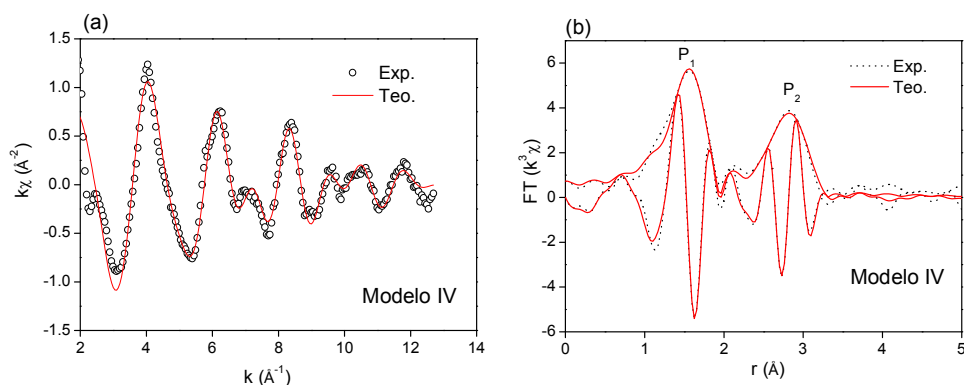


Figura V.III.12 (a) espectro EXAFS na borda do Cu e refinamento estrutural da fase $\text{Zn}_{1,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Al}$, e (b) respectivas TF.

Quatro modelos foram empregados no refinamento estrutural, o modelo I abrange apenas a primeira esfera de coordenação Cu^{2+} considerando seis átomos de O equidistantes; o modelo II considera seis átomos de O com distorção tetragonal na primeira esfera de coordenação, e seis átomos de Zn na segunda esfera; o modelo III é similar ao modelo II, porém na segunda esfera são considerados quatro átomos Zn/Cu e dois átomos de Al; e finalmente o modelo IV apresenta primeira esfera de coordenação com seis átomos de O com distorção tetragonal e a composição da segunda esfera foi ajustada no refinamento.

A Tabela V.III.3 apresenta os parâmetros estruturais obtidos a partir do refinamento dos espectros experimentais. O ajuste da primeira esfera de coordenação supondo ambiente químico dos íons Cu^{2+} similar ao do Zn^{2+} não apresentou boa concordância com a curva experimental; o refinamento considerando a hipótese de seis O equidistantes levaram a um fator R de 6%, muito superior ao obtido para as fases já apresentadas.

Considerando a informação complementar de que os íons Cu^{2+} apresentam configuração d^9 e sabendo que metais de transição com tal configuração apresentam distorção tetragonal, também conhecida como Efeito Jahn-Teller, a primeira esfera de coordenação dos íons Cu^{2+} foi ajustada considerando-se dois tipos de O.

A Figura V.III.11 (c) apresenta a TF agrupada ao ajuste considerando a distorção tetragonal, evidenciando a melhor concordância entre os dados teóricos e experimentais. Os

resultados apresentados na Tabela V.III.3 mostram que existem dois O distantes 2,27 Å e quatro O com distância média de 1,98 Å. No HDL $Zn_{1,75}Cu_{0,25}Al$ a distância média dos 4 O no plano xy é de 1,97 Å, enquanto a distância dos oxigênios que sofrem o alongamento em z é de 2,21 Å.

Tabela V.III. 3 Parâmetros estruturais do ambiente químico dos íons Cu^{2+} obtidos através do refinamento dos espectros EXAFS por FeffFit.

HDL	Modelo	Borda	At	N	r (Å)	σ^2 (10^{-3} Å ²)	R (%)
$Zn_{1,00}Cu_{1,00}Al$	Modelo I	Cu	O	6,0 ^f	1,93 ^a	10 ^a	6
			O	4,0 ^f	1,98 ^a	6 ^a	5,5
	Modelo II		O	2,0 ^f	2,27 ^a	25 ^a	
			Zn	6,0 ^f	3,10 ^a	19 ^a	
	Modelo III	Cu	O	4,0 ^f	1,97 ^a	6 ^a	3,3
			O	2,0 ^f	2,27 ^a	25 ^a	
Zn/Cu			4,0 ^f	3,11 ^f	14 ^a		
		Al	2,0 ^f	3,13 ^f	26 ^a		
$Zn_{1,75}Cu_{0,25}Al$	Modelo IV	Cu	O	4,0 ^f	1,98 ^f	6 ^f	
			O	2,0 ^f	2,21 ^f	21 ^f	4,5
			Zn/Cu	4,1 ^a	3,09 ^f	9 ^a	
			Al	1,9 ^a	3,14 ^f	12 ^a	

^f- Parâmetro fixado durante os refinamentos

^a-Parâmetro ajustado durante os refinamentos

V.III.2.4. Conclusão dos estudos da ordem local

Os ajustes dos espectros de raios X a temperatura ambiente mostram que as fases HDL não apresentam a distribuição catiônica ideal, na qual cada M^{2+} é cercado de $3M^{2+}$ e $3M^{3+}$. O que se observa, em média, é uma deficiência de Al^{3+} em torno do Zn^{2+} . Esta observação pode ser consequência da segregação de Al^{3+} em determinadas regiões da lamela.

Os íons Cu^{2+} apresentam a primeira esfera de coordenação distorcida devido ao efeito Jahn-Teller. Esta distorção pode, por consequência, levar a formação de fases HDL com maior desordem estrutural

V.III.3. Evolução da ordem de média distância das fases HDL em função da temperatura

Essa parte do estudo é dedicada ao acompanhamento das transformações químicas que ocorrem na fase HDL primitiva, ou seja contendo o ânion Cl^- , em função da temperatura. A abordagem empregada consistiu em usar o espalhamento de raios X a altos ângulos (WAXS) para acompanhar as transformações na ordem de longa e média distância.

V.III.3.1. Estudo da fase $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}$

A Figura V.III.13 apresenta os padrões de espalhamento do HDL $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}$. Inicialmente observam-se os picos correspondentes aos planos (003), (006), (200, NaCl), (101), (012) e (015) correspondentes a fase cristalina do hidróxido duplo lamelar R-3m, contaminada por NaCl. A partir da temperatura de 264°C observa-se o aparecimento de um pico em $q = 2,52 \text{ \AA}^{-1}$, que pode ser indexado como o plano de difração (101) do ZnO tipo wurtzita. A conversão da fase HDL em ZnO finaliza-se em 270°C , quando o último pico (012) da fase HDL desaparece. Note que o produto cristalino resultante da decomposição do HDL $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}$ é o ZnO, pois conforme a temperatura aumenta, observa-se o aumento na intensidade dos picos característicos da fase ZnO: (101), (002) e (110) em $q = 2,52, 2,41$ e $2,24 \text{ \AA}^{-1}$, respectivamente.

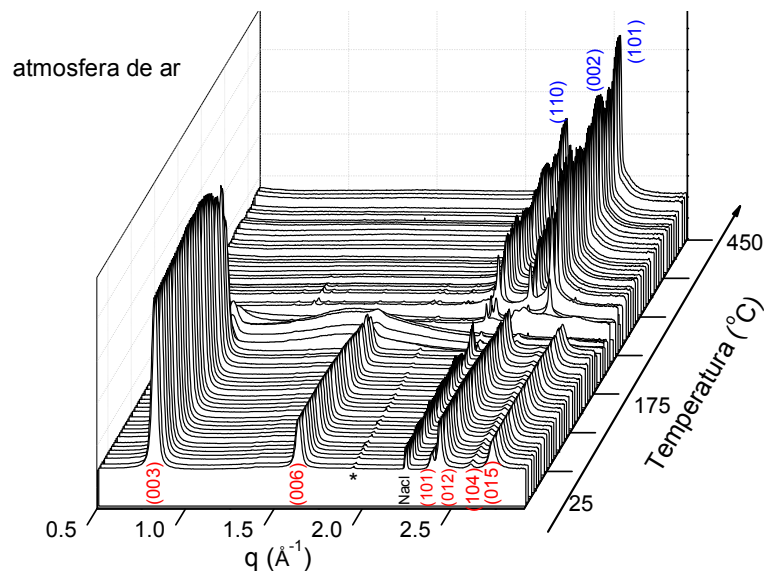


Figura V.III.13 Evolução estrutural da fase $Zn_{2,00}Al$ acompanhada *in situ* por WAXS (taxa de aquecimento de $10^{\circ}C\ min^{-1}$). A fase HDL é indexada em vermelho, e fase ZnO é indexada em azul. *pico de baixa intensidade não identificado.

As medidas de WAXS permitiram realizar uma análise detalhada do comportamento da distância interlamelar em função da temperatura. A Figura V.III.14 apresenta a dependência do parâmetro d_{003} e da dTG com a temperatura para o $Zn_{2,00}Al$. A partir de $110^{\circ}C$ o pico d_{003} se desloca para valores maiores de q , isto é, a distância interlamelar diminui enquanto o pico correspondente a eliminação de moléculas de água confinadas no interior das lamelas atinge seu máximo ($125^{\circ}C$). A máxima contração na distância basal verificada foi de $0,10\ \text{Å}$. Após essa contração, inicia-se uma expansão da distância interlamelar por volta de $175^{\circ}C$, associada ao terceiro pico da dTG atribuído ao início da decomposição da estrutura lamelar. O pico (003), que corresponde ao empilhamento lamelar do HDL desaparece em $267^{\circ}C$, entretanto, o alargamento deste pico a partir de $222^{\circ}C$ impede a determinação precisa da distância basal neste intervalo de temperatura.

As causas desta expansão não são bem conhecidas, entretanto Moujahid *et al.* atribuíram o aumento da distância interlamelar a mudanças estruturais na lamela, pois resultados de RMN de ^{27}Al mostraram que o Al muda da coordenação Oh para Td causando distorções na lamela. Outra possível explicação consiste no comportamento dinâmico dos íons Cl^{-} no interior da lamela é sensível à temperatura. Entretanto não há uma correlação simples entre as mudanças estruturais e a distância interlamelar⁸⁰.

É importante ressaltar que a análise combinada das medidas termogravimétricas e WAXS evidenciam a coerência dos fenômenos nos níveis de escala macro e nanométrico, respectivamente. Como a contração das lamelas ocorre no mesmo intervalo de tempo das

etapas de evaporação das moléculas de água adsorvidas e interlamelares, e expansão coincide com a degradação das lamelas.

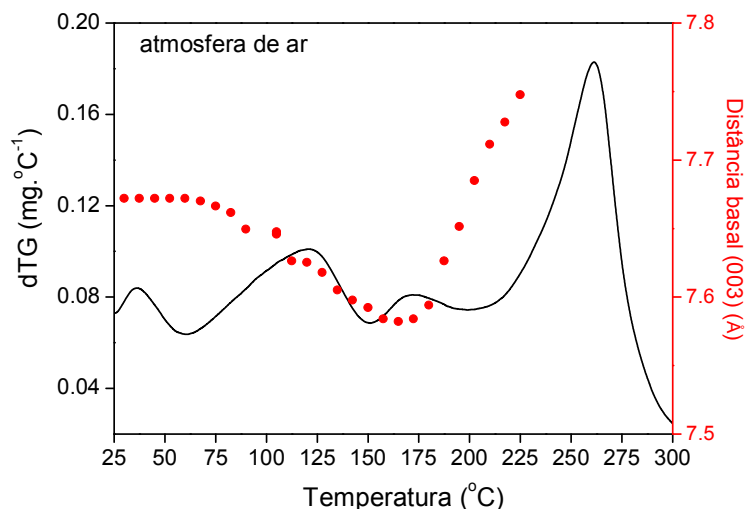


Figura V.III.14 Variação da distância basal d_{003} do HDL Zn_{2,00}Al juntamente com a curva dTG do respectivo HDL (taxa de aquecimento de $10^\circ C \text{ min}^{-1}$).

A forma e posição dos picos (003) e (006) da fase HDL permitiu também acompanhar *in situ* a evolução do tamanho de cristalito na direção c , bem como estimar tensão experimentada pelo cristalito devido a deformações.

A Figura V.III.15 apresenta a evolução do tamanho de cristalito na direção c , e a deformação em função temperatura. A temperatura ambiente o tamanho de cristalito na direção c é 302 Å, e a partir de 160 $^\circ C$ o tamanho de cristalito diminui abruptamente ao mesmo tempo que a deformação aumenta consideravelmente.

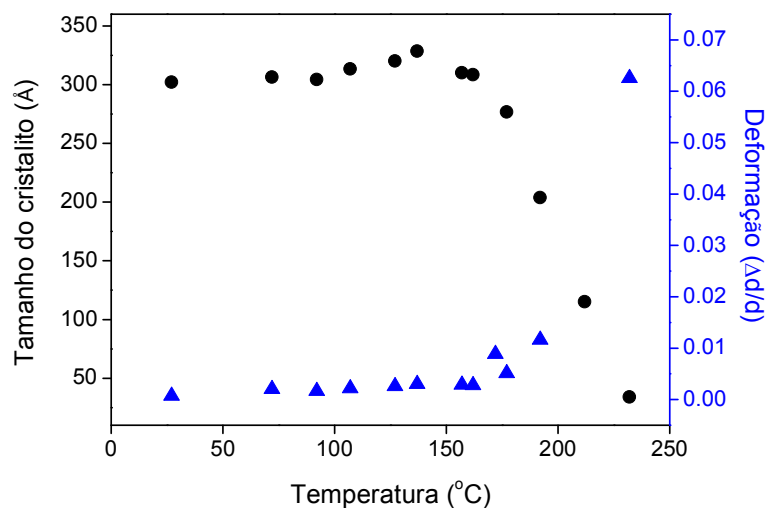


Figura V.III.15 Evolução do tamanho de cristalito na direção c do HDL $Zn_{2,00}Al$, e deformação desses cristalitos em função da temperatura (taxa de aquecimento de $10^{\circ}C\ min^{-1}$).

Para compreender o colapso do empilhamento das lamelas é preciso reavaliar a descrição do espaço interlamelar. As duas principais interações que mantêm o empilhamento das lamelas são as ligações de hidrogênio e as forças eletrostáticas. Dependendo do grau de hidratação do espaço interlamelar pode-se encontrar uma ou duas camadas de moléculas de água que fazem ligações de hidrogênio com as hidroxilas das lamelas do HDL. Outra espécie presente no espaço interlamelar é o ânion Cl^{-} , que é facilmente trocável por outros ânions devido a fraca interação eletrostática entre o Cl^{-} e as lamelas.

Estas interações permitem desenhar um cenário onde o empilhamento das lamelas é pouco rígido e altamente sensível à temperatura, o que explica o aumento da deformação do cristalito na direção c , assim como a sua diminuição de tamanho em temperatura inferior a da decomposição das próprias lamelas. Isto significa que a estrutura lamelar colapsa antes da desidratação das lamelas, conforme ilustrado na Figura V.III.16

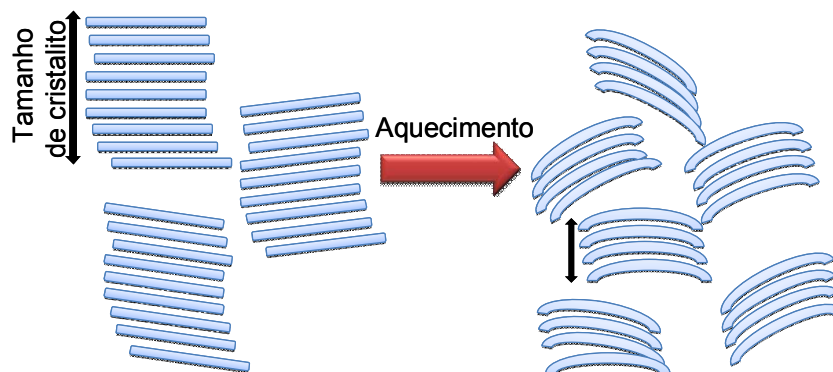


Figura V.III.16 Ilustração da evolução estrutural dos cristallitos de HDL na direção *c*. Destaca-se a redução de tamanho e deformação.

V.III.3.2. Estudo das fases $\text{Zn}_{1,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Al}$ e ZnCuAl

A Figura V.III.17 apresenta a evolução da estrutura de médio alcance da fase $\text{Zn}_{1,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Al}$, obtido por WAXS. Inicialmente observam-se os picos (003), (006), (200, NaCl), (101), (012), (104) e (015) característicos da fase HDL. Os picos (101) e (012) da fase HDL desaparecem em 273°C , enquanto o pico (003) desaparece em 285°C , mesma temperatura em que surge o pico (101) do ZnO. Aqui, novamente a única fase cristalina resultante da decomposição do HDL é o ZnO e não são observados produtos cristalinos contendo íons Al ou Cu.

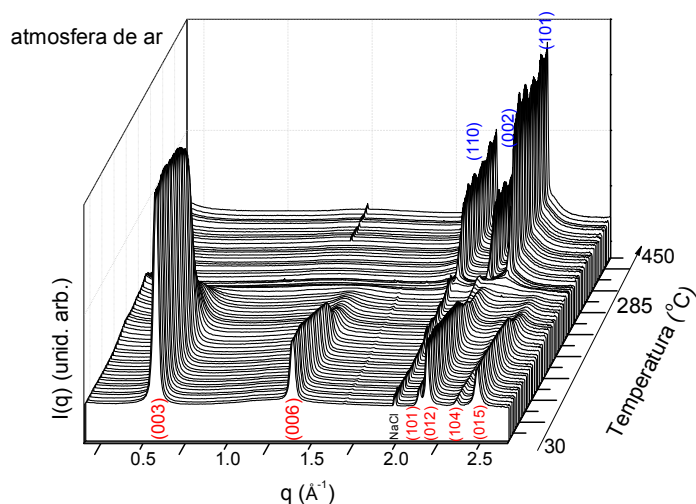


Figura V.III.17 Evolução estrutural da fase $\text{Zn}_{1,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Al}$ acompanhada *in situ* por WAXS (taxa de aquecimento $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$). A fase HDL é indexada em vermelho, e a fase ZnO em azul.

A evolução da estrutura a médio alcance da fase ZnCuAl é mostrada na Figura V.III.18. A presença da fase HDL, distância basal (003), foi observada até 268°C , embora os picos (101) e (012) tenham sido completamente atenuados em torno de 233°C . Nessa mesma temperatura começaram a aparecer simultaneamente dois picos centrados em $2,52 \text{ \AA}^{-1}$ e $2,47 \text{ \AA}^{-1}$, que foram atribuídos aos planos atômicos (101) do ZnO e (002) do CuO, tenorita, respectivamente.

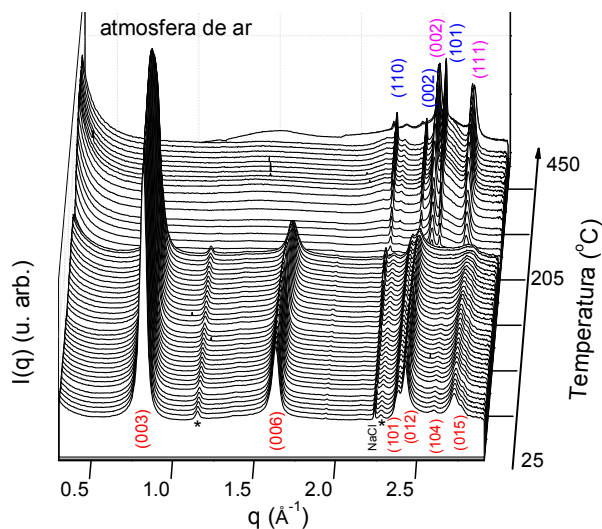


Figura V.III.18 Evolução estrutural da fase ZnCuAl acompanhada *in situ* por WAXS (aquecimento a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$). A fase HDL é indexada em vermelho, a fase ZnO é indexada em azul, e a fase CuO é indexada em magenta.* pico de baixa intensidade não indentificado.

Assim como observado para a fase $Zn_{2,00}Al$, a variação das distâncias basais das fases $Zn_{1,75}Cu_{0,25}Al$ e $ZnCuAl$ puderam ser relacionados às perdas de massa verificadas na dTG. As curvas estão apresentadas no apêndice A.V.8, e conforme mostrou-se anteriormente, as perdas associadas às moléculas de água superficiais e interlamelares causaram a contração da distância basal e a desidroxilação das lamelas conduziu à expansão da distância basal até o pico $d_{(003)}$ desaparecer. A máxima contração da distância basal causada pela evaporação das moléculas de água foi de 0,14 Å, exibida pela fase $ZnCuAl$, que é uma variação pequena quando comparada àquela resultante da troca da espécie aniônica. De fato, a troca do íon Cl^- pelo íon SO_4^{2-} no HDL $Zn_{2,00}Al$ aumenta a distância basal de 7,75 Å para 8,89 Å, indicando que a magnitude do espaço interlamelar depende mais da espécie intercalada do que do estado de hidratação

As fases $Zn_{1,75}Cu_{0,25}Al$ e $ZnCuAl$ também apresentaram tendência de aumento na deformação $\Delta d/d$ quando o tamanho de cristalito diminui, conforme observou-se na fase $Zn_{2,00}Al$. As curvas que mostram a evolução do tamanho de cristalito e da deformação em função da temperatura são apresentadas no apêndice A.V.9.

A Tabela V.III.4 agrupa as temperaturas de transição de fases determinadas a partir dos dados de WAXS; o início da formação da fase ZnO parece condicionado ao completo desaparecimento do arranjo cristalino da lamela. Ou seja, independentemente da fase estudada a lamela não se converte gradualmente em ZnO e CuO . O desaparecimento dos picos característicos da estrutura lamelar da fase $ZnCuAl$ ocorre cerca de 40°C antes do aparecimento dos picos característicos da formação das demais fases. Isso pode estar relacionado com a elevada desordem estrutural promovida nas lamelas contendo elevado teor de Cu^{2+} .

Tabela V.III.4 Temperatura de desaparecimento dos picos (003), (012) e (101) da fase HDL, e temperatura de aparecimento do pico (101) da fase ZnO .

<i>Fase HDL</i>	$T_{f(003)} (^{\circ}C)$	$T_{f(012)}/T_{f(101)} (^{\circ}C)$	$T_{i(101) ZnO} (^{\circ}C)$
$Zn_{2,00}Al$	267	270	264
$Zn_{1,75}Cu_{0,25}Al$	285	273	285
$ZnCuAl$	268	233	268

T_f - temperatura na qual o pico desaparece.

T_i - temperatura na qual o pico aparece.

V.III.3.3. Conclusão

O ZnO é o produto de decomposição cristalino de todas as amostras, enquanto o CuO é verificado a partir da fase ZnCuAl, mas não aparece para a fase $Zn_{1,75}Cu_{0,25}Al$. Isso indica que existe uma concentração mínima de íons Cu^{2+} para que ocorra a segregação da fase CuO cristalina.

O colapso da estrutura lamelar é acompanhado de redução no tamanho de cristalito na direção c , como esses cristalitos se deformam ao mesmo tempo ocorre um aumento na microtensão residual da estrutural nessa direção. Esse efeito de aumento de tensão e deformação é traduzido no alargamento dos picos de difração (003) e (006).

A conversão das fases HDL em óxidos não se dá de forma gradual. Para que a formação dos óxidos ocorra, a estrutura lamelar precisa estar completamente destruída

V.III.4. Evolução da estrutura local em função da temperatura

V.III.4.1. Estudo da fase $Zn_{2,00}Al$

A evolução da ordem local do cátion Zn^{2+} foi acompanhada *in situ* por absorção de raios X, medida na borda K do Zn no modo *Quick-EXAFS*. A Figura V.III.19 (a) apresenta a evolução da borda de absorção do Zn em função da temperatura, e a Figura V.III.19 (b) destaca os pontos isobélicos empregados como baliza nas combinações lineares. Conforme se pode verificar a forma da borda de absorção se modifica, indicando que o ambiente químico do íons Zn^{2+} se transforma durante o tratamento térmico, em concordância com o que foi observado no estudo da ordem a média distância.

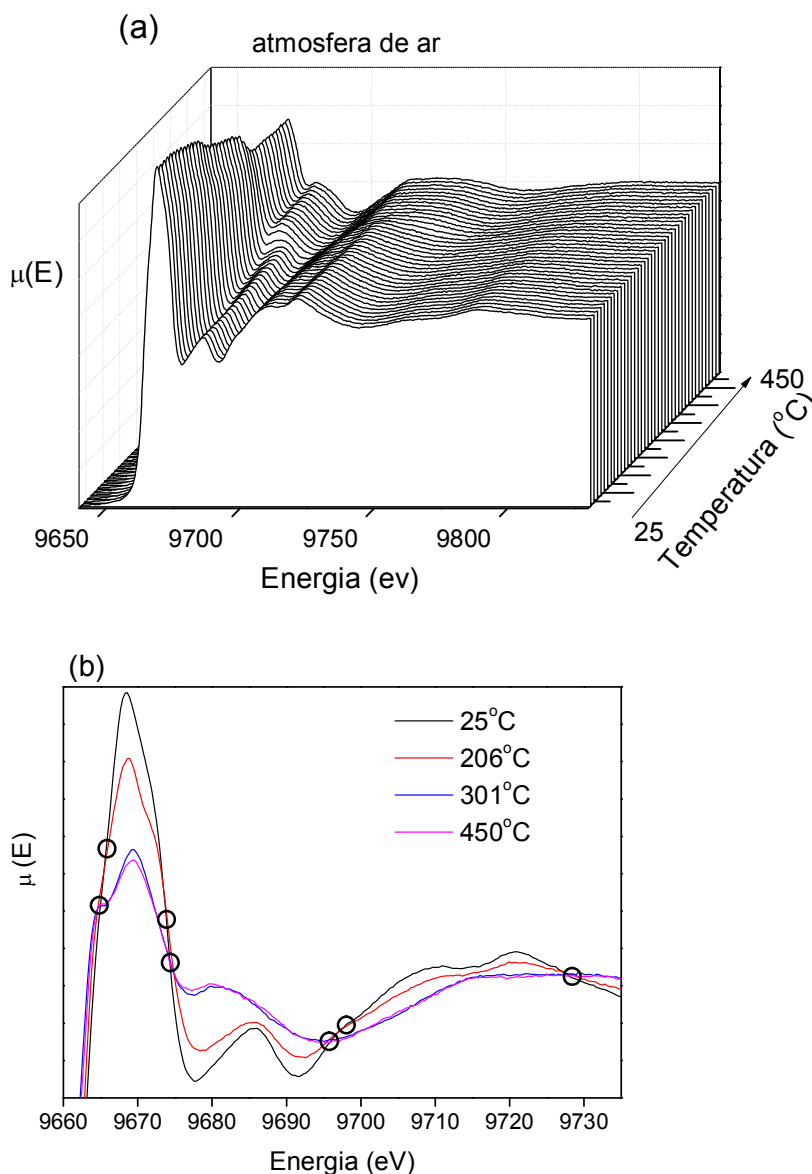


Figura V.III.19 (a) Evolução da borda de absorção de raios X do Zn da fase $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}$ em função da temperatura, (b) pontos isobécticos empregados nas combinações como referências nas combinações lineares (aquecimento a $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

As análises de difração de raios X combinadas com EXAFS mostraram que o ambiente químico do Zn^{2+} a temperatura ambiente é do tipo hidrotalcita hexacoordenado por hidroxilas em geometria octaédrica. Uma descrição mais precisa da evolução do ambiente químico dos íons Zn^{2+} foi realizada a partir da combinação linear dos espectros contidos entre os mesmos pontos isobécticos. Todos os espectros compreendidos entre a temperatura ambiente e 205°C , podem ser descritos como combinações lineares do espectro inicial a temperatura ambiente e do espectro final a 205°C . O espectro a 205°C é identificado como

sendo uma fase do tipo HDL desidratado. Essa faixa de temperatura coincide com as etapas d_1 e d_2 da curva dTG, que correspondem a perdas das moléculas de água fracamente adsorvidas e confinadas no espaço interlamelar.

Os espectros compreendidos entre 205°C e 300°C são descritos como combinação da fase HDL desidratado e uma fase intermediária, que é extremamente próxima do produto final, quando nos referimos a forma dos espectros EXAFS e XANES. Esse deslocamento nos pontos isobéuticos ocorre na mesma faixa de temperatura da etapa d_3 , na qual se inicia a desidroxilação das lamelas, que segundo as análises termogravimétricas, é de 203°C.

Em contraste com o que foi evidenciado pelo espalhamento de raios X, a fase ZnO, não é observada antes de 300°C. A partir dessa temperatura observa-se uma mudança sutil na borda de absorção. Os espectros compreendidos entre 300°C e 450°C fazem parte de uma mudança de fase. O espectro obtido a 450°C pode ser descrito como uma combinação de três fases, sendo elas: a fase intermediária, o ZnO e espinélio $ZnAl_2O_4$.

A aparente contradição dos resultados revelados pela absorção e espalhamento de raios X, evidência na realidade a complementaridade dessas técnicas na elucidação estrutural. Isso porque o espalhamento de raios X em baixos ângulos ou de difração de raios X destaca apenas a porção cristalina da amostra, enquanto que a absorção de raios X é sensível ao elemento químico, independente da estrutura cristalina ou amorfa.

A evolução e quantificação das espécies Zn^{2+} obtidas aplicando as combinações lineares acima descritas são apresentadas na Figura V.III.20, juntamente com a curva dTG.

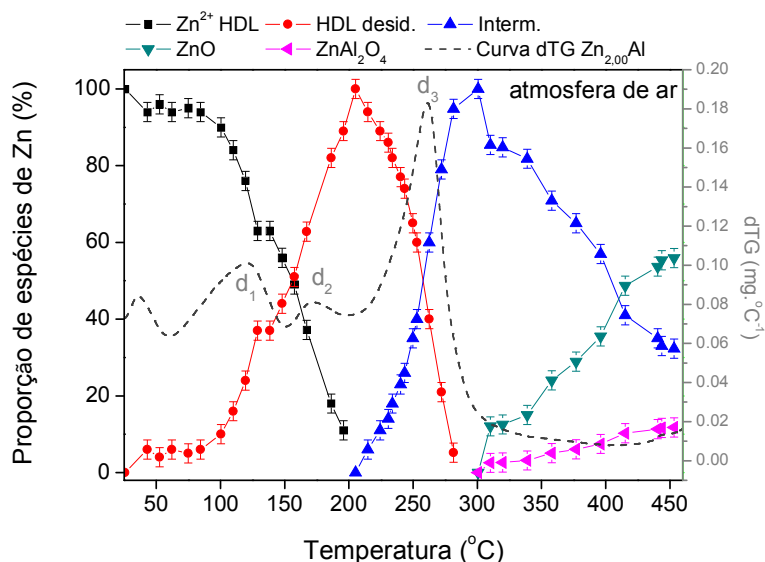


Figura V.III.20 Proporção de espécies contendo Zn formadas durante a decomposição térmica da fase HDL $Zn_{2,00}Al$ (aquecimento a $10^{\circ}C.min^{-1}$).

Para facilitar a compreensão do tratamento de dados efetuado, esta abordagem será detalhada nos próximos parágrafos. Para investigar o ambiente químico dos íons Zn^{2+} nas fases HDL desidratado e no intermediário, as contribuições das primeiras esferas de coordenação foram filtradas por uma transformação de Fourier inversa. Então, as curvas experimentais foram ajustadas empregando-se modelos teóricos simulados pela ferramenta *First Quick Shell Theory* disponível no software Artemis. Essa ferramenta calcula *ab initio* a estrutura fina de absorção de raios X resultante da retrodifusão do fotoelétron pela primeira esfera de coordenação. Em seguida, as curvas teóricas foram ajustadas ao espectro experimental.

O primeiro objetivo consistiu em determinar o número de átomos de oxigênio na primeira esfera de coordenação, bem como a distância média da ligação Zn-O. Considerando que os íons Zn^{2+} que participam da estrutura tipo HDL se convertem em ZnO e $ZnAl_2O_4$, duas hipóteses foram avaliadas: i) Zn^{2+} hexacoordenado por átomos de oxigênio em geometria octaédrica, ii) Zn^{2+} tetracoordenado por átomos de oxigênio em geometria tetraédrica.

Os resultados desses refinamentos são apresentados na Figura V.III.21, bem como na Tabela V.III.5 e mostram que a temperatura de 205°C, que corresponde a 100% da fase HDL desidratado, o ambiente químico dos íons Zn^{2+} é composto por seis átomos de oxigênio, com distância média de ligação de 2,06 Å. Este resultado é consistente com o exibido pela fase $Zn_{2,00}Al$ a temperatura ambiente, onde a distância média Zn-O foi 2,09 Å, sendo que a diferença entre essas distâncias está dentro do intervalo de erro experimental, $\pm 0,02$ Å. Por outro lado, o aumento da desordem experimental, é expresso no fator de Debye-Waller que aumenta de 12×10^{-3} Å² a temperatura ambiente, para 17×10^{-3} Å² a 205°C. Estes parâmetros sugerem que os íons Zn^{2+} na estrutura intralamelar não são fortemente afetados pela eliminação das moléculas de água interlamelares.

A temperatura de 300°C, que corresponde a 100 % da fase intermediária que evolui para a mistura de ZnO e $ZnAl_2O_4$, os ajustes mostraram que o Zn^{2+} se encontra tetracoordenado pelo oxigênio. A distância média ajustada foi de 1,99 Å, o que corresponde à distância média da ligação Zn-O em geometria tetraédrica.

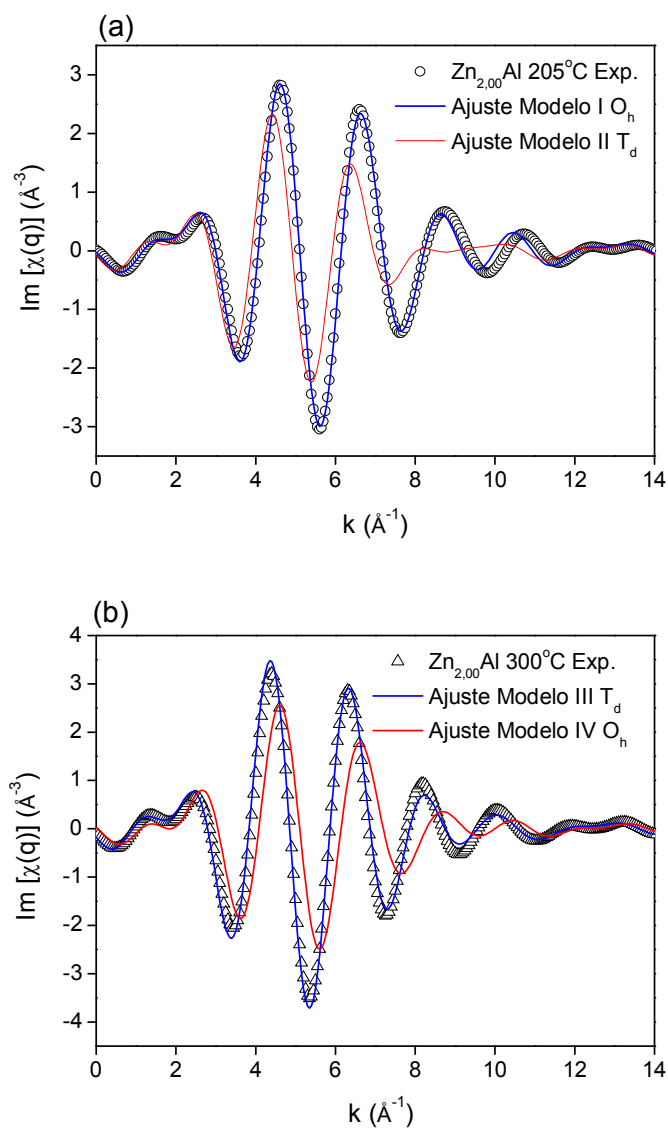


Figura V.III.21 Transformada de Fourier inversa da primeira esfera de coordenação dos espectros EXAFS da fase $\text{Zn}_{2.00}\text{Al}$ nas temperaturas de 205°C em (a), e 300°C em (b), juntamente com os ajustes teóricos.

Tabela V.III.5 Resultados do refinamento estrutural da primeira esfera de coordenação da espécie intermediária contendo Zn^{2+} na fase $\text{Zn}_{2.00}\text{Al}$.

Geometria	Modelo	Edge	At	N	r (Å)	$\sigma (10^{-3} \text{\AA}^2)$	R (%)
Octaédrica	Modelo I	Zn	O	6,0 ^f	2,07 ^a	17 ^a	>1
Tetraédrica	Modelo III		O	4,0 ^f	1,99 ^a	15 ^a	1

^f- Parâmetro fixado durante os refinamentos

^a-Parâmetro ajustado durante os refinamentos

A amostra foi mantida a 450°C durante cerca de 15 minutos. A Figura V.III.22 apresenta o espectro obtido após esse tratamento isotérmico, juntamente com o resultado da combinação linear entre ZnO nano estruturado e ZnAl₂O₄ amorfo. Durante o tratamento isotérmico, a composição da amostra continuou a evoluir como é demonstrado pelas proporções resultantes ao final da rampa de temperatura e ao final do tratamento isotérmico. Verificou-se, que após o tratamento isotérmico a amostra é composta por 71 % de nano ZnO e 29 % de ZnAl₂O₄ amorfo.

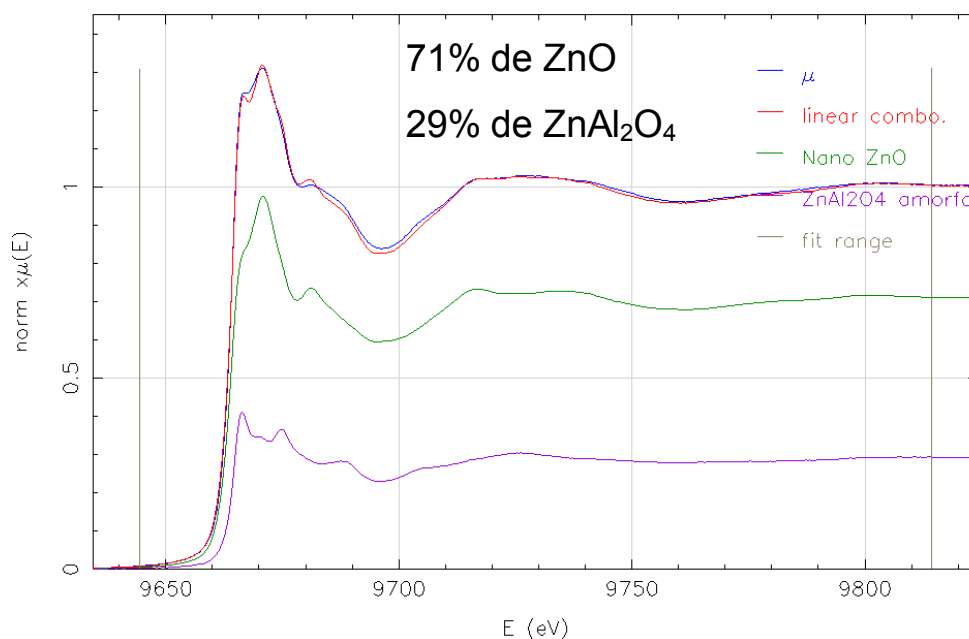


Figura V.III.22 Borda K de absorção de raios X do Zn obtida após tratamento isotérmico a 450°C da fase Zn_{2,00}Al, e resultado da combinação linear entre ZnO e ZnAl₂O₄.

A Figura V.III.23 apresenta o espectro de absorção de raios X do resíduo resultante da degradação e resfriamento da fase Zn_{2,00}Al. A combinação linear mostra que após o resfriamento o resíduo é composto por 70 % de ZnO e 30 % de ZnAl₂O₄. Indicando que a composição química do resíduo é igual a da amostra a 450°C.

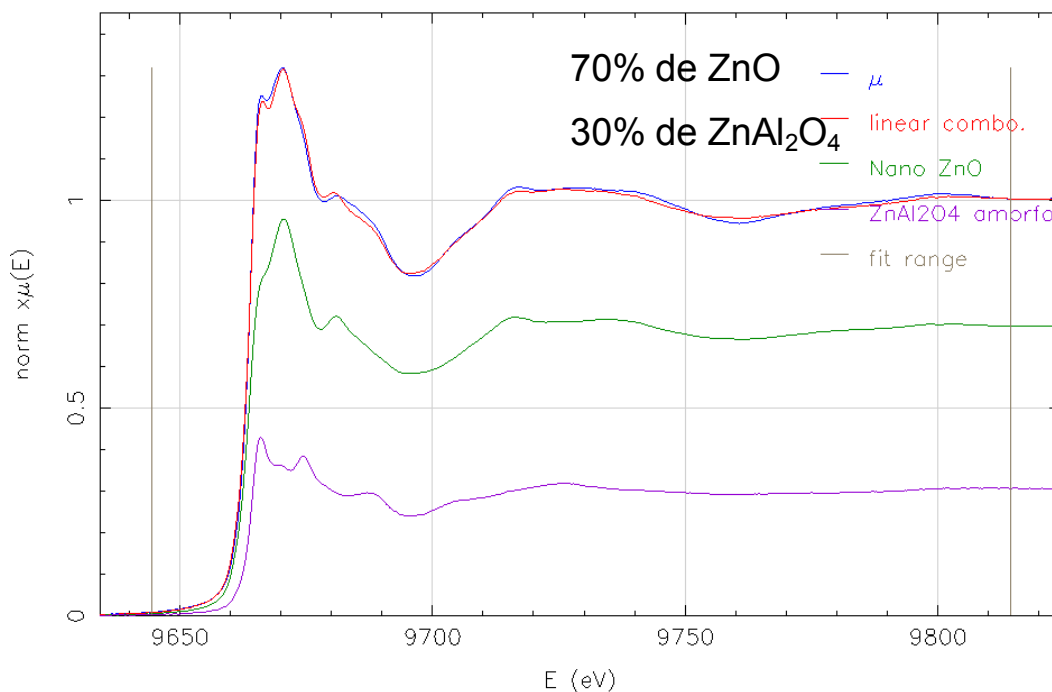


Figura V.III.23 Borda K de absorção de raios X do Zn presente no resíduo da degradação da fase $Zn_{2,00}Al$. Espectro obtido a $50^{\circ}C$ após o resfriamento da amostra, e resultado da combinação linear entre ZnO e $ZnAl_2O_4$.

Considerando que os produtos finais da decomposição da fase HDL são compostos por uma mistura de óxidos, pode-se estimar a partir da termogravimetria a proporção dos compostos resultantes. A fase denominada $Zn_{2,00}Al$, apresenta de fato a composição $(Zn_{0,66})(Al_{0,33})(OH)_{2,00}Cl_{0,94}H_2O$, a degradação dessa fase resultaria em em aproximadamente 0,49 $ZnO_{(s)}$ e 0,17 $ZnAl_2O_{4(s)}$. Dessa forma, a combinação das análises elementar e termogravimétrica mostrou que a razão $ZnO/ZnAl_2O_4$ é igual a 2,88, ligeiramente inferior ao valor 2,33, obtido por absorção de raios X.

O desacordo entre as proporções determinadas por essas duas técnicas pode ser resultado dos padrões usados nas combinações lineares. Os espectros padrões que representam a fase ZnO nanométrica e $ZnAl_2O_4$ de caráter amorfo ZnO podem apresentar a borda de absorção, mais ou menos, estruturadas do que espectro da amostra em questão. Isso poderia modificar, em algum grau, a proporção entre as espécies determinadas pela absorção de raios X.

A análise desse conjunto de informações sobre a ordem local, ordem a médio alcance e perda de massa, permite descrever de forma detalhada como ocorre a conversão da fase HDL em mistura de óxidos. Conforme ilustrado na Figura V.III.24 a coordenação tetraédrica

é comum ao intermediário, ao ZnO e ao ZnAl_2O_4 , de forma que o que diferencia essas espécies é a segunda esfera de coordenação.

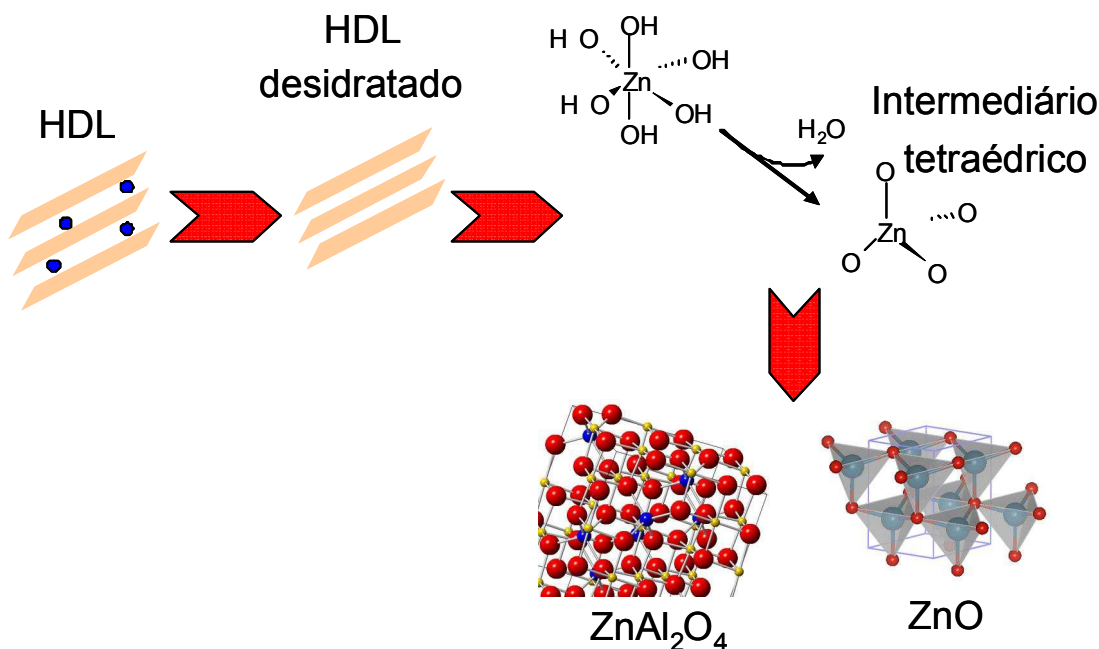


Figura V.III.24 Esquema das transformações do ambiente químico dos íons Zn^{2+} durante a decomposição térmica dos HDL.

A proporção $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ após o tratamento isotérmico a 450°C foi pouco afetada pelo resfriamento. No entanto, o aquecimento isotérmico causou modificação da composição resultante no final da rampa de temperatura, na direção da formação, ou cristalização da fase ZnAl_2O_4 , cuja proporção aumentou.

Na literatura, o aparecimento de fases tipo espinélio resultantes da decomposição de hidrotalcitas ocorrem em temperaturas acima de 500°C , e usualmente são detectadas por difração de raios X⁸¹. No presente estudo a fase ZnAl_2O_4 foi observada em temperaturas inferiores a 350°C , em decorrência da análise combinada de difração e absorção de raios X, que permitiu detectar a formação da fase ZnAl_2O_4 amorfa, que também pode ser uma fase pré-espinélio, sem ordem a médio alcance.

V.III.4.2. Estudo da Fase ZnCuAl

Borda K do Zn

A Figura V.III.25(a) apresenta a evolução da borda K do Zn para a fase ZnCuAl, em (b) são destacados os espectros usados como referências na quantificação das espécies formadas, e em (c) observam-se os intermediários de coordenação tetraédrica da fase $Zn_{2,00}Al$ e ZnCuAl. Observa-se que a borda de absorção assume diferentes formas durante o tratamento térmico, indicando que o Zn^{2+} que se encontrava no ambiente químico hidrotalcita se modifica dando a origem a novos compostos.

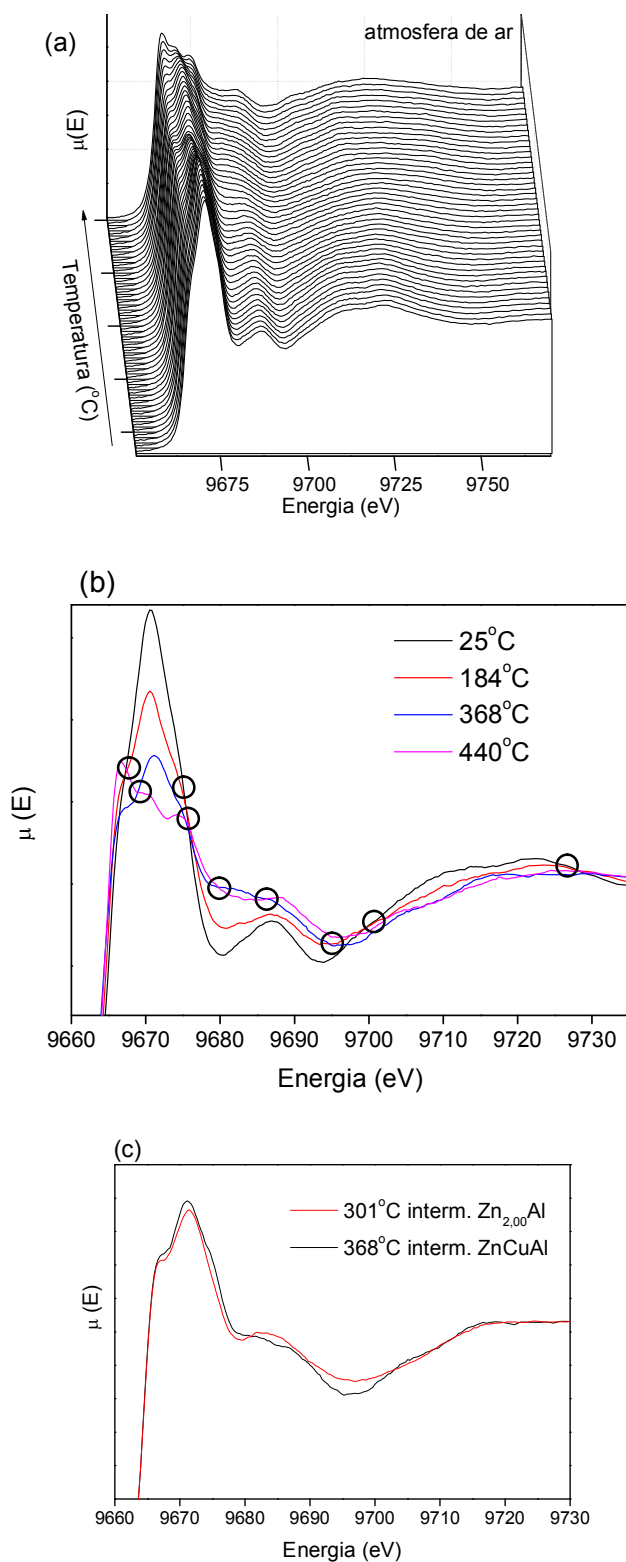


Figura V.III. 25 (a) Evolução da borda K de absorção de raios X do Zn na fase ZnCuAl em função da temperatura; b) espectros de referência na quantificação das espécies formadas durante a decomposição da fase ZnCuAl; c) intermediários das fases $Zn_{2,00}Al$ e ZnCuAl.

A sobreposição das bordas de absorção apresentadas na Figura V.III.25 (c) mostra que o ambiente químico do intermediário formado na fase $Zn_{2,00}Al$ é semelhante ao intermediário da fase $ZnCuAl$.

A Figura V.III.26 apresenta as proporções de espécies de Zn formadas durante a degradação da fase $ZnCuAl$. Nessa amostra o Zn^{2+} evolui passando pelas mesmas etapas que o Zn^{2+} na fase $Zn_{2,00}Al$, ou seja, HDL desidratado, intermediário e finalmente ZnO e $ZnAl_2O_4$. Porém, as temperaturas nas quais as novas fases surgem são diferentes, conforme mostrado pelos resultados das combinações lineares na Figura V.III.26.

A fase tipo HDL desidratado evolui rapidamente a partir de $100^{\circ}C$, e atinge máxima proporção em $183^{\circ}C$. Logo em seguida, verifica-se o aparecimento da fase intermediária, cuja proporção diminui a partir de $368^{\circ}C$, resultando em ZnO e $ZnAl_2O_4$ a $440^{\circ}C$.

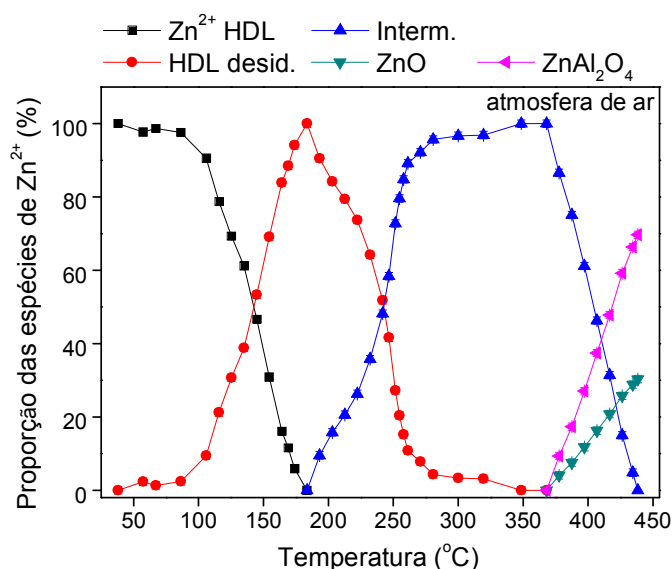


Figura V.III.26 Proporção das espécies contendo Zn^{2+} formadas durante a decomposição térmica da fase HDL $ZnCuAl$.

No HDL $Zn_{2,00}Al$ verificou-se, a partir do refinamento estrutural, que na fase intermediária a coordenação dos íons Zn^{2+} é do tipo tetraédrica. A natureza da fase intermediária no HDL $ZnCuAl$ foi também estudada, a partir do refinamento estrutural do espectro obtido a $291^{\circ}C$. Nessa temperatura as combinações lineares apontam 97% do intermediário.

A Figura V.III.27 (a) apresenta o espectro EXAFS experimental da fase $ZnCuAl$ obtido a $291^{\circ}C$, assim como as curvas teóricas ajustadas. Empregando-se: i) Zn^{2+}

hexacoordenado por átomos de oxigênio em geometria octaédrica, ii) Zn^{2+} tetracoordenado por átomos de oxigênio em geometria tetraédrica. A Figura V.III.27 (b) apresenta as transformadas de Fourier inversas dos referidos espectros, evidenciando a contribuição da primeira esfera de coordenação. Observa-se que o modelo que considera o Zn^{2+} tetracoordenado se ajusta melhor a curva experimental.

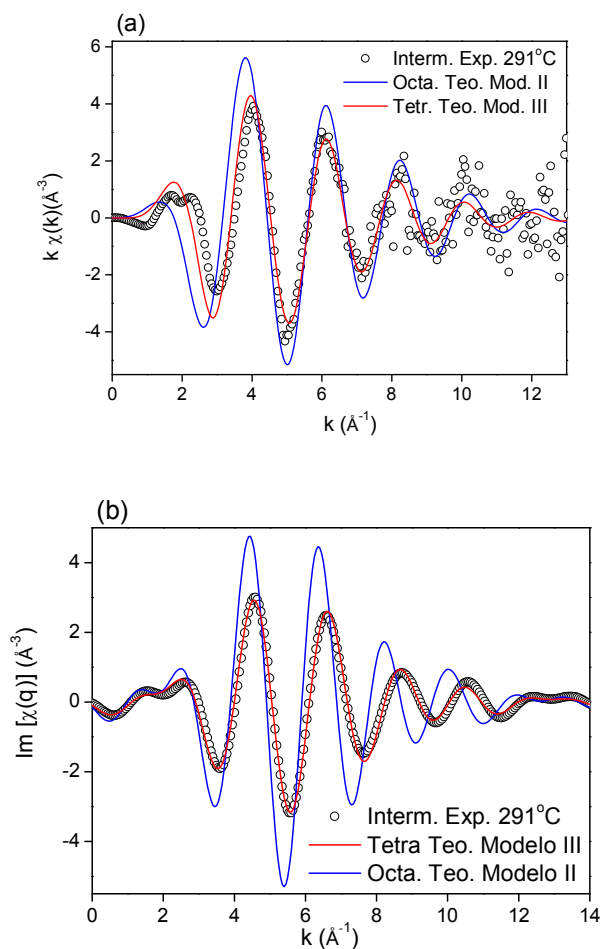


Figura V.III.27 (a) Espectro de absorção de raios X da espécie intermediária contendo Zn^{2+} a 291°C, e simulações de ambientes químicos tetraédrico e octaédrico. (b) transformadas inversas de Fourier da primeira esfera de coordenação dos respectivos espectros.

A Tabela V.III.6 apresenta os parâmetros estruturais obtidos a partir dos refinamentos. A distância Zn-O, 1,98 Å, é igual a previamente reportada para o ZnO, que também apresenta geometria tetraédrica na primeira de esfera de coordenação⁸². O fator R, que expressa o erro do refinamento, atingiu 12% para a estrutura tetraédrica e 30% para a estrutura octaédrica.

A temperatura de formação desse intermediário, que possui ordem local semelhante àquela exibida pelos íons Zn^{2+} quando em geometria Td, coincide com a faixa de temperatura

na qual as lamelas se desidratam, conforme mostrado por termogravimetria, isto é, o intermediário tetraédrico é produto da desidratação do Zn^{2+} hexacoordenado.

Tabela V.III. 6 Resultados do refinamento estrutural da primeira esfera de coordenação da espécie intermediária contendo Zn^{2+} na fase ZnCuAl.

Geometria	Modelo	Edge	At	N	r (Å)	$\sigma^2(10^{-3} \text{ \AA}^2)$	R (%)
Octaédrica	Modelo I	Zn	O	6,0 ^f	1,93 ^a	12 ^f	30
	Modelo II		O	6,0 ^f	2,07 ^f	12 ^f	>100
Tetraédrica	Modelo III		O	4,0 ^f	1,98 ^a	12 ^a	12

^f- Parâmetro fixado durante os refinamentos

^a-Parâmetro ajustado durante os refinamentos

As combinações lineares mostraram que o produto obtido após o tratamento isotérmico a 450°C durante 15 minutos, é constituído por 44% de ZnO e 56% de ZnAl₂O₄. Após o resfriamento verificou-se que a forma do espectro apresentado pelo resíduo havia se modificado, e a análise da composição mostrou que a proporção de ZnO subiu para 53% após o resfriamento, e de 47% ZnAl₂O₄. As combinações lineares são apresentadas no anexo A.V.10. Este resultado sugere que, quando a amostra contém íons Cu²⁺ há um equilíbrio de conversão entre as fases, e que tal equilíbrio pode ser afetado pela temperatura. Além disto, a razão ZnO/ZnAl₂O₄ a 450°C foi de 0,76, enquanto após o resfriamento esse valor subiu para 1,12. Com base no balanço de massas, esta razão ZnO/ZnAl₂O₄ equivale a 0,88, valor este situado entre os obtidos a quente e a frio.

Borda K do Cu

A evolução da borda de absorção K do Cu é apresentada na Figura V.III.28(a), e a Figura V.III.28(b) destaca os espectros empregados como referência nas combinações lineares. A mudança na forma da borda de absorção evidencia alteração do ambiente químico dos íons Cu.

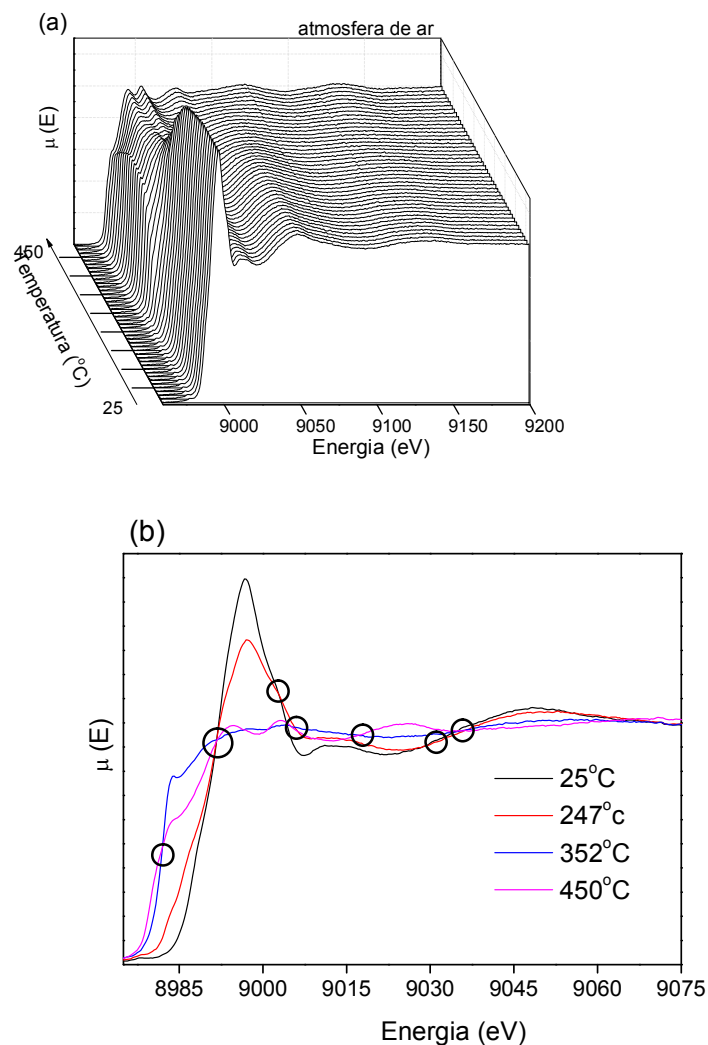


Figura V.III.28 (a) evolução da borda K de absorção de raios X do Cu na fase ZnCuAl em função da temperatura, e (b) destacam-se as fases empregadas nas combinações lineares.

A Figura V.III.29 apresenta a proporção das fases de Cu formadas durante a degradação do HDL. Os íons Cu^{2+} presentes na estrutura tipo hidrotalcita evoluem para uma estrutura tipo HDL desidratada. A partir de 250°C verifica-se a formação de uma estrutura intermediária, que foi identificada como sendo uma mistura entre CuO e Cu_2O , que coexistem até que a partir de 358°C os íons Cu formam uma fase de Cu metálica.

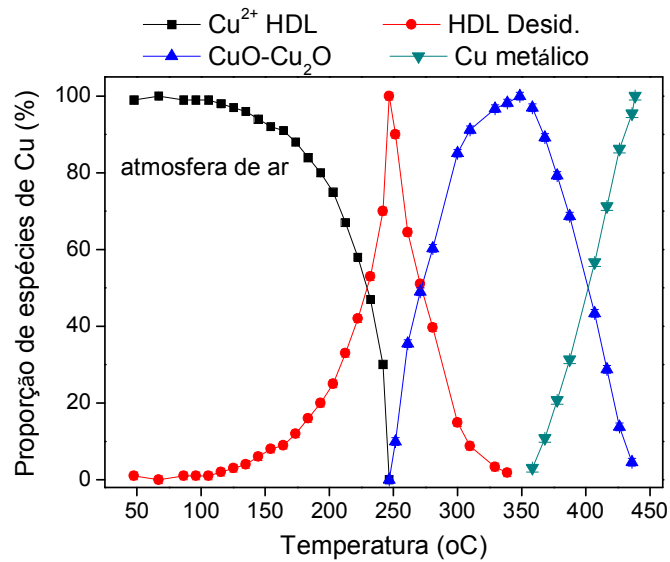


Figura V.III.29 Proporção de fases contendo Cu formadas durante a decomposição térmica da fase HDL-ZnCuAl.

A Figura V.III.30 ilustra as transformações químicas ocorridas em torno dos íons Cu^{2+} durante a degradação da fase HDL. Inicialmente os íons Cu^{2+} encontram-se no ambiente químico hexacoordenado tipo HDL; após desidratação, os íons Cu^{2+} hexacoordenados se convertem em uma mistura de $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$, e finalmente formam Cu metálico.

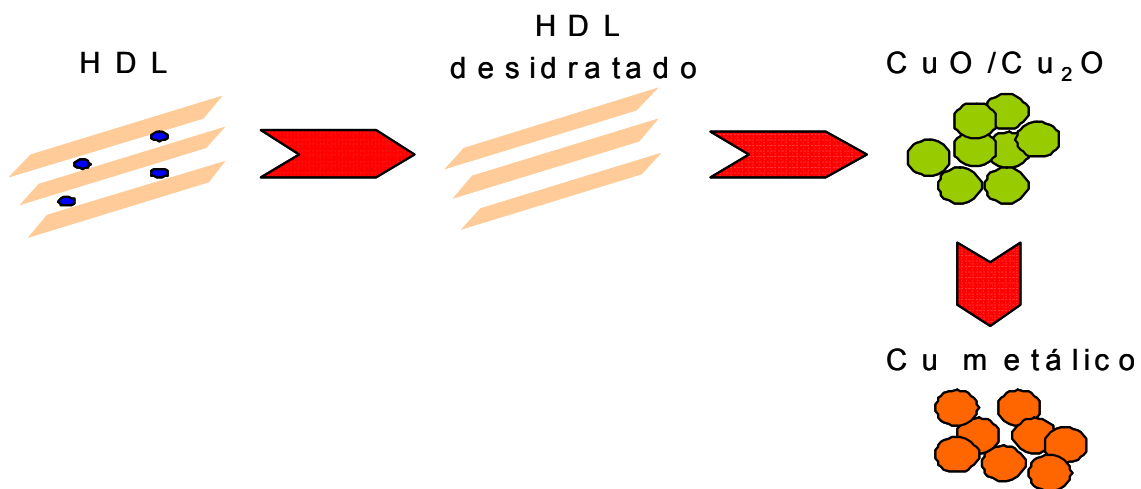


Figura V.III.30 Ilustração das transformações químicas sofridas pelos íons Cu durante a degradação da fase HDL-ZnCuAl.

A Figura V.III.31(a) apresenta a TF do espectro EXAFS da fase ZnCuAl registrado durante o tratamento isotérmico a 450°C, juntamente com a TF do espectro EXAFS de uma folha de Cu metálico a temperatura ambiente. Conforme pode-se verificar a intensidade do pico que corresponde a primeira esfera de coordenação do Cu metálico é menor na amostra tratada a 450°C, devido a desordem estrutural expressa pelo fator de Debye-Waller, e ao número de átomos vizinhos na citada esfera de coordenação. Na Figura V.III.31(b) é apresentada a evolução do número de átomos de Cu na primeira esfera de coordenação da fase metálica formada, mostrando que na temperatura de 450°C cada átomo de Cu é cercado por, em média, 7 ou 8 átomos de Cu. Na fase metálica tipo *bulk* a primeira esfera de coordenação é composta por 12 átomos vizinhos, portanto a presença de um número inferior de átomos vizinhos indica que a fase metálica oriunda da decomposição do HDL ZnCuAl é composta por nanopartículas de Cu metálico.

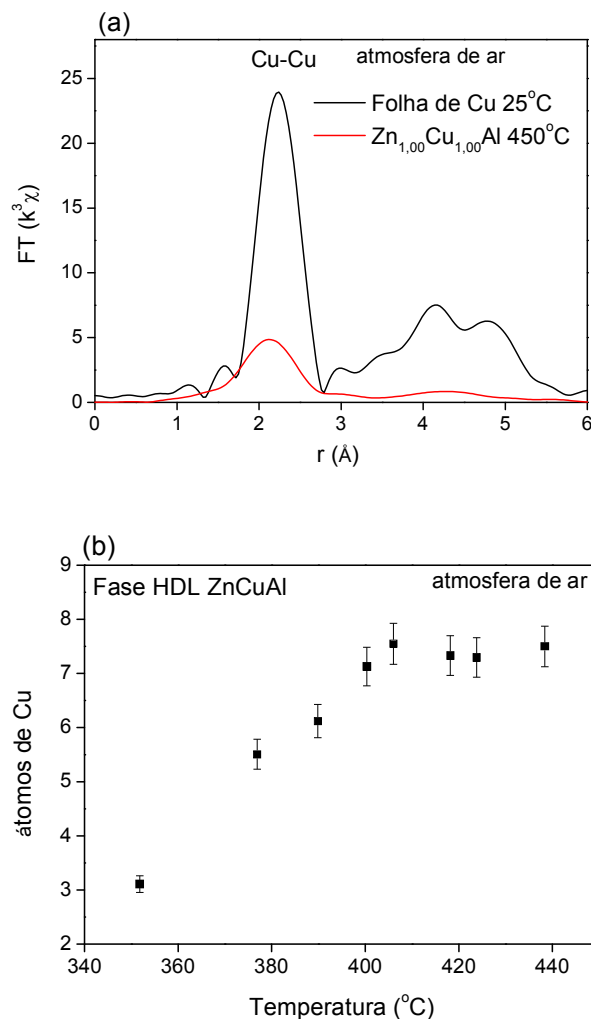


Figura V.III.31 (a) TF do espectro EXAFS na borda K do Cu após tratamento isotérmico da fase ZnCuAl a 450°C, juntamente com uma referência de Cu metálico; (b) evolução do crescimento da fase metálica.

O espectro coletado após o resfriamento da amostra é apresentado na Figura V.III.32, comparado com o espectro de um CuO padrão. Observa-se que a borda de absorção do resíduo (Figura V.III.32(a)) é similar à borda do CuO, indicando que a fase metálica se converte em uma fase a base de CuO durante o resfriamento.

Um olhar mais detalhado na parte EXAFS, (Figura V.III.32 (b)), mostra que apesar de alguma semelhança, a estrutura fina espectral do resíduo é bastante atenuada. A TF destes espectros, resíduo e padrão, é apresentada na Figura V.III.32 (c), fornecendo evidências mais claras da formação de nanofases.

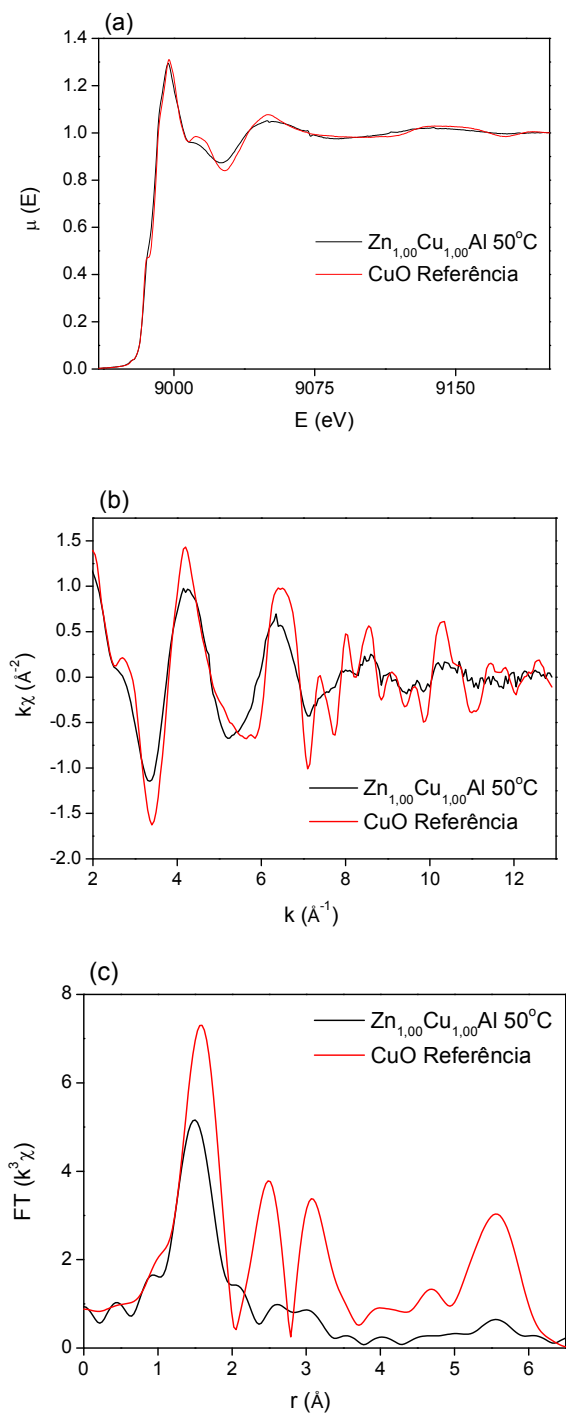


Figura V.III.32 (a) borda K de absorção de raios X do Cu do resíduo a 50°C após resfriamento, e CuO referência; (b) Estrutura fina de absorção de raios X e (c) respectivas TF.

V.III.4.3. Estudo da fase $\text{Zn}_{1,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Al}$

Borda do K Zn

Do ponto de vista da ordem local em torno do Zn^{2+} , as espécies encontradas durante a decomposição da fase $\text{Zn}_{1,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Al}$ foram as mesmas descritas anteriormente (V.III.4.2), conforme pode-se verificar nas combinações lineares apresentadas no apêndice A.V.11.

As medidas de WAXS mostraram que o ZnO começa a aparecer em 285°C, em boa concordância com a absorção de raios X, onde verifica-se que esta fase aparece em 291°C. Observa-se ainda a formação de ZnAl_2O_4 em menor proporção, ao passo que o intermediário tetraédrico desaparece.

Após o tratamento isotérmico a 450°C, a composição encontrada foi 79% de ZnO e 21% de ZnAl_2O_4 . Com o resfriamento verifica-se uma ligeira mudança nestas proporções, o ZnO cai para 77% e o ZnAl_2O_4 sobe para 23%. As combinações lineares são apresentadas no apêndice A.V.12.

Com base no balanço de massas, a proporção de óxidos esperada é de 71% de ZnO e 29% de ZnAl_2O_4 . Essa ligeira discordância entre as proporções ZnO/ ZnAl_2O_4 detectadas por XAS, e calculadas pelo balanço de massas, também foi observada na fase $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}$, e deve estar relacionado a diferenças estruturais, principalmente na ordem a longo alcance, entre os padrões ZnO e ZnAl_2O_4 empregados como referência nas combinações lineares, e as fases resultantes da degradação do HDL.

Borda do K Cu

Da perspectiva da ordem local do Cu, assim como na amostra ZnCuAl , o Cu^{2+} inicialmente no ambiente octaédrico converte-se e ocorre formação da fase HDL desidratada e de uma mistura de CuO e Cu_2O . Entretanto, a partir da fase $\text{Zn}_{1,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Al}$ não ocorre formação de Cu metálico, como observado para a fase ZnCuAl . A evolução da proporção de fases formadas é apresentada no apêndice A.V.13. Como a única diferença entre essas amostras consiste na razão Zn/Cu, aparentemente deve existir uma razão mínima para a formação do Cu metálico.

O resfriamento do resíduo da fase $Zn_{1,75}Cu_{0,25}Al$ resulta na formação de CuO , de forma similar ao observado na fase $ZnCuAl$. O espectro de absorção de raios X dessa fase é apresentado no apêndice A.V.14.

V.III.5. Transformações químicas sofridas pelas fases HDL primitivas.

A evolução do ambiente químico dos íons Zn^{2+} em função da temperatura mostra que inicialmente a fase HDL perde as moléculas de águas fracamente adsorvidas e confinadas no espaço interlamelar. Em seguida, o íon Zn^{2+} que se encontra hexacoordenado na estrutura lamelar, passa a ocupar um sítio tetraédrico em uma fase intermediária, que resulta na mistura de óxidos ZnO e $ZnAl_2O_4$.

Por outro lado, o estudo do ambiente químico dos íons Cu^{2+} também revela que a fase HDL perde as moléculas de água adsorvidas e confinadas, mas em seguida os íons Cu^{2+} hexacoordenados da fase HDL passam por sucessivas reduções, originando uma mistura de CuO/Cu_2O , e finalmente Cu metálico.

A fase $ZnCuAl$ mostrou que a presença dos íons Cu^{2+} na estrutura das lamelas não altera a natureza química dos produtos formados pelos íons Zn^{2+} , entretanto, a temperatura e a proporção em que essas fases são formadas, são influenciadas pelos íons Cu^{2+} .

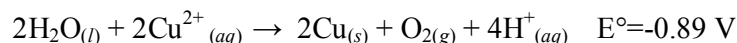
A conversão dos íons Zn^{2+} em ambiente octaédrico, ou seja, lamelar tipo HDL, para a fase intermediária, ocorre em temperatura menor para a fase $ZnCuAl$ do que para a fase $Zn_{2,00}Al$. Estes resultados mostram que a mistura Cu^{2+}/Zn^{2+} resulta numa estrutura de lamela menos estável, corroborando com os dados de WAXS, e que podem ser explicados pela presença de lamelas distorcidas devido ao efeito Jahn-Teller.

Se por um lado as lamelas se degradam mais facilmente na fase $ZnCuAl$, a conversão do intermediário tetraédrico em ZnO e $ZnAl_2O_4$ ocorre em temperatura menor para a fase $Zn_{2,00}Al$. Tendo em mente que tanto no ZnO quanto no $ZnAl_2O_4$, os íons Zn^{2+} assumem geometria tetraédrica, a conversão octaédrica-tetraédrica é a primeira etapa para a formação dos produtos finais. Uma vez rearranjada a primeira esfera de coordenação, a obtenção dos óxidos requer a reorganização da segunda esfera de coordenação, que será formada pelos cátions Zn^{2+} e Al^{3+} . A montagem da segunda esfera de coordenação ocorre mais facilmente na fase $Zn_{2,00}Al$, o que pode estar relacionado à efeitos de impedimento de difusão na fase $ZnCuAl$, devido ao CuO que se forma ao mesmo tempo.

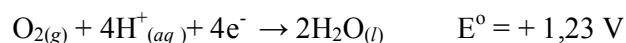
As sucessivas reduções dos íons Cu que finalmente resultam no Cu metálico, na ausência de matéria orgânica, não são perfeitamente compreendidas.

De fato, a reação química $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}$ pode ocorrer por pelo menos três caminhos. O primeiro deles é a reação direta $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}$, a segunda hipótese é a de uma etapa intermediária, $2\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cu}$, e finalmente a terceira proposta consiste em duas etapas intermediárias como se segue $4\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_4\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Cu}$. O mecanismo depende do agente redutor, do tamanho de partícula e disponibilidade de sítios de adsorção para o agente redutor, e taxa de remoção do oxigênio da superfície⁸³. De forma semelhante, Wang *et al.* empregando CuO comercial reportaram a redução de CuO pelo CO, formando Cu metálico; empregando taxa de aquecimento de $5,8^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e atmosfera composta por 5% de CO e 95% de He, a redução se inicia a temperatura de 200°C , se completa a 236°C ⁸⁴.

Considerando que o tratamento térmico da fase ZnCuAl foi realizado sob atmosfera de ar, sem adição de matéria orgânica, e que a composição química dessa fase HDL é $(\text{Zn}_{0,32}\text{Cu}_{0,34})(\text{Al}_{0,33})(\text{OH})_2\text{Cl}_{0,34}\cdot 0,95\text{H}_2\text{O}$, podemos propor que a água atua como par redox da reação de redução do $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$. Esta proposta esta embasada na reação química a seguir, onde a água transfere elétrons ao Cu^{2+} , resultante na evolução de oxigênio e Cu metálico.



Com semi-reações



O potencial padrão da reação acima indica que a reação proposta não é espontânea. Entretanto deve-se considerar que os íons Cu^{2+} da fase HDL se encontram em um ambiente químico particular, diferente daquele dos íons Cu^{2+} em amostra de CuO tipo *bulk*. Na fase HDL, os íons Cu^{2+} estão dispersos na estrutura lamelar, sendo bem estabelecido na literatura que estes compostos possuem elevada área superficial. Além disso, esta área de superfície aumenta em função do tratamento térmico⁸⁵. De forma, que a dispersão dos íons Cu^{2+} , assim como a elevada área de superfície, constituem fatores que facilitaríamos a redução desses íons.

Outro ponto relevante é o comportamento de espécies de tamanho nanométrico, ou de átomos isolados. Partículas de dimensão nanométrica apresentam uma série de propriedades

físico-químicas diferentes daquelas exibidas pelos materiais tipo *bulk*. Inclusive o potencial padrão de redução apresenta dependência do tamanho de partícula, Ivanova e Zamborini, estudando o comportamento redox de nanopartículas de prata, mostraram que o potencial requerido para a oxidação $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + 1\text{e}^-$, aumenta em função do tamanho da partícula ⁸⁶. Estimativas teóricas apontam ainda que o potencial padrão de redução de um átomo de prata isolado é de -1,18 V, ao passo que o *bulk* apresenta + 0,766 V ⁸⁷. Dentre as propriedades diferenciadas das partículas nanométricas pode-se citar ainda a ressonância plasmônica, temperatura de fusão e tamanho de cela unitária ⁸⁷.

Conforme demonstrado até aqui, diversas transformações químicas ocorrem em torno da ordem local dos cátions Cu^{2+} e Zn^{2+} , assim como na ordem de média distância, durante a degradação térmica das fases HDL. A próxima etapa desse trabalho consiste no estudo de como essas transformações se passam quando a fase HDL se encontra dispersa no PMMA.

V.III.6. Nanocompósitos PMMA-HDL

V.III.6.1. Evolução da estrutura a médio alcance

A Figura V.III.33(a) apresenta a evolução das curvas de SAXS durante a degradação do nanocompósito NCP-ZnCuAl, a região do vetor de onda, q , empregada na caracterização não permite a visualização do aparecimento das fases ZnO ou CuO, como observada no estudo das fases HDL primitivas (V.III.3). Já, a Figura V.III.33(b) compara a variação da distância basal, calculada a partir dos máximos dos picos observados nas curvas de SAXS, com a curva dTG.

A distância basal que inicialmente é 29,1Å aumenta de acordo com a elevação da temperatura, o que pode ser explicado tanto pelo aumento do grau de movimento das cadeias poliméricas, quanto pela possibilidade de intercalação de novas cadeias de baixa massa molar. Estas cadeias apresentariam temperatura de transição vítrea baixa. A expansão do espaço interlamelar também foi observada nos demais nanocompósitos, diferindo dos resultados apresentados por Moujahid *et al.*, onde o nanocompósito PSS-Zn₂Al apresenta retração do espaço interlamelar no intervalo de temperatura em questão ⁸⁰.

A diminuição da distância basal ocorre simultaneamente ao início da decomposição do PMMA, conforme mostrado na Figura V.III.33(b), provavelmente devido a degradação das cadeias intercaladas no interior do HDL. Em seguida, observa-se a expansão da distância basal, assim com na argila intercalada com o íon Cl⁻, e perda do pico d_{003} .

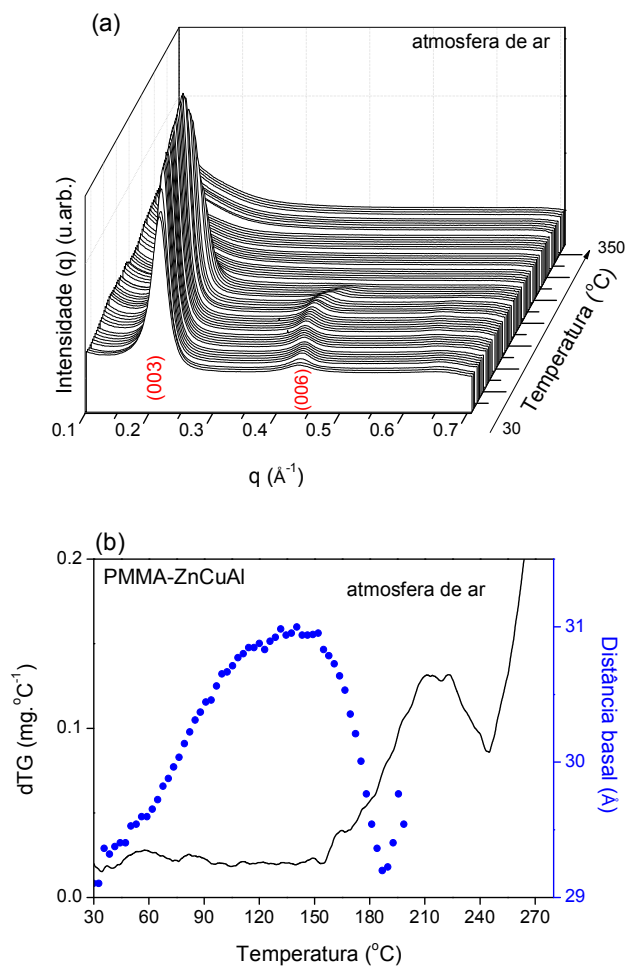


Figura V.III.33 (a) Evolução das curvas de SAXS em função da temperatura e (b) variação da distância basal e dTG do nanocompósito NCP-ZnCuAl (aquecimento a $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$).

Esse mesmo comportamento da distância basal, em função da temperatura, foi exibido pelos nanocompósitos NCP-Zn_{2,00} NCP-Zn_{1,75}Cu_{0,25}Al. As curvas de espalhamento de raios X e evolução da distância basal em função da temperatura são apresentadas nos apêndices A.V.15 e A.V.16.

V.III.6.2. Evolução da estrutura local

A evolução do ambiente químico dos elementos Zn e do Cu foi acompanhada também durante a decomposição dos nanocompósitos PMMA-HDL.

V.III.6.2.1. Estudo do nanocompósito NCP-Zn_{2,00}Al

A Figura V.III.34(a) apresenta as bordas de absorção dos espectros empregados na determinação das proporções das fases de Zn formadas durante a decomposição da fase HDL Zn_{2,00}Al e do nanocompósito NCP-Zn_{2,00}Al. Observa-se que a transformação do nanocompósito envolve o mesmo número de etapas que a da fase HDL primitiva. Porém, a forma dos espectros indica que o ambiente químico dos íons Zn²⁺ da fase HDL dispersa no PMMA, não é necessariamente o mesmo daquele observado na fase HDL primitiva. Isso sugere que a presença do polímero altera a natureza das fases formadas.

A Figura V.III.34(b) mostra que fase HDL se desidrata, forma um intermediário, e que no final da rampa de aquecimento o produto resultante pode ser descrita como uma mistura de ZnO e ZnAl₂O₄.

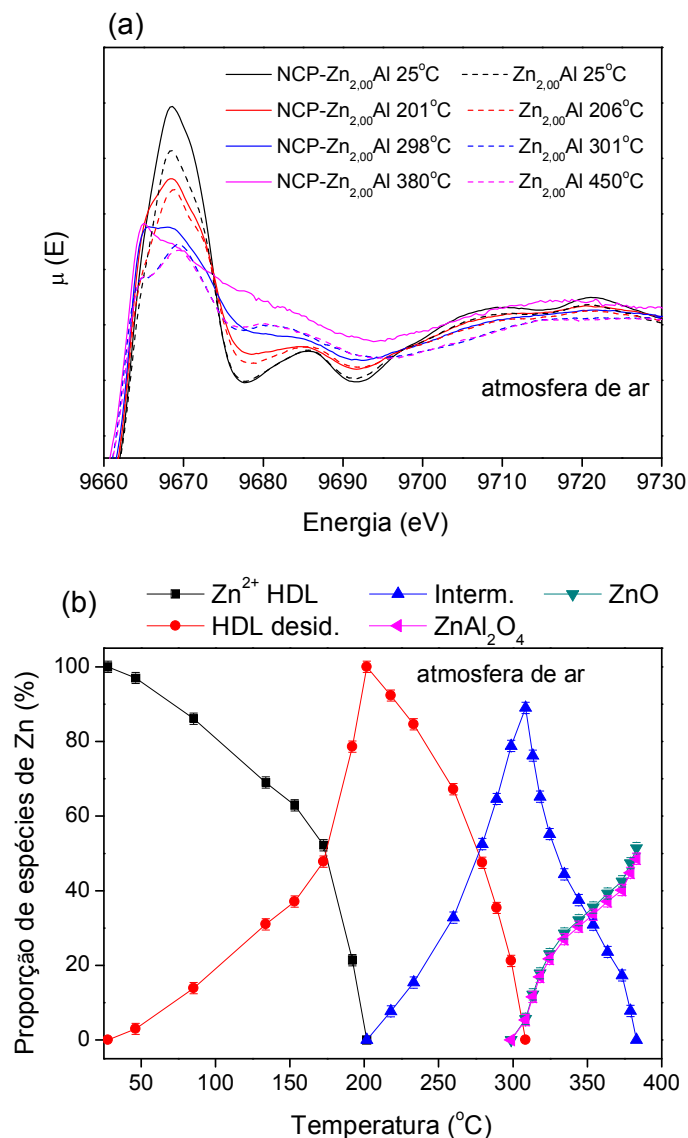


Figura V.III.34 (a) Espécies empregadas nas combinações lineares durante as transformações das fases Zn_{2,00}Al primitiva e dispersa no PMMA e (b) proporção das espécies contendo Zn²⁺ formadas durante a degradação do nanocompósito NCP-Zn_{2,00}Al. (Aquecimento a 5°C.min⁻¹)

A natureza do ambiente químico dos íons Zn²⁺ da fase Zn_{2,00}Al no nanocompósito, ou seja, dispersa no PMMA foi investigado empregando o mesmo procedimento descrito para o fase HDL Zn_{2,00}Al ‘pura’. Foram ajustados os parâmetros distância de ligação Zn-O, r , desordem estrutural, σ^2 , supondo estruturas com geometria octaédrica e tetraédrica. Os resultados, são apresentados na Figura V.III.35, e na Tabela V.III.7, onde se observa que quando o Zn_{2,00}Al esta disperso no PMMA, a fase desidratada possui geometria octaédrica, assim com no HDL a temperatura ambiente, enquanto a fase intermediária possui estrutura tetraédrica.

Isso sugere que a estrutura da primeira esfera de coordenação evolui de forma semelhante, na fase HDL primitiva e na fase HDL dispersa no PMMA. Porém, as diferenças na borda de absorção mostram que a ordem das esferas de coordenação subsequentes, não são necessariamente as mesmas.

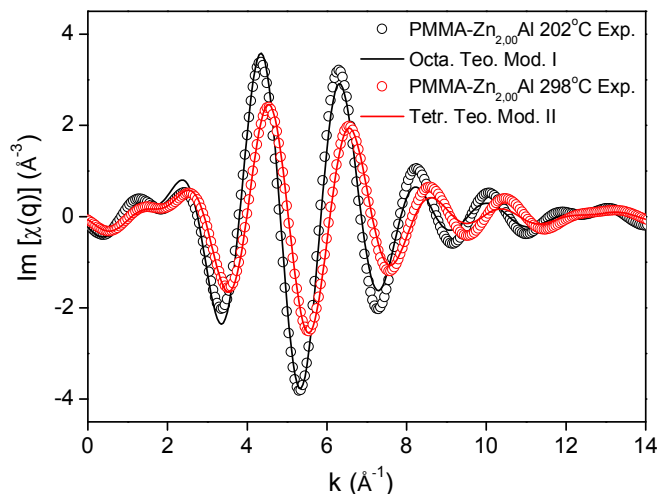


Figura V.III.35 Transformada de Fourier inversa da primeira esfera de coordenação dos espectros EXAFS da fase $Zn_{2,00}Al$ nas temperaturas de 205°C e 300°C, e ajustes teóricos.

Tabela V.III.7 Resultados do refinamento estrutural da primeira esfera de coordenação da espécie intermediária contendo Zn^{2+} na fase $ZnCuAl$.

Geometria	Modelo	Edge	At	N	r (Å)	σ^2 (10^{-3}Å^2)	R (%)
Octaédrica	Modelo I	Zn	O	6,0 ^f	2,06 ^a	17 ^a	1
Tetraédrica	Modelo II		O	4,0 ^f	1,99 ^a	17 ^a	>1

^f- Parâmetro fixado durante os refinamentos

^a-Parâmetro ajustado durante os refinamentos

Utilizando o mesmo método de tratamento de espectros a partir da combinação linear, a composição química do resíduo obtido após o resfriamento apontou 62% de ZnO e 38% de $ZnAl_2O_4$, enquanto a fase HDL primitiva (V.III.4) resultou em 71% de ZnO e 29% de $ZnAl_2O_4$.

V.III.6.2.2. Estudo dos nanocompósitos NCP-ZnCuAl e NCP-Zn_{1,75}Cu_{0,25}Al

A decomposição do nanocompósito NCP-ZnCuAl foi acompanhada sob atmosferas de ar e He, enquanto o nanocompósito NCP-Zn_{1,75}Cu_{0,25}Al foi estudado apenas sob atmosfera de ar.

Borda do K Zn

Evolução em Temperatura

A Figura V.III.36 (a) compara as espécies empregadas nos extremos das combinações lineares do nanocompósito NCP-ZnCuAl sob ar e He. A Figura V.III.36 (b) apresenta a evolução das espécies de Zn na amostra NCP-ZnCuAl sob atmosfera de ar, enquanto que a Figura V.III.36 (c) mostra os resultados obtidos sob atmosfera de He.

A comparação das bordas de absorção associadas aos espectros limítrofes empregados nas combinações lineares indicam que independentemente da natureza da atmosfera os produtos formados são os mesmos, entretanto sob atmosfera de He os óxidos ZnO e ZnAl₂O₄ começam a ser formados por volta 317°C, enquanto sob ar os mesmos produtos começam a surgir por volta de 260°C.

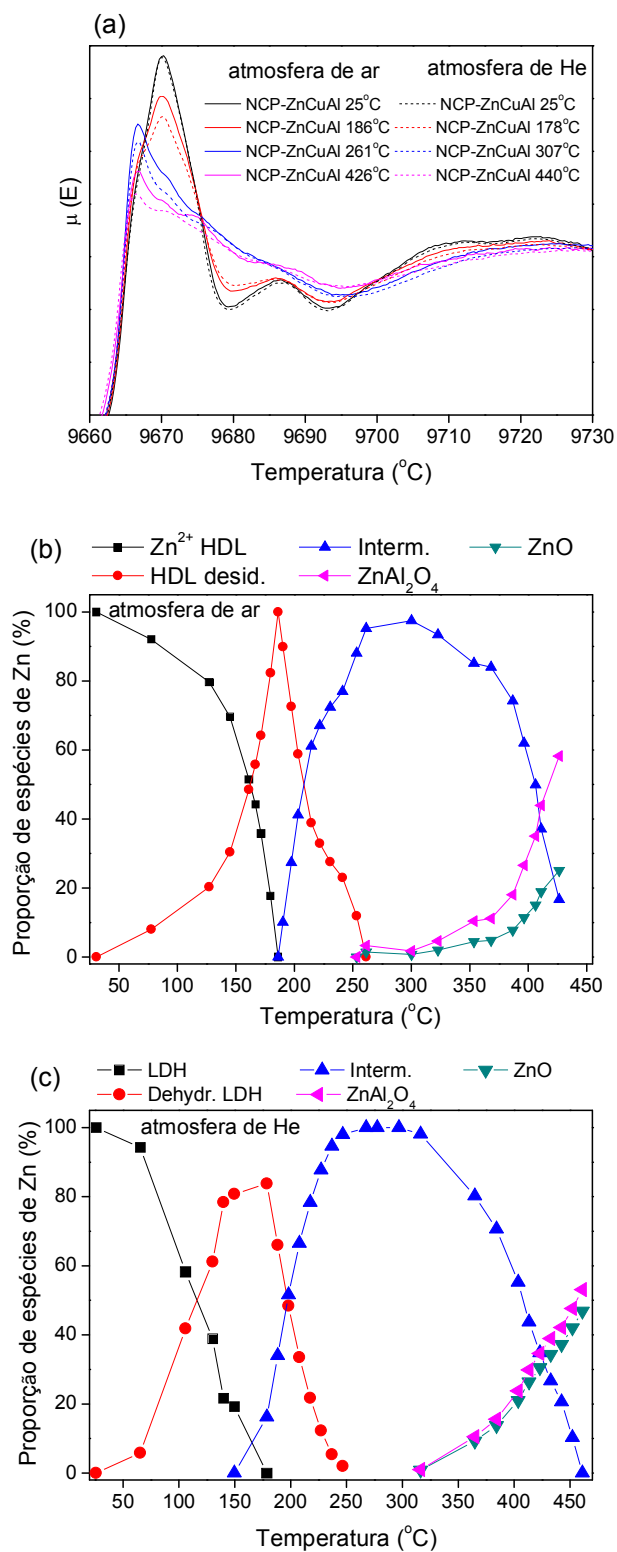


Figura V.III.36 (a) fases empregadas como referência nas combinações lineares; (b) proporção das espécies contendo Zn^{2+} formadas durante a degradação do nanocompósito NCP-ZnCuAl, degradação sob atmosfera de ar; e (c) degradação sob atmosfera de He (aquecimento a $10^{\circ}C.min^{-1}$).

Os íons Zn^{2+} do nanocompósito NCP- $Zn_{1,75}Cu_{0,25}Al$ apresentam o mesmo comportamento descrito acima, com ligeiras variações de temperatura, conforme mostrado apêndice A.V.17.

Análise dos resíduos a 450°C e resfriados a 50°C.

A proporção de óxidos a base de íons Zn^{2+} nos resíduos obtidos após o tratamento isotérmico a 450°C, e subsequente resfriamento até 50°C, é apresentada na Tabela V.III.8.

Tabela V.III.8 Proporção dos óxidos resultantes da degradação das fases HDL primitivas, e dos respectivos nanocompósitos.

<i>Fase e atmosfera</i>	<i>ZnO 450°C (%)</i>	<i>ZnAl₂O₄ 450°C (%)</i>	<i>ZnO 50°C* (%)</i>	<i>ZnAl₂O₄ 50°C* (%)</i>
ZnCuAl sob ar	44	56	53	47
NCP-ZnCuAl sob ar	43	57	61	39
NCP-ZnCuAl sob He	58	42	38	62
$Zn_{1,75}Cu_{0,25}Al$ sob ar	79	21	71	29
NCP- $Zn_{1,75}Cu_{0,25}Al$ sob ar	55	45	45	55

*- Após o resfriamento da amostra

Borda K do Cu

Evolução em Temperatura

A Figura V.III.37 (a) apresenta as bordas de absorção das fases empregadas como ponto de transição nas combinações lineares, para o nanocompósito NCP-ZnCuAl, enquanto, a Figura V.III.37 (b) apresenta a proporção de espécies em função da temperatura sob atmosfera de ar, e a Figura V.III.37 (c) sob atmosfera de He.

A comparação das bordas de absorção mostra que as fases formadas nas diferentes atmosferas são essencialmente as mesmas.

As temperaturas das reações de redução $Cu^{2+} \rightarrow Cu^{1+} \rightarrow Cu$ mostram-se dependentes da presença do polímero, assim como da atmosfera.

Quando a fase HDL esta dispersa no PMMA as temperaturas de início de todas as transformações são diminuídas. Destaca-se a temperatura da redução $Cu^{1+} \rightarrow Cu$, que no HDL se inicia a 350°C, enquanto que no nanocompósito essa redução começa a 317°C sob atmosfera de ar, e 301°C sob He.

Ao contrário do que se observou na decomposição do HDL, as fases CuO e Cu₂O podem ser distinguidas uma da outra durante a decomposição do nanocompósito.

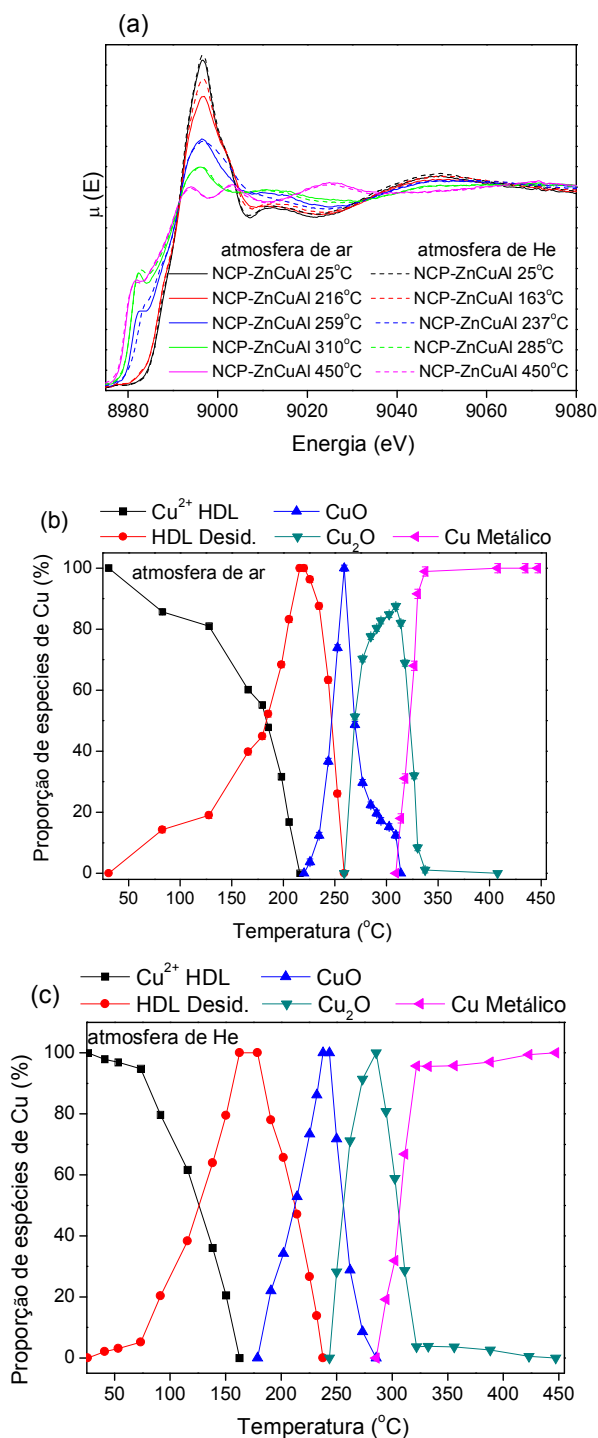


Figura V.III.37 Espécies empregadas nas combinações lineares (a); proporção das espécies contendo Cu formadas durante a degradação do nanocompósito NCP-ZnCuAl, degradação sob atmosfera de ar (b); degradação sob atmosfera de He (c).

Os íons Cu^{2+} presentes no nanocompósito $\text{NCP-Zn}_{1,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Al}$ apresentam comportamento semelhante ao descrito acima, conforme mostrado no apêndice A.V.18.

Análise dos resíduos a 450°C e resfriados a 50°C.

A Figura V.III.38 apresenta as TF dos espectros EXAFS na borda do Cu a 450°C do nanocompósito NCP-ZnCuAl. Em Figura V.III.38 (a) observa-se o a TF do nanocompósito em ar, e em Figura V.III.39 (b) a TF do nanocompósito atmosfera de He.

Sob atmosfera de ar observa-se dois picos: P_1 corresponde ao oxigênio em uma ligação Cu-O, e P_2 é atribuído ao Cu em uma estrutura tipo Cu metálico. Este resultado pode ser uma indicação de que sob atmosfera de ar existe uma mistura de Cu metálico com óxido de Cu. Entretanto, não foi possível ajustar o pico P_1 para obter informações estruturais, de forma que não se pode descartar a possibilidade desse sinal ser resultado de um artefato na extração do 'background', e conseqüentemente não apresentar significado físico. Sob atmosfera de He apenas o Cu metálico é observado.

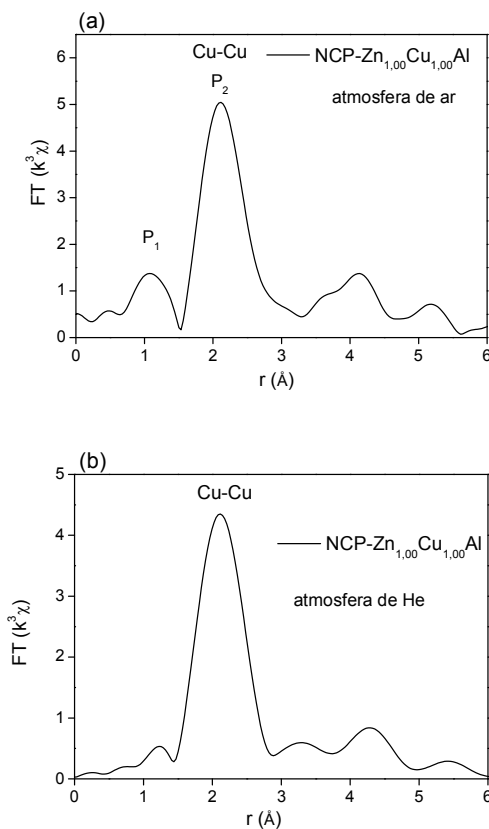


Figura V.III.38 TF dos espectros na borda K do Cu obtidos a 450°C do nanocompósito NCP-ZnCuAl: (a) espectro coletado sob atmosfera de ar e (b) espectro coletado sob He.

O resíduo da degradação dos nanocompósitos foi então resfriado nas respectivas atmosferas de tratamento, e em seguida coletaram-se os espectros de absorção de raios X na borda do Cu.

Na Figura V.III.39 são apresentados as bordas de absorção em (a), espectros EXAFS em (b) e funções de distribuição radial em (c), do nanocompósito NCP-ZnCuAl em atmosfera de ar e do CuO de referência. A simples comparação entre os espectros revelam que a fase obtida trata-se do CuO. Após resfriadas a amplitude das oscilações, bem como a intensidade dos picos na função de distribuição radial, indicam que CuO oriundo da degradação do nanocompósito apresenta maior desordem estrutural do que a referência.

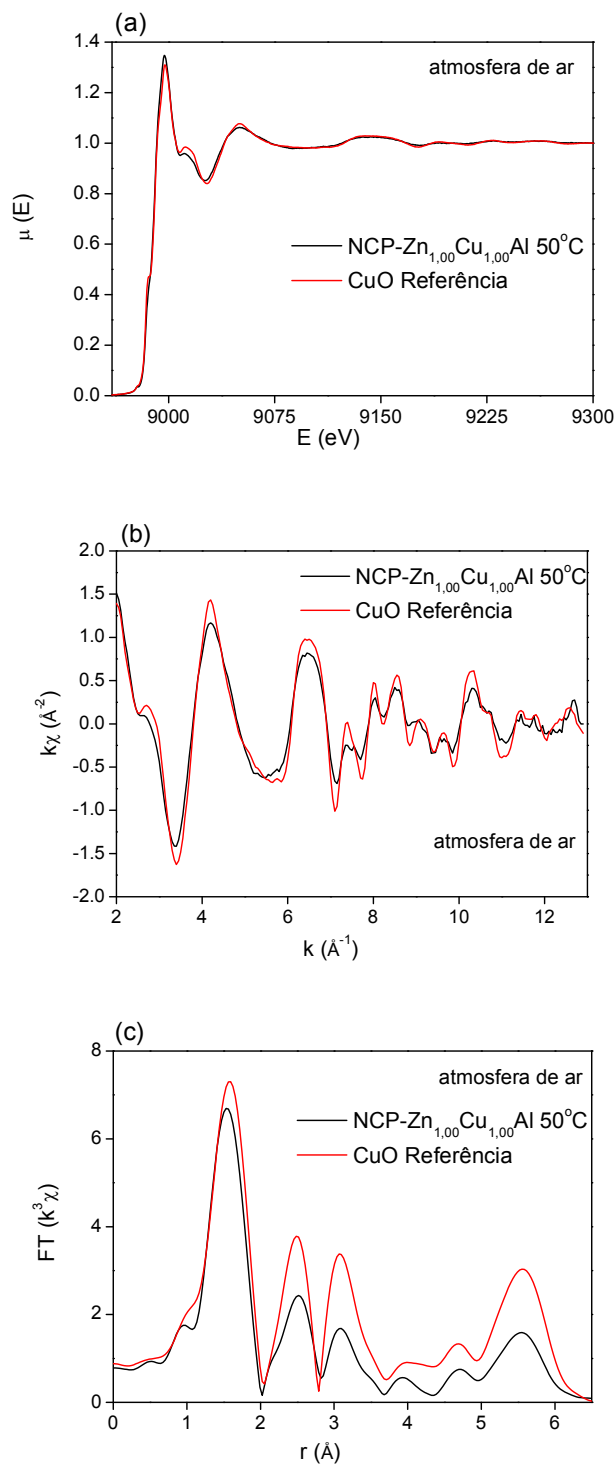


Figura V.III.39 Borda K de absorção do Cu a 50°C, NCP-ZnCuAl e CuO de referência (a); respectivos espectros EXAFS (b) e TF (c). Amostra degradada em atmosfera de ar.

A Figura V.III.40 apresenta as bordas de absorção em (a), os espectros EXAFS em (b), e as TF do resíduo de decomposição do nanocompósito NCP-ZnCuAl sob atmosfera de He, do Cu_2O de referência são apresentados em (c).

A forma da borda de absorção do resíduo é semelhante à borda de absorção do Cu_2O . Já as oscilação do espectro EXAFS revelam tanto diferenças, quanto semelhanças para com a referência. A comparação de amostra e referência pela TF esclarece que o resíduo é composto por uma mistura de Cu metálico e Cu_2O .

Em ambas as atmosferas o resfriamento da amostra leva a oxidação da fase metálica, sob atmosfera de ar o produto obtido é o CuO , enquanto que em atmosfera de He obtém-se uma mistura de Cu_2O e Cu metálico. A combinação linear apresentada no apêndice A.V.19 mostra que o resíduo é composto por 72% de Cu_2O e 28% de Cu metálico.

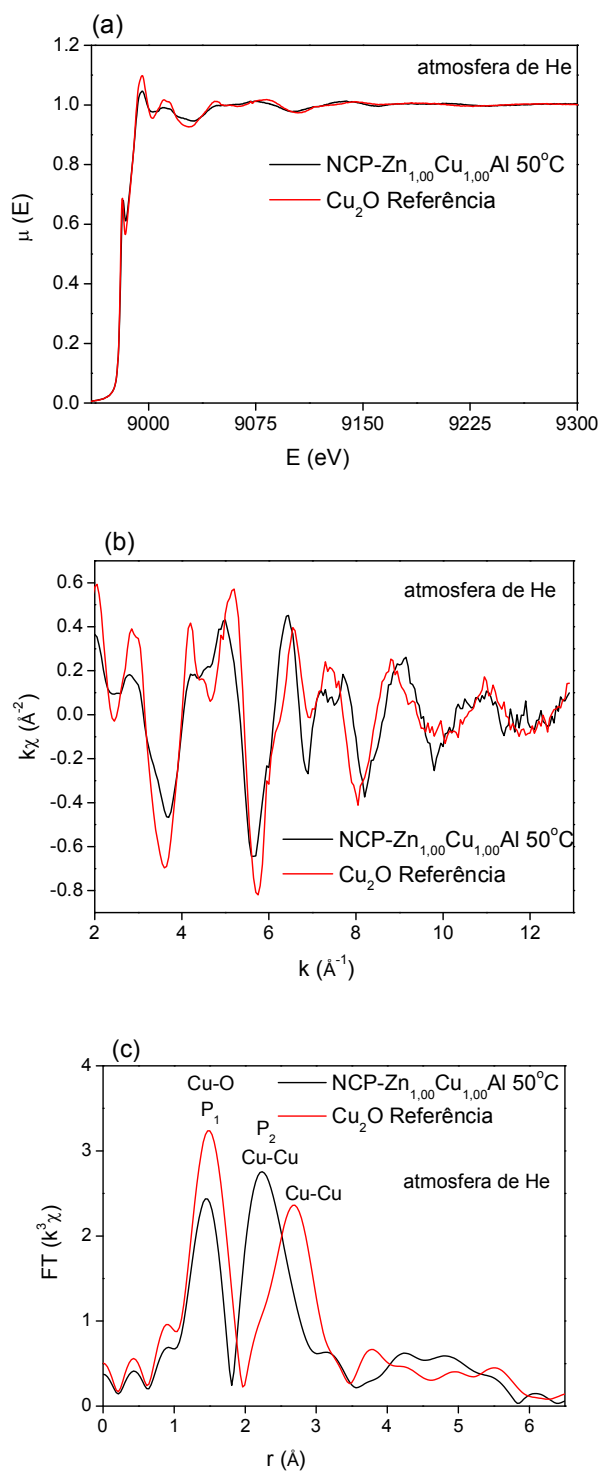


Figura V.III.40 Borda K de absorção do Cu a 50°C, NCP-ZnCuAl e CuO de referência (a); respectivos espectros EXAFS (b) e TF (c). Amostra degradada em atmosfera de He.

No intuito de melhor compreender a natureza da fase metálica presente no resíduo obtido sob He foram propostos modelos estruturais, cujo refinamento é apresentado a seguir.

A Figura V.III.41 (a) apresenta a transformada de Fourier inversa do pico P_1 destacado na Figura V.III.40, juntamente com o ajuste. E a Figura V.III.41(b) apresenta as TF inversas do pico P_2 , seu respectivo ajuste, e da primeira esfera de coordenação do Cu metálico de referência. Os parâmetros estruturais resultantes são apresentados na Tabela V.III.9.

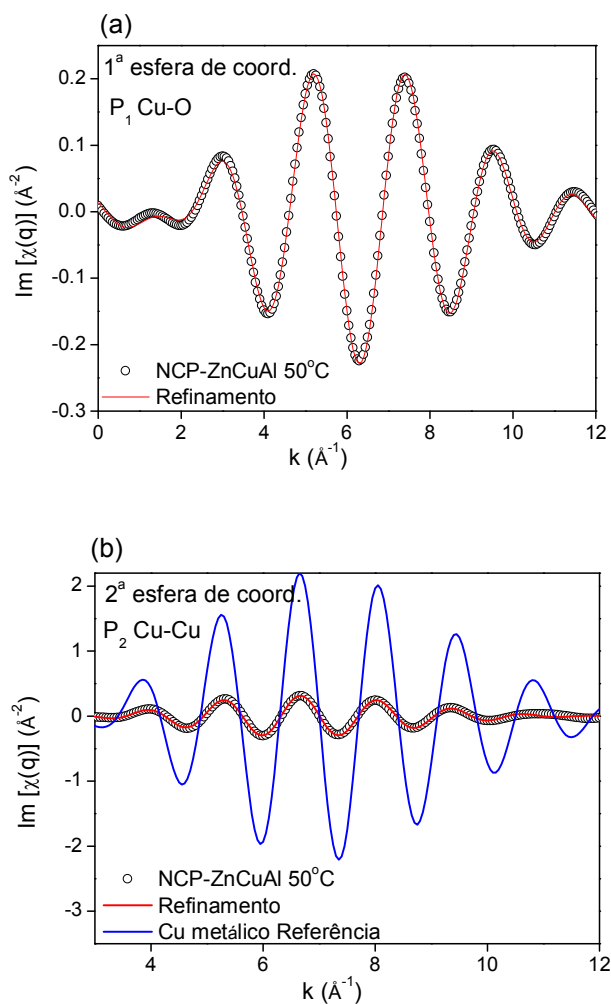


Figura V.III.41 Transformadas inversas de Fourier do resíduo, na temperatura de 50°C, resultante da degradação do nanocompósito NCP-ZnCuAl em atmosfera de He. Em (a) primeira esfera de coordenação Cu-O, e em (b) segunda esfera de coordenação Cu-Cu.

Tabela V.III.9 Resultados do refinamento estrutural da primeira esfera de coordenação da fase metálica do Cu.

<i>Amostra</i>	<i>Borda</i>	<i>At</i>	<i>N</i>	<i>r (Å)</i>	$\sigma^2 (10^{-3} \text{Å}^2)$	<i>R (%)</i>
NCP-ZnCuAl resíduo a 50°C	Cu	O	1,2	1,85	4	>1
		Cu	3,8	2,54	16	7,0
Cu referência		Cu	12	2,54	8	1,8

Os ajustes apontam que primeira esfera de coordenação do Cu é composta por 1,2 oxigênios com distância de 1,85 Å. E a segunda esfera de coordenação é formada por 3,8 átomos de Cu com distância de ligação de 2,54 Å.

O Cu₂O possui dois átomos de oxigênio na primeira esfera de coordenação, com distância de ligação de 1,85 Å. Já o Cu metálico, numa amostra tipo *bulk*, é coordenado por 12 átomos de Cu distantes em média de 2,54 Å.

O resultado dos ajustes reporta que o parâmetro número de vizinhos, *N*, corresponde a aproximadamente 70% do que se espera numa amostra de Cu₂O e 30% numa amostra de Cu metálico. O que é coerente com o resultado das combinações lineares.

Isso quer dizer que as nanopartículas que, previamente a 450°C em atmosfera de He, apresentavam 12 vizinhos na primeira esfera de coordenação, provavelmente mantém esses 12 vizinhos. Isso nos permite ainda elencar a hipótese de que a oxidação da fase metálica ocorre de forma pontual, ou seja, as nanopartículas que se oxidam, são completamente oxidadas. Ao contrário do caso de uma partícula tipo *core-shell*, onde o interior seria composto pela fase metálica, e o exterior composto pela fase de óxido. Dessa forma, inferimos que o resíduo é composto por uma mistura de Cu₂O e nanopartículas de Cu metálico contendo 12 vizinhos na primeira esfera de coordenação.

Quanto a fase metálica resultante do nanocompósito NCP-Zn_{1,75}Cu_{0,25}Al, esta também é oxidada após o resfriamento, conforme pode-se constatar na Figura V.III.42. A borda de absorção indica que a espécie formada é majoritariamente constituída por Cu₂O.

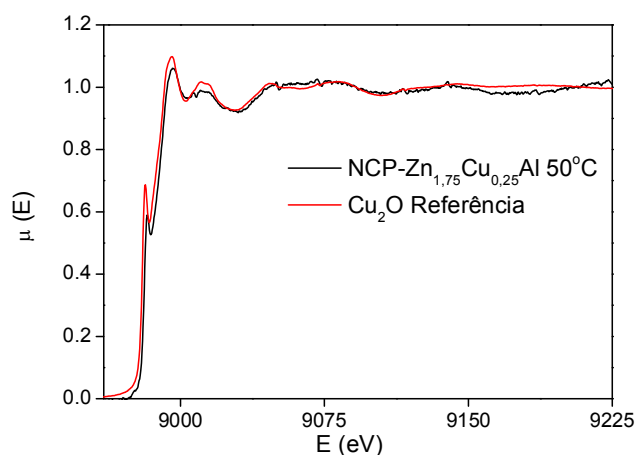


Figura V.III.42 Borda K de absorção Cu no resíduo obtido após a degradação do nanocompósito NCP- $Zn_{1,75}Cu_{0,25}Al$. Espectro registrado a $50^{\circ}C$.

Análise da evolução da fase metálica em função da temperatura.

A evolução estrutural da fase metálica foi estudada de forma mais detalhada, conforme é demonstrado pela Figura V.III.43. A razão entre as amplitudes das oscilações EXAFS dos picos que correspondem ao Cu metálico permitiram acompanhar o crescimento da fase metálica, o que é mostrado na Figura V.III.43 (a) e (c). As Figura V.III.43 (b) e (d) e apresentam as diferenças entre o fator de Debye-Waller da referência na temperatura ambiente, e o fator de Debye-Waller da amostra em temperatura elevada, denominado $\Delta\sigma^2$.

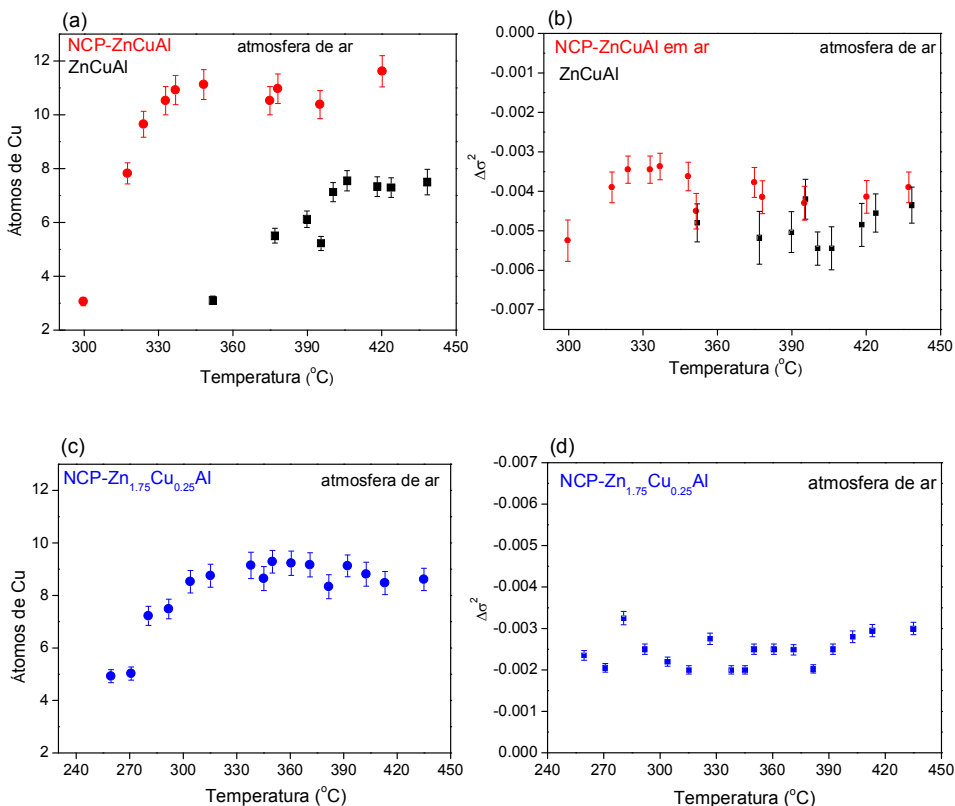


Figura V.III.43 Crescimento da fase Cu metálico, em (a) fase ZnCuAl e em (c) Zn_{1,75}Cu_{0,25}Al; em (b) e (d) diferenças entre os fatores de Debye-Waller da referência e amostra em função da temperatura.

A análise da fase ZnCuAl mostra que quando o HDL está disperso no PMMA, a temperatura de formação da fase metálica é menor. Além disso, o tamanho das nanopartículas também é diferente. A fase HDL dispersa no PMMA resulta em partículas maiores. Os átomos se adicionam uns dos outros, até que a partir de 330°C a amostra NCP-ZnCuAl apresenta cerca de 12 átomos na primeira esfera de coordenação. O que corresponde à primeira esfera de coordenação completa de uma estrutura cúbica de face centrada. A partir desse ponto não se pôde determinar o tamanho da partícula metálica.

Já na ausência do PMMA, a fase ZnCuAl forma ‘clusters’ de Cu metálico com no máximo oito átomos de Cu na primeira esfera de coordenação. O que implica num aglomerado de átomos com dimensão subnanométrica.

Na Figura V.III.43 (b) verifica-se que o $\Delta\sigma^2$ apresenta apenas uma ligeira variação em função da temperatura, o que nos permite atribuir as diferenças de amplitude exclusivamente ao número de átomos na primeira esfera de coordenação.

A Figura V.III.43 (c) apresenta o crescimento da fase Cu metálica oriunda do HDL $Zn_{1,75}Cu_{0,25}Al$. Observou-se que a fase metálica só é formada quando o HDL está disperso no PMMA. Os aglomerados formados apresentaram dimensão subnanométrica, atingindo cerca de 9 átomos na primeira esfera de coordenação. A Figura V.III.43 (d) indica que o fator de Debye-Waller se mantém praticamente constante em função da temperatura, confirmando que variação na amplitude é causada pelo crescimento dos aglomerados metálicos.

A diferença entre as fases HDL apresentadas consiste na razão de íons Cu na estrutura lamelar. A não formação da fase metálica na argila $Zn_{1,75}Cu_{0,25}Al$ primitiva, sugere que a formação das nanopartículas requeira uma razão mínima de íons Cu na estrutura lamelar.

V.III.7. Relacionando as transformações químicas da argila com a estabilidade térmica dos nanocompósitos.

As temperaturas, bem como a proporção dos produtos formados quando as lamelas estão dispersas no PMMA, apontam que a fase argila reage com o polímero em decomposição. Essas reações químicas podem ser responsáveis pelas diferenças nas temperaturas de degradação dos nanocompósitos.

Os resultados apresentados neste estudo não indicam redução dos íons Zn^{2+} , o que não exclui a possibilidade de que este seja um aceptor de elétrons. Nesse caso, os elétrons provenientes dos radicais seriam incorporados em orbitais moleculares antiligantes. Isso seria possível tanto na estrutura hexacoordenada do HDL quanto nas estruturas tetraédricas. De qualquer forma, essa hipótese previamente discutida na introdução da parte III, não é confirmada.

Os íons Cu por outro lado reagem com o PMMA, conforme evidenciado pela diminuição na temperatura de formação das espécies reduzidas e pelo tamanho das nanopartículas obtidas.

O estudo da ordem local em torno do Cu em função da temperatura, nos aponta ao menos, três fortes evidências de que o PMMA, em decomposição, influi a degradação da fase HDL, ou *vice-versa*, são elas: i) Mudança nas temperaturas em que as transformações de fases

ocorrem, ou seja, mudança nas temperaturas das reações de redução dos íons Cu; ii) Mudança no mecanismo de transformação dos íons Cu, na fase HDL não é possível distinguir entre as espécies CuO e Cu₂O, por outro lado, quando o HDL esta disperso no PMMA, essas duas etapas podem ser distinguidas; iii) quando a fase HDL esta dispersa no PMMA, as nanopartículas de Cu são maiores.

V.III.8. Conclusão da Parte III

Da mesma forma que observado, nos capítulos III e IV, os HDL não estabilizam o PMMA através de um único mecanismo. O que ocorre de fato é cooperação de vários efeitos. Tanto a formação de uma barreira de difusão, o efeito de formação de carvão quanto o seqüestro de radicais podem ser modulados, até um certo limite, em função da quantidade e composição química da argila empregada.

Os hidróxidos duplo lamelares reagem com a matriz polimérica, o que nos permite classificá-los como cargas reativas. Isso é confirmado pelas temperaturas de aparecimento das espécies como o intermediário tetraédrico de Zn, os óxidos e fase Cu metálico. A temperatura de formação dessas fases foi reduzida devido à presença do PMMA.

De forma geral, a parte I desse capítulo mostra que os íons Cu²⁺ tornam os nanocompósitos termicamente menos estáveis.

Baseado nos resultados até aqui apresentados, a hipótese elencada para explicar este fenômeno é que a presença dos íons Cu²⁺ torna a lamela instável, tendendo a degradar-se a temperaturas inferiores. Uma vez perdida a estrutura lamelar, que apresenta elevada razão superfície/volume, a fase polimérica não conta com os efeitos de barreira de difusão. Conforme mostrado no capítulo IV, os efeitos de barreira de difusão são importantes na estabilização térmica, principalmente quando se empregam elevadas quantidades de argila.

Parte IV. Nanocompósitos $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{1-y}\text{Fe}_y$

Introdução

Nessa seção, serão estudadas as fases HDL $Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25}$ e $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$, com foco na variação da razão Al^{3+}/Fe^{3+} . O objetivo consiste em comparar essas fases com as fases $Zn_{2-x}Cu_xAl$ descritas na parte III desse capítulo, e dessa forma determinar o efeito da substituição Al^{3+}/Fe^{3+} sobre a estabilidade térmica do PMMA.

Inicialmente serão apresentadas e discutidas as estruturas locais dos íons Zn^{2+} e Fe^{3+} a temperatura ambiente, em seguida serão descritas as transformações químicas das fases HDL em função da temperatura, e finalmente, as transformações químicas da fase HDL durante a decomposição térmica do PMMA.

V.IV.1. Estabelecimento do problema

Conforme apresentado no capítulo IV, depois da hipótese levantada por Wilkie alguns autores tentaram verificar se os íons Fe podem contribuir na estabilização térmica dos polímeros e mostraram que existe uma correlação entre a presença dos íons Fe e o aumento da estabilidade⁵². De fato, o estudo desenvolvido nessa tese também mostrou, no capítulo IV, que a estabilidade térmica está relacionada com a razão de íons Fe presentes nas argilas montmorilonitas. Nós demonstramos, pela primeira vez, que os íons Fe^{3+} são reduzidos a Fe^{2+} durante a degradação do PMMA e que a reação química envolvida não é de carboredução, conforme os digramas de Ellingham⁶⁸. Mais do que isso, os estudos estabelecidos no capítulo IV, mostraram que a suposição feita pelo Prof. C. Wilkie deixa de ser uma hipótese, uma vez que nós demonstramos esse efeito.

Na Parte I desse capítulo verificou-se que os hidróxidos duplos lamelares contendo íons Fe^{3+} resultavam em nanocompósitos mais estáveis, de forma que na Parte IV desse capítulo, nosso objetivo consiste em estudar o ambiente químico dos íons Zn^{2+} e Fe^{3+} a temperatura ambiente, e em seguida analisar como este ambiente químico evolui em função do tratamento térmico, relacionando assim as reações químicas que se passam em torno desses cátions com a estabilização térmica do PMMA.

V.IV.2. Estrutura local dos HDL

V.IV.2.1. Fase $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$

Borda K do Zn

A Figura V.IV.1 apresenta em (a) espectros XANES, em (b) EXAFS das fases $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}$ e $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$, em (c) espectros EXAFS experimental e ajuste da fase $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$, e finalmente em (d) módulo da TF e parte imaginária dos respectivos espectro experimental e ajuste. A melhor concordância é obtida no modelo II que supõe a segunda esfera de coordenação composta por cinco Zn^{2+} e um Al^{3+} .

A Tabela V.IV.1 apresenta os resultados dos ajustes da fase $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$. Seis modelos foram avaliados, nos quais a composição da segunda esfera de coordenação foi modificada.

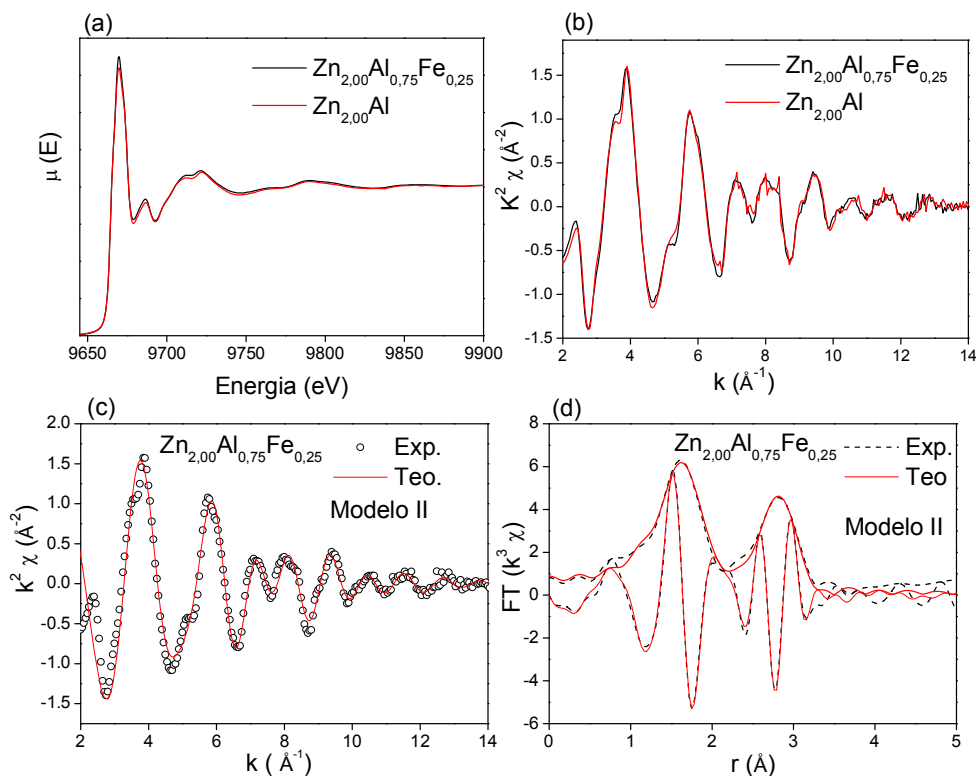


Figura V.IV.1 Borda de absorção K do Zn (a); espectro EXAFS (b); espectro EXAFS e refinamento estrutural da fase $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$ (c); e respectivas TF (d).

Nos modelos de I a IV os íons Al^{3+} foram adicionados na segunda esfera de coordenação um a um. A análise dos ajustes indica que o ambiente químico dos íons Zn^{2+} no HDL $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$ é similar às demais fases estudadas, sendo que cada M^{2+} é cercado por, em média, quatro M^{2+} e dois M^{3+} . A comparação dos modelos de II a IV, mostra que a substituição do Zn pelo Al conduz sistematicamente ao aumento do fator de Debye-Waller da camada de Al, até atingir no modelo IV o valor de $53 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$, ou seja, $0,23 \text{ \AA}$. Esse valor é demasiado elevado para ser consistente.

Quando os parâmetros, número de Zn^{2+} e número de Al^{3+} são ajustados, como no modelo V, o resultado indica que a segunda esfera de coordenação é composta por 4,7 Zn^{2+} e 1,3 Al^{3+} .

Finalmente a adição da contribuição do Fe^{3+} na segunda esfera de coordenação, mostrada no modelo VI, indica que parte dos íons Zn^{2+} , do resultado gerado a partir do modelo V, são substituídos por Fe^{3+} .

A baixa razão de íons Fe^{3+} na composição lamelar torna difícil evidenciar as contribuições desses íons na segunda esfera de coordenação. Além disso, outro fator importante é a semelhança das funções de retrodifusão dos íons Zn^{2+} e Fe^{3+} . Isso significa que é mais fácil diferenciar os íons Zn^{2+} dos íons Al^{3+} , do que diferenciar Zn^{2+} de Fe^{3+} .

Apesar de o fator de correlação R apresentar boa concordância com os modelos III e IV, os valores do fator σ^2 resultante são demasiado elevados, o que indica que tal concordância é resultado de artifício matemático. De forma semelhante a concordância do modelo VI pode ser atribuída ao número de caminhos de difusão empregados no refinamento.

Tabela V.IV.1 Resultados do refinamento estrutural do ambiente químico do Zn^{2+} na fase $Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25}$.

<i>HDL</i>	<i>Modelo</i>	<i>Borda</i>	<i>At</i>	<i>N</i>	<i>r (Å)</i>	$\sigma^2 (10^{-3} \text{Å}^2)$	<i>R (%)</i>
$Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25}$	Modelo I	Zn	O	6,0 ^f	2,08 ^a	12 ^a	5,4
			Zn	6,0 ^f	3,13 ^a	13 ^a	
	Modelo II		O	6,0 ^f	2,08 ^a	12 ^a	4,3
			Zn	5,0 ^f	3,12 ^a	11 ^a	
			Al	1,0 ^f	3,13 ^a	10 ^a	
	Modelo III		O	6,0 ^f	2,08 ^a	12 ^a	4,3
			Zn	4,0 ^f	3,13 ^a	13 ^a	
			Al	2,0 ^f	3,15 ^a	26 ^a	
	Modelo IV		O	6,0 ^f	2,08 ^a	8 ^a	4,6
			Zn	3,0 ^f	3,12 ^a	13 ^a	
			Al	3,0 ^f	3,23 ^a	53 ^a	
	Modelo V		O	6,0 ^f	2,08 ^a	8 ^a	4,3
			Zn	4,7 ^a	3,12 ^a	11 ^a	
			Al	1,3 ^a	3,12 ^a	13 ^a	
	Modelo VI		O	6,0 ^f	2,08 ^a	8 ^a	4,3
			Zn	4,5 ^a	3,12 ^a	11 ^a	
			Al	1,3 ^a	3,12 ^a	13 ^a	
			Fe	0,2 ^a	3,12 ^a	8 ^a	

^f- Parâmetro fixado durante os refinamentos

^a- Parâmetro ajustado durante os refinamentos

Borda K do Fe

A Figura V.IV.2 (a) apresenta a borda de absorção K do Fe na fase $Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25}$, em (b) o respectivo espectro EXAFS junto com o ajuste empregando-se o modelo V (cinco Zn^{2+} e um Fe^{3+} na segunda esfera de coordenação) apresentado na Tabela V.IV.2; e em (c) observa-se a TF com a o respectivo ajuste.

O estudo do ambiente químico dos íons Fe considerou uma série de composições para a segunda esfera de coordenação, sendo algumas delas apresentadas na Tabela V.IV.2. O chamado modelo I considerou que a segunda esfera de coordenação é composta por seis Al^{3+} , o modelo II considerou seis íons Fe^{3+} e o modelo III seis Zn^{2+} . Verifica-se uma consecutiva melhora na concordância entre o ajuste e os dados do experimento, indicando que a segunda esfera de coordenação é composta majoritariamente por íons Zn^{2+} .

A fim de refinar o modelo estrutural, considerou-se ainda a adição dos íons Al^{3+} e Fe^{3+} . No modelo IV, composição cinco Zn^{2+} mais um Al^{3+} , resulta em σ^2 negativo na contribuição do Al, o que não possui significado físico. O mesmo ocorre quando o número de íons Al na segunda esfera de coordenação é ajustado, permitindo concluir que não existem íons Al^{3+} na segunda esfera de coordenação dos íons Fe^{3+} . A melhor concordância foi obtida com o modelo V, que consiste em cinco vizinhos Zn a 3,08 Å e um vizinho Fe a 2,92 Å.

Essa distância Fe-Fe, menor do que a distância média $M^{2+}-M^{2+}$ até então observada (3,12 Å), deve estar associada à distância da ligação Fe-O, que é mais curta do que a ligação Zn-O. Esta distância Fe-Fe é encontrada na hematita, $\alpha-Fe_2O_3$, por exemplo ⁸⁸.

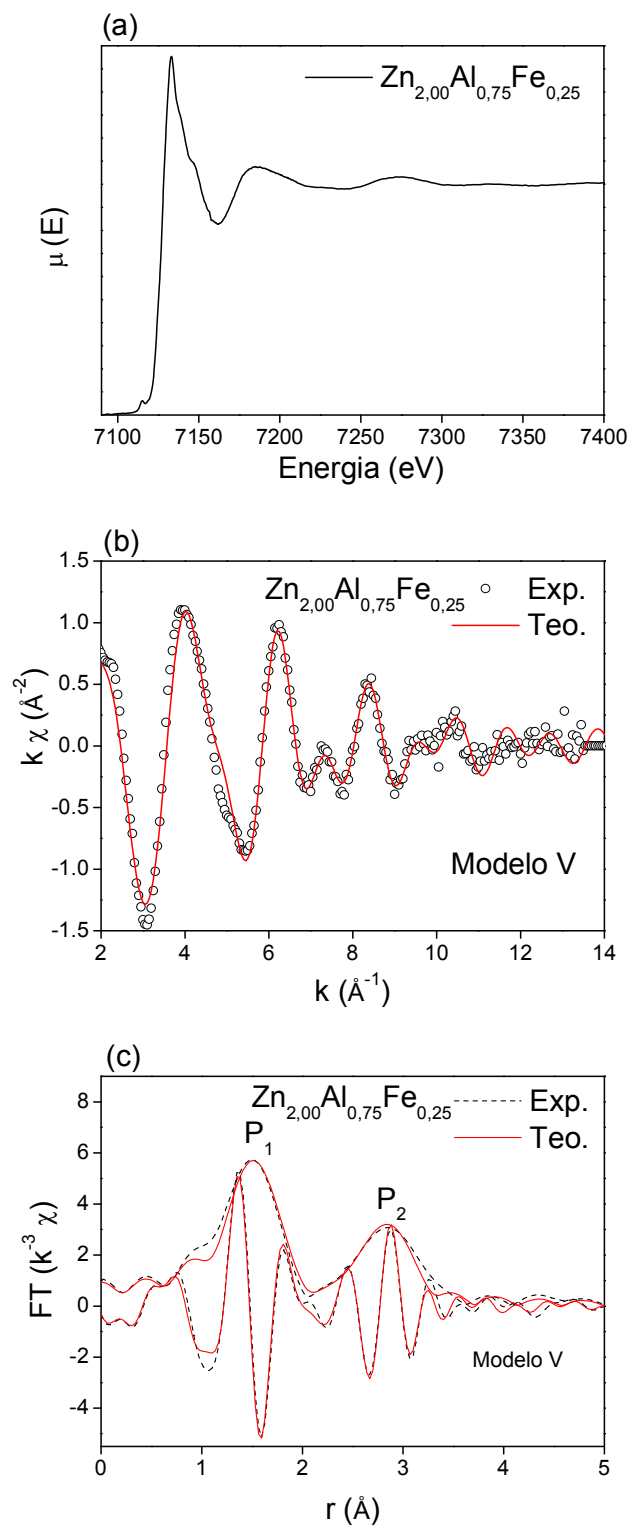


Figura V.IV.2 Borda de absorção K do Fe na fase HDL $\text{Zn}_{2.00}\text{Al}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}$ (a); espectro EXAFS e refinamento estrutural da fase $\text{Zn}_{2.00}\text{Al}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}$ (b); e respectivas TF (c).

Tabela V.IV. 2 Refinamento estrutural do ambiente químico dos íons Fe³⁺ na fase Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25}.

HDL	Modelo	Borda	At	N	r (Å)	σ ² (10 ⁻³ Å ²)	R (%)
Zn _{2,00} Al _{0,75} Fe _{0,25}	Modelo I	Fe	O	6,0 ^f	1,98 ^a	7 ^a	42
			Al	6,0 ^f	2,89 ^a	13 ^a	
	Modelo II		O	6,0 ^f	1,98 ^a	7 ^a	12
			Fe	6,0 ^f	3,08 ^a	13 ^a	
	Modelo III		O	6,0 ^f	1,98 ^a	7 ^a	7
			Zn	6,0 ^f	3,08 ^a	12 ^a	
	Modelo IV		O	6,0 ^f	1,98 ^a	7 ^a	2
			Zn	5,0 ^f	3,05 ^a	5 ^a	
			Al	1,0 ^f	3,07 ^a	-8 ^a	
	Modelo V		O	6,0 ^f	1,98 ^a	7 ^a	2
			Zn	5,0 ^f	3,08 ^a	8 ^a	
			Fe	1,0 ^f	2,92 ^a	1 ^a	

^f- Parâmetro fixado durante os refinamentos

^a-Parâmetro ajustado durante os refinamentos

Vulcelic *et al.* investigaram o ambiente químico dos íons Fe³⁺ em piroauritas sintéticas. Foram preparados HDL Fe/ Mg = 1/2 1/3 e 1/4. Nesse estudo a despeito da ausência de linhas de difração que indicassem supercelas, os autores verificaram que segundo esfera de coordenação dos íons Fe³⁺ era composta por seis Mg²⁺, independentemente da composição lamelar⁸⁸. Por outro lado, os refinamentos da fase Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25}, apresentados nessa tese, indicam certa segregação dos íons Fe.

V.IV.2.2. Fase $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}$

Borda K do Zn

A Figura V.IV.3 (a) apresenta os espectros XANES e em (b) os espectros EXAFS da borda do Zn das fases $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}$, $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}$ e do duplo sal $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (HDS); em (b) são apresentadas as respectivas funções de distribuição radial, e finalmente em (c) as oscilações da primeira esfera de coordenação da fase $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}$ juntamente com o correspondente ajuste.

A comparação visual dos espectros EXAFS da Figura V.IV.3 (a) indica que os íons Zn^{2+} na fase $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}$ não se encontram em um ambiente químico tipo HDL, mas num ambiente tipo hidróxido duplo sal.

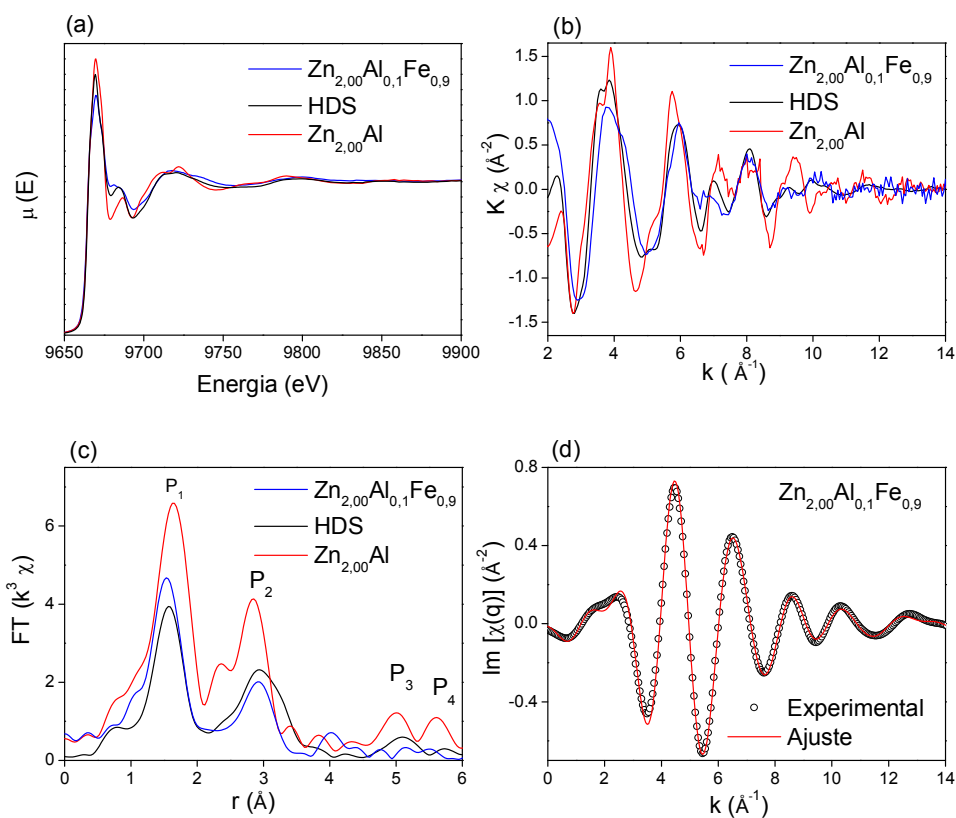


Figura V.IV.3 Borda K do Zn das fases $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}$, $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}$ e HDS (a); espectros EXAFS das respectivas fases (b); respectivas TF (c); refinamento estrutural da primeira esfera de coordenação do Zn na fase $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}$ (d).

Os hidróxidos duplos sais (HDS) são materiais similares aos hidróxidos duplos lamelares, mas enquanto as lamelas de HDL são compostas por M^{2+}/M^{3+} as lamelas de um HDS são compostos por cátions de mesma valência. Os HDS apresentam a seguinte fórmula ideal: $[(M^{2+}_{1-x}, Me^{2+}_{1+x})(OH)_{3(1-y)}]^+ A^{n-}_{(1+3y)/n} \cdot zH_2O$. Um óxido, MeO, ao reagir com uma solução salina, e.g., $M^{2+}Cl_2$ resulta no HDS, de forma semelhante, uma mistura de óxidos $M^{2+}O$ e $M^{3+}_2O_3$, ao reagir com solução salina resulta na formação de HDL⁸⁹.

A variedade de composição de um HDS é mais restrita do que aquela observada nos HDL, isso ocorre devido à diferença de raio catiônico. Nos HDS essa diferença é de no máximo 0,05 Å, enquanto que os HDL essa diferença pode ser de aproximadamente 0,60 Å.

Enquanto os cátions no HDL são hexacoordenados, os cátions da estrutura HDS se distribuem tanto em sítios octaédricos quanto em sítios tetraédricos. A razão de sítios octaédricos/tetraédricos pode variar dependendo do tipo do HDS, pode-se citar o $Zn_2(OH)_2 \cdot ZnSO_4$ onde a razão é de 1:1, os $Zn_5(OH)_8Cl_2$ e $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ nos quais a razão é de 3:2. Pode-se considerar a estrutura do HDS como sendo uma variante da estrutura do HDL, na qual os sítios octaédricos vacantes são ocupados por tetraedros acima e abaixo do plano dos cátions octaédricos, conforme apresentado na Figura V.IV.4^{90; 91}.

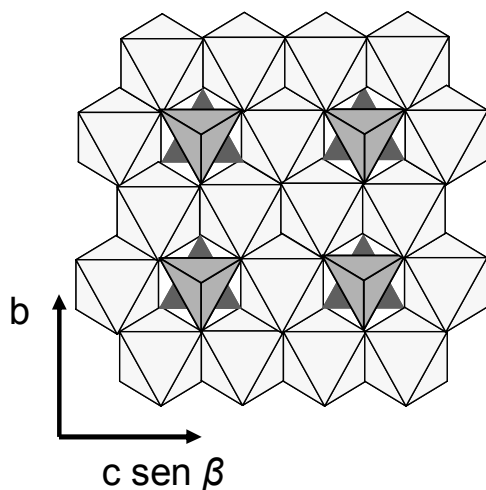


Figura V.IV.4 Ilustração de uma lamela com estrutura tipo hidróxido duplo sal (HDS), vista na direção do plano (100).

A referência HDS apresentada na Figura V.IV.3 trata-se do composto $Zn_5(OH)_8(Ac)_2 \cdot 2H_2O$, cuja razão de sítios octaédricos/tetraédricos foi determinada como sendo de 3/2.

Os refinamentos da primeira esfera de coordenação, apresentados na Figura V.IV.3 (d) e na Tabela V.IV.3, mostram que cerca de 50% dos íons Zn^{2+} apresentam coordenação octaédrica, enquanto que a outra metade apresenta geometria tetraédrica. Tomando como exemplo uma lamela de hidróxido duplo lamelar, isso quer dizer que cerca de $\frac{1}{4}$ das posições octaédricas foram substituídos por dois sítios tetraédricos, acima e a baixo do plano, conforme ilustrado na Figura V.IV.4.

Tabela V.IV.3 Parâmetros estruturais do ambiente químico dos íons Zn^{2+} , na fase $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$, obtidos através do refinamento dos espectros EXAFS.

<i>HDL</i>	<i>Borda</i>	<i>At</i>	<i>N</i>	<i>Proporção</i>	<i>r (Å)</i>	$\sigma^2 (10^{-3} \text{Å}^2)$	<i>R (%)</i>
				<i>das espécies</i>			
$Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$	Zn	O-oct	2,77 ^a	0,5 ± 0,1 ^a	2,08 ^f	15 ^a	> 1
		O-tet	2,15 ^a	0,5 ± 0,1 ^a	1,98 ^f	7 ^a	

^f- Parâmetro fixado durante os refinamentos

^a-Parâmetro ajustado durante os refinamentos

Borda K do Fe

A Figura V.IV.5 apresenta o espectro EXAFS e a respectiva TF da fase $Zn_{2,00}Fe_{0,9}Al_{0,1}$ em comparação com a fase $Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25}$ e Fe_3O_4 . Observa-se que a intensidade relativa do pico P_2/P_1 , é maior do que a observada na amostra $Zn_{2,00}Fe_{0,25}Al_{0,75}$, e mais próxima daquela apresentada pela Fe_3O_4 , e verifica-se também os espectros das fases $Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25}$ e $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$ são diferentes, indicando que os íons Fe^{3+} não se encontram numa fase tipo HDL. Por outro lado, a intensidade do segundo pico, permite elencar hipótese de que a segunda esfera de coordenação dos íons na fase $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$ seja similar a de um óxido de Fe.

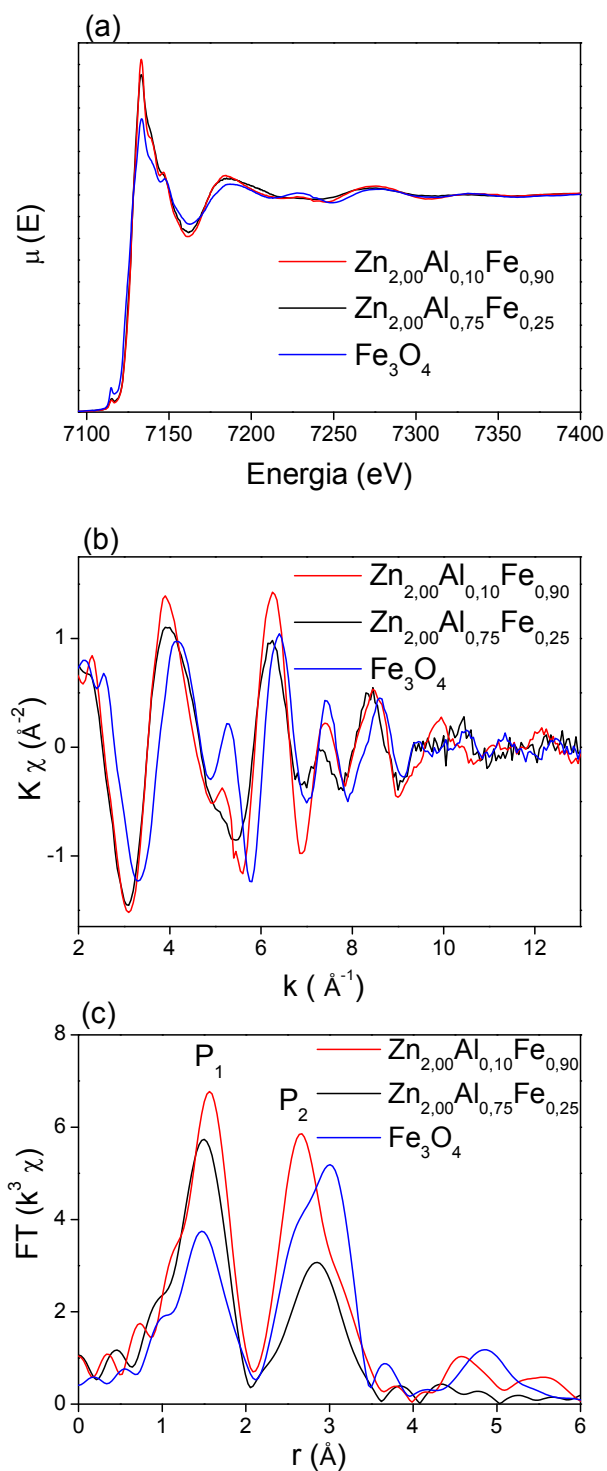


Figura V.IV.5 (a) Borda K de absorção do Fe das fases $\text{Zn}_{2.00}\text{Al}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}$, $\text{Zn}_{2.00}\text{Al}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}$, e Fe_3O_4 ; (b) respectivos espectros EXAF; (c) respectivas TF.

A Figura V.IV.6 apresenta as partes imaginárias das TF inversa do pico P_1 (experimental e teórico). O ajuste indicou que os íons Fe^{3+} são cercados por seis átomos de oxigênio, com distância média de $2,00 \text{ \AA}$, e $\sigma^2 = 6 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$, o fator R foi 1,4%.

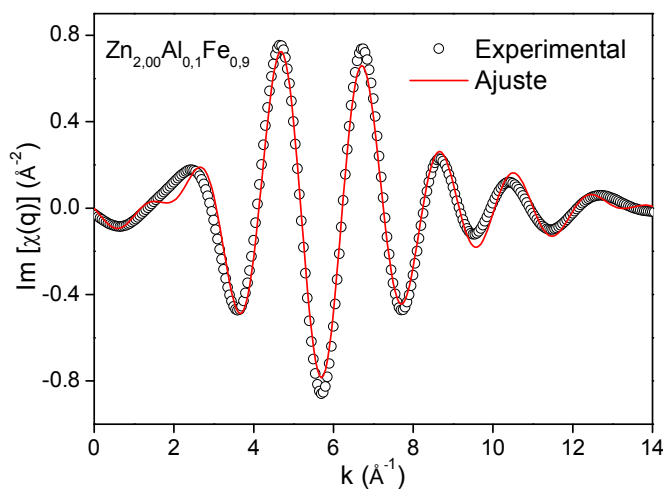


Figura V.IV.6 Parte imaginária da Transformada de Fourier inversa da amostra $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$ a temperatura ambiente juntamente com o ajuste.

A série de refinamentos realizadas no decorrer desse estudo nos permite fazer algumas considerações sobre a estrutura da segunda esfera de coordenação. A intensidade relativa dos picos P_1 e P_2 , nos indica que os íons Fe não se encontram em uma ambiente tipo HDL, ou seja com seis vizinhos em torno na segunda esfera de coordenação, como averiguado na fase $Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25}$.

A intensidade dos picos na TF de um determinado elemento químico depende de alguns parâmetros mostrados na equação da absorção de raios X do capítulo II. A intensidade é governada pelo número de vizinhos, fator de Debye-Waller, e pela amplitude de retrodifusão dos átomos vizinhos e pela distância de ligação.

Com intuito didático de demonstrar como a simples inspeção e comparação visual da TF nos permite extrair informações estruturais, a influência dos parâmetros número de vizinhos, amplitude de retrodifusão e distância de ligação foi simulada no pacote IFEFFIT. O modelo teórico usado é ilustrado na Figura V.IV.7, onde considerou-se o Fe com átomo absorvedor, 6 átomos de oxigênio radialmente distribuídos ao longo da primeira esfera de coordenação. Na segunda esfera de coordenação variam-se tanto o tipo de átomo, Al ou Fe, como o número desses átomos, 6 ou 12, e finalmente a distância de ligação que foi de $3,06$ ou $3,56 \text{ \AA}$. O fator de Debye-Waller foi mantido fixo em $0,05 \text{ \AA}$ para todas as simulações.

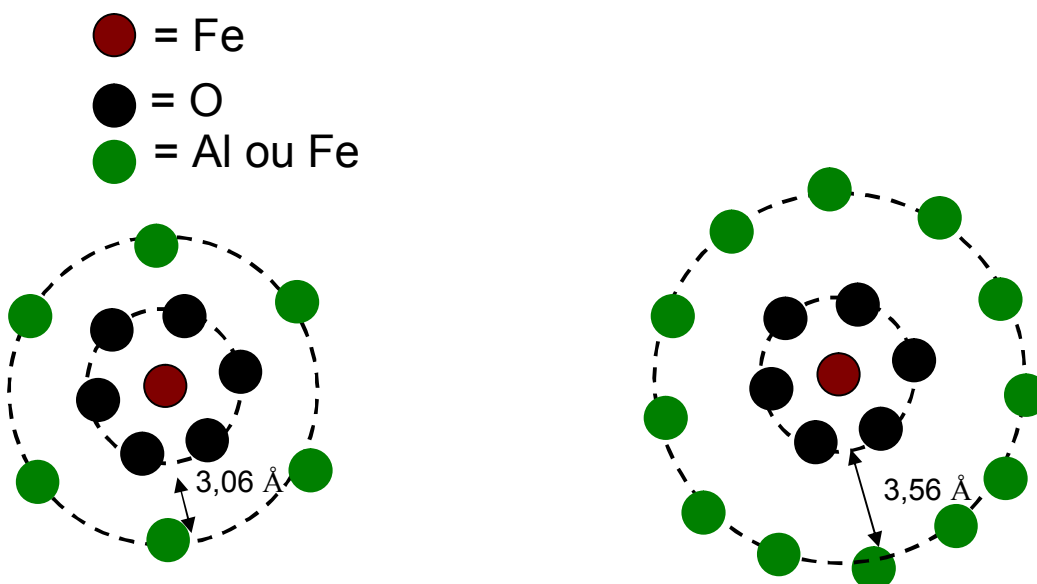


Figura V.IV.7 Ilustração de duas esferas de coordenação em torno de um átomo de Fe.

Os resultados das simulações são apresentados na Figura V.IV.8 (a) que destaca o efeito da natureza química do átomo que retro difunde, e da distância de ligação; a Figura V.IV.8 (b) apresenta o efeito do número de átomos que retro difundem o fóton.

Observa-se que a amplitude de retro difusão do Fe é maior do que a do Al e que seis átomos de Fe a 3,56 Å resultam num sinal menos intenso que seis átomos de Fe a 3,06 Å. Ainda, 12 átomos de Fe produzem um pico mais intenso do que seis, desde que ambos apresentem a mesma distância de ligação.

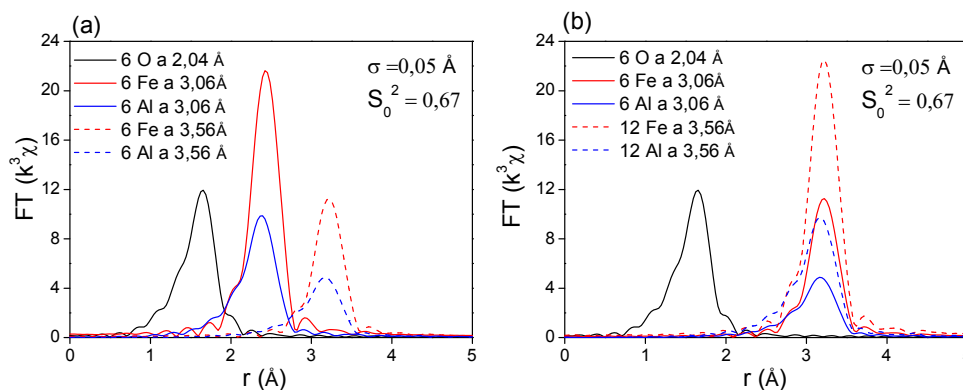


Figura V.IV.8 Simulações de transformadas de Fourier. Em (a) caminhos de difusão simples destacando a influência da distância de ligação e natureza química do átomo que retro espalha o fóton. Em (b) destaca-se a influência do número de átomos retro espalhadores.

A difração de raios X, assim como o espalhamento em altos ângulos revelou baixa cristalinidade para a fase $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$, por isso pode-se esperar um elevado fator de Debye-Waller. Assim, a maior intensidade do pico P_2 pode ser atribuída ao número de vizinhos e a distância de ligação.

Dessa forma podemos inferir que os íons Fe na fase $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$ podem estar num ambiente químico tipo óxido ou hidróxido, com mais de seis vizinhos na segunda esfera de coordenação, ou com distância de ligação mais curta do que a distância de Fe-Fe 2,92 Å verificada na fase HDL.

V.IV.2.3. Conclusão dos estudos da ordem local a temperatura ambiente.

O estudo da ordem local a temperatura ambiente mostrou que a fase $Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25}$ é um HDL. O ambiente químico dos íons Zn^{2+} é composto por seis átomos oxigênio na primeira esfera de coordenação, enquanto a segunda esfera de coordenação é composta por, em média, 4,7 M^{2+} e 1,3 M^{3+} . A análise do ambiente químico dos íons Fe^{3+} mostra que na primeira esfera de coordenação estes íons são cercados por 6 átomos de oxigênio com distância de ligação mais curta do que a ligação Zn-O. A segunda esfera de coordenação dos íons Fe^{3+} é composta majoritariamente por íons Zn^{2+} , porém os ajustes indicam também a presença de íons Fe^{3+} , mostrando que a distribuição M^{2+}/M^{3+} nas lamelas não é ideal.

Por outro lado, a fase $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$ assim como anteriormente revelado pela difração de raios X não é uma fase HDL, apesar de ser um composto lamelar. O estudo da ordem local dos íons Zn^{2+} revelou que a curta distância, eles estão distribuídos numa estrutura tipo HDS, na qual $\frac{1}{4}$ das posições octédricas foi substituída por duas posições tetraédricas acima e abaixo do plano catiônico formado pelos octaédros. Isso quer dizer que cerca de 50% das espécies Zn^{2+} estão em geometria octaédrica, enquanto que a outra metade apresenta geometria tetraédrica. A primeira esfera de coordenação dos íons Fe^{3+} apresenta geometria octaédrica. Para melhor compreender a estrutura da segunda esfera de coordenação, ajustes posteriores precisarão ser realizados.

V.IV.3. Evolução estrutural em função da temperatura (XAS e WAXS)

V.IV.3.1. Evolução da estrutura a médio alcance

A Figura V.IV.9 apresenta a evolução da estrutura a médio alcance do HDL $Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25}$ em função da temperatura. Nessa fase, a formação dos óxidos é condicionada a decomposição da fase HDL, assim como nas demais amostras $Zn_{2-x}Cu_xAl$. Os picos (110) e (002) surgem a $252^{\circ}C$, indicando a formação do ZnO, que parece depender da destruição quase completa das lamelas. O desaparecimento dos picos (101), (012) e (015) da fase HDL ocorre a $262^{\circ}C$. O sinal da estrutura lamelar do HDL, o pico (003) desaparece a $277^{\circ}C$.

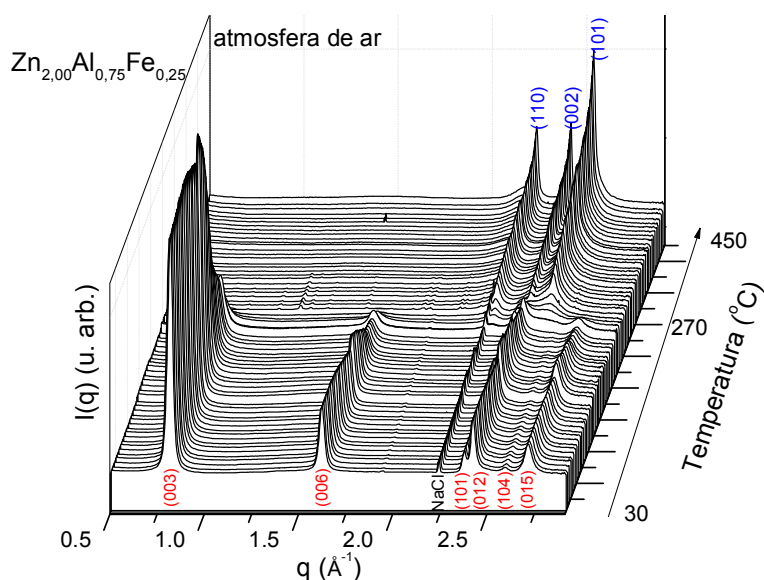


Figura V.IV.9 Evolução estrutural da fase $Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25}$ acompanhada *in situ* por WAXS (taxa de aquecimento $10^{\circ}C\ min^{-1}$). A fase HDL é indexada em vermelho e a fase ZnO em azul.

A Figura V.IV.10 (a) apresenta a variação do parâmetro d_{003} da fase $Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25}$ juntamente com a dTG, em (b) observam-se as curvas de espalhamento de raios X a baixos ângulos em função da temperatura do nanocompósito NCP- $Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25}$.

Na fase primitiva, verifica-se que a distância basal diminui durante as etapas T_1 e T_2 , que correspondem respectivamente à evaporação das moléculas de água adsorvidas e interlamelares. Após a intercalação do PMMA observa-se que a distância basal varia, o que provoca o deslocamento do pico assinalado (003) na Figura V.IV.10 (b). Os sinais

correspondentes a estrutura da lamela, e.g. (101), (012) e (104), não são observados devido a região de q estudada, que no espaço real corresponde uma faixa de cerca de 9 a 60 Å.

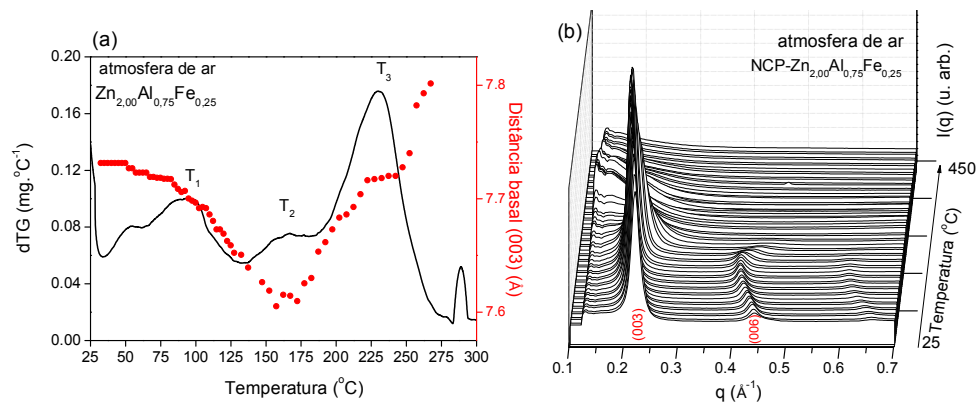


Figura V.IV.10 (a) Variação da distância basal $d_{(003)}$ do HDL $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$ e a curva dTG do respectivo HDL; (b) curvas de SAXS em função da temperatura do nanocompósito NCP- $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$. (taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$).

A Figura V.IV.11 apresenta os padrões de espalhamento de raios X a altos ângulos da fase $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}$: em (a) evolução sob atmosfera de ar em função da temperatura, em (b) a 25°C e em (c) exibe-se a comparação das fases a 25°C e a 450°C .

As medidas realizadas por difração de raios X convencional mostram que a fase $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}$ apresentava somente o pico corresponde a distância basal, indicando a baixa cristalinidade dessa amostra. Por outro lado, as medidas de WAXS, graças à alta sensibilidade provida pela fonte síncrotron, mostram alguns picos que podem ser atribuídos a fase HDL, HDS, ZnO ou Fe_3O_4 . De qualquer forma, a ordem a média distância não é bem definida, exceto pelo fato da fase $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}$ se dispor em lamelas. Na temperatura de 450°C a fase HDL se converte em uma mistura de ZnO, e Fe_3O_4 ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, uma vez que esses óxidos são indistinguíveis por difração de raios X.

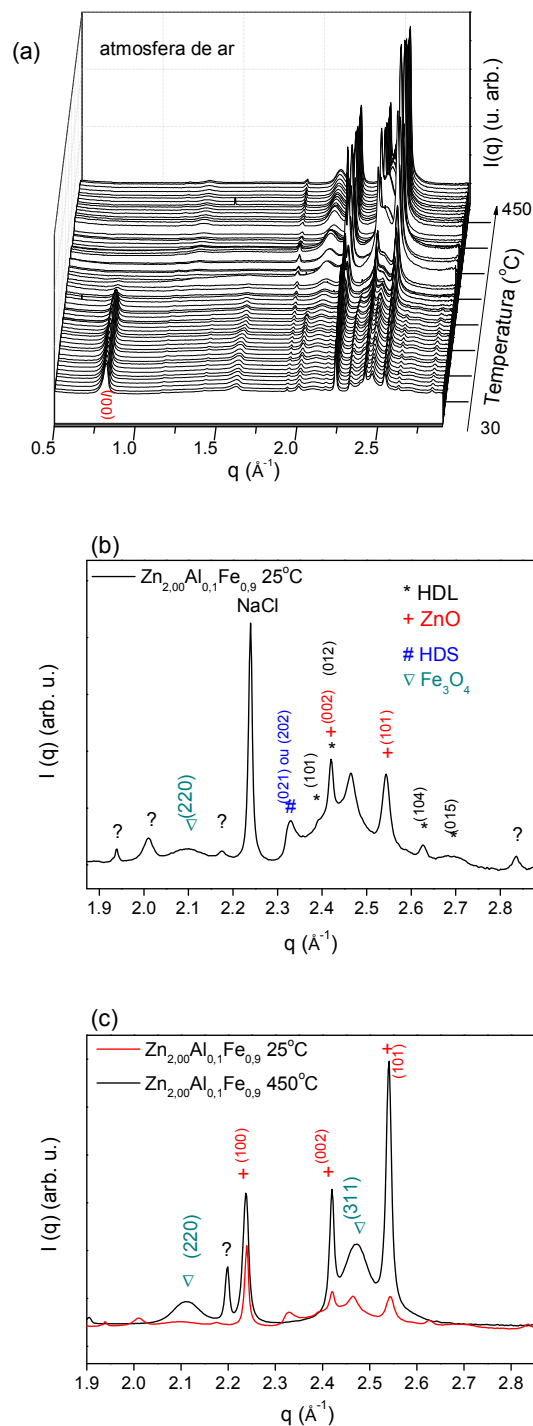


Figura V.IV.11 Evolução estrutural da fase $\text{Zn}_{2.00}\text{Al}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}$ acompanhada *in situ* por WAXS a $10^\circ\text{C min}^{-1}$ (a); atribuição dos picos exibidos pela fase $\text{Zn}_{2.00}\text{Al}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}$ a temperatura ambiente (b); e comparação dos padrões de espalhamento a 25°C e 450°C, com atribuição dos picos observados a 450°C (c).

Devido a baixa cristalinidade da fase lamelar o nanocompósito NCP- $\text{Zn}_{2.00}\text{Al}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}$ não apresentou plano basal, conforme discutido na parte II desse capítulo.

V.IV.3.2. Evolução da ordem local das fases HDL primitivas e dispersas no PMMA

Borda K do Zn

V.IV.3.2.1. Fase $Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25}$ primitiva

A Figura V.IV.12 (a) apresenta a evolução das espécies contendo íons Zn^{2+} em função da temperatura, durante o tratamento térmico da fase HDL $Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25}$. A Figura V.IV.12 (b) destaca as bordas de absorção empregadas como referências nas combinações lineares e a Figura V.IV.12 (c) apresenta a proporção das espécies formadas em função da temperatura.

As combinações lineares mostraram que a fase $Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25}$ apresenta comportamento similar às demais fases estudadas na parte III deste capítulo, ou seja, a fase HDL perde as moléculas de água adsorvidas, em seguida as lamelas se desidratam formando o intermediário tetraédrico, que resulta numa mistura de ZnO e $ZnAl_2O_4$.

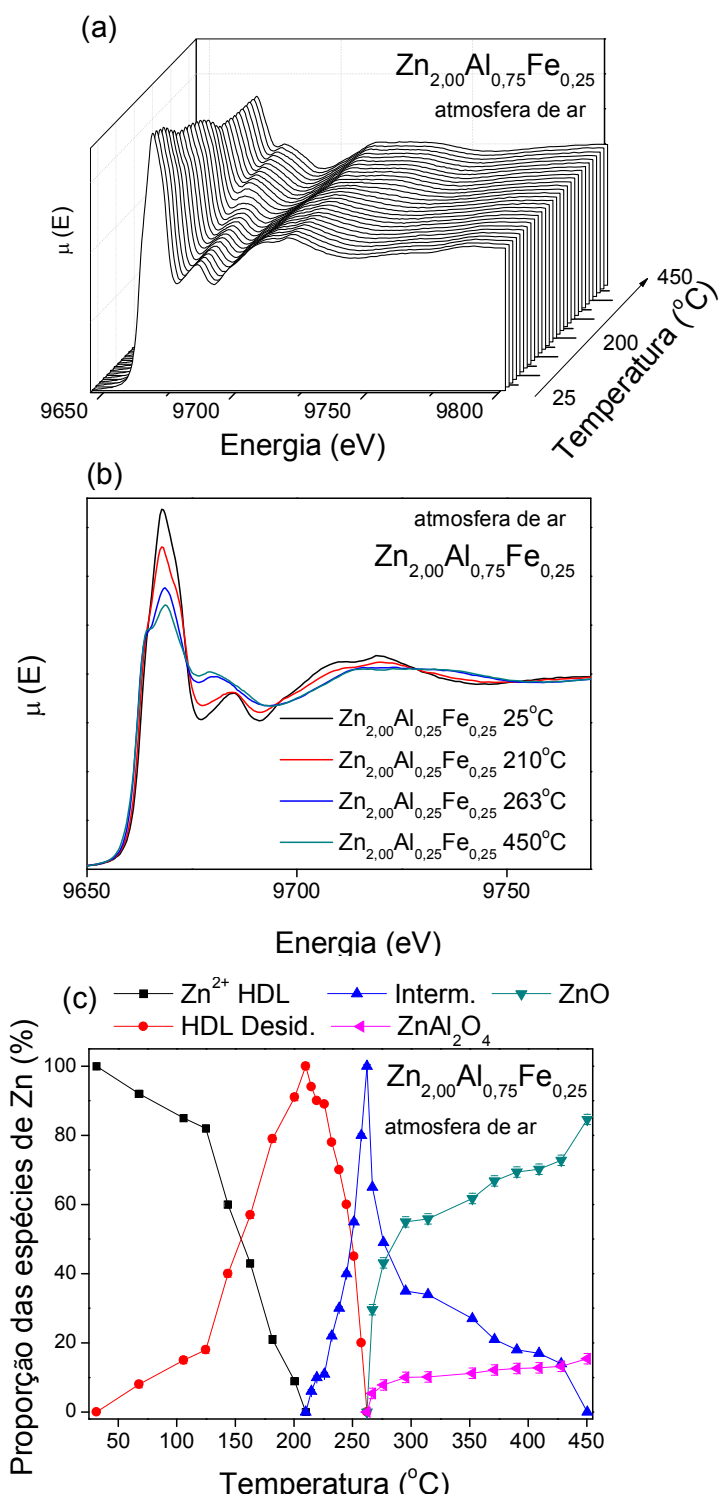


Figura V.IV.12 (a) Evolução da borda K de absorção do Zn em função da temperatura da fase $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$; (b) respectivas bordas de absorção empregadas como referências nas combinações lineares; e (c) proporção de espécies formadas durante a decomposição térmica.

A Figura V.IV.13 apresenta a borda de absorção do Zn contido no produto resultante da degradação da fase HDL $Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25}$, obtido a $450^{\circ}C$. A combinação linear, apresentada na referida Figura, indica que nesta temperatura a fase HDL se converte numa mistura de 82% de ZnO nanoestrurado e 18% de $ZnAl_2O_4$ amorfo. Após o resfriamento a amostra não alterou sua composição, como foi observado na fase ZnCuAl. Considerando que todo o Al resulte em $ZnAl_2O_4$, o balanço de massa aponta proporção de 21% de $ZnAl_2O_4$ e 79% de ZnO, indicando, assim, boa precisão dos valores aferidos por absorção de raios X.

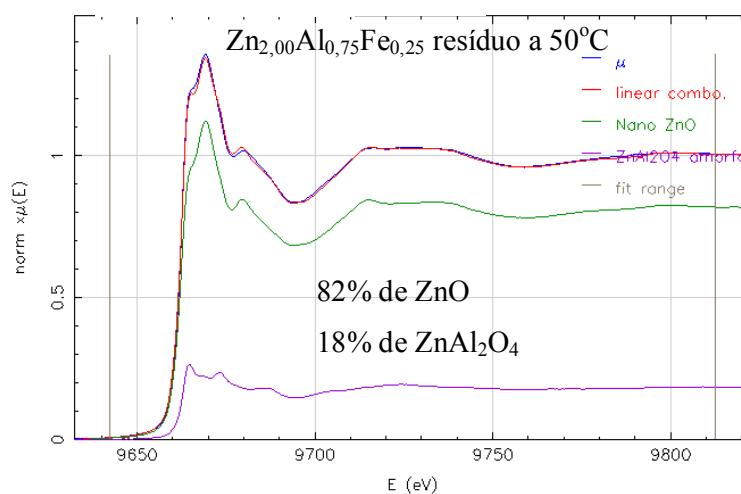


Figura V.IV.13 Borda K de absorção de raios-X do Zn obtida após tratamento isotérmico da fase HDL $Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25}$ a $450^{\circ}C$ juntamente com resultado da combinação linear entre ZnO e $ZnAl_2O_4$.

V.IV.3.2.2. Fase $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$ primitiva

A Figura V.IV.14 (a) apresenta a evolução das espécies contendo íons Zn^{2+} em função da temperatura, durante o tratamento térmico da fase HDL $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$. A Figura V.IV.14 (b) destaca as bordas de absorção empregadas como referências nas combinações lineares, e a Figura V.IV.14 (c) apresenta a proporção das espécies formadas em função da temperatura.

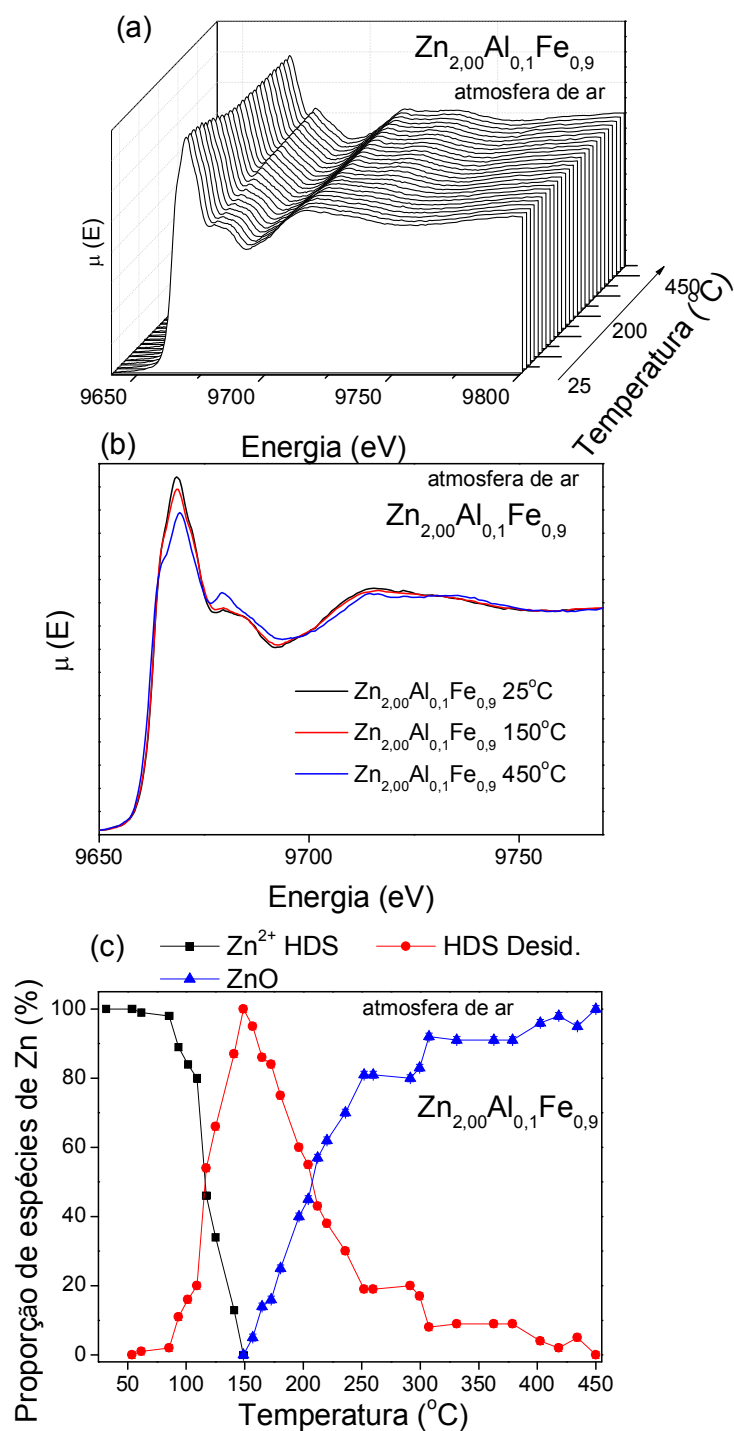


Figura V.IV.14 Evolução da borda K de absorção do Zn em função da temperatura da fase $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$ (a); respectivas bordas de absorção empregadas como referências nas combinações lineares (b) e proporção de espécies formadas durante a decomposição térmica (c). (aquecimento a $10^{\circ}C.min^{-1}$).

Na fase HDS $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$ não se verificou a presença do $ZnAl_2O_4$ durante a decomposição térmica. A fase HDS passa pelo estado desidratado, e em seguida se converte em ZnO. Este comportamento, pode estar relacionado a baixa razão dos íons Al^{3+} na estrutura lamelar, o que dificultaria o encontro dos íons Zn^{2+} e Al^{3+} para formar a fase pré-espinélio. Contudo, a própria composição química do hidróxido preparado é deficiente em íons Al^{3+} , o que nos permite supor que mesmo se uma fase HDL de elevada cristalinidade fosse obtida, a quantidade de fase pré-espinélio resultante seria demasiado pequena. Considerando a composição química $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$, o balanço de massa nos mostra que apenas 5% dos íons Zn^{2+} se converteriam na fase pré espinélio.

Outro detalhe interessante que se pôde notar foi a maior afinidade dos íons Zn^{2+} de se combinarem aos íons Al^{3+} , ao invés de associarem aos íons Fe^{3+} . Nas fases HDL contendo Al , $Zn_{2-x}Cu_xAl$, os íons Zn^{2+} se combinaram com os íons Al^{3+} para formar o $ZnAl_2O_4$; não se confirmou a formação de um espinélio do tipo $ZnFe_2O_4$.

Com intuito de melhor compreender a natureza da fase ZnO resultante da degradação e resfriamento da amostra HDL $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$, realizaram-se ajustes da primeira e segunda esferas de coordenação dos íons Zn^{2+} .

A Figura V.IV.15 (a) apresenta a borda K de absorção Zn presente no resíduo obtido a $50^\circ C$, após a decomposição da fase $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$, e a borda de absorção do ZnO de referência. Em (b) é apresentada a transformada de Fourier inversa das duas primeiras esferas de coordenação do Zn^{2+} , oriundo do resíduo da fase $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$. A Tabela V.IV.4 agrupa os parâmetros estruturais obtidos a partir dos ajustes realizados.

A comparação das bordas de absorção indicam que o ambiente químico dos íons Zn^{2+} no resíduo, é compatível com uma fase semelhante ao ZnO. O ajuste das duas primeiras esferas de coordenação, empregando um modelo estrutural tipo ZnO, mostra que o resíduo é uma fase tipo ZnO com 4 átomos de oxigênio na primeira esfera de coordenação. Entretanto, na segunda esfera de coordenação, o que se observa são 5,4 átomos de Zn, ao invés de 12 que se encontram na fase ZnO de referência ⁹².

Isto significa que a fase ZnO resultante da degradação do HDS, é, na realidade uma fase ZnO com diâmetro médio de ordem nanométrica, em concordância com os resultados obtidos por Tokumoto *et al.* ⁹¹.

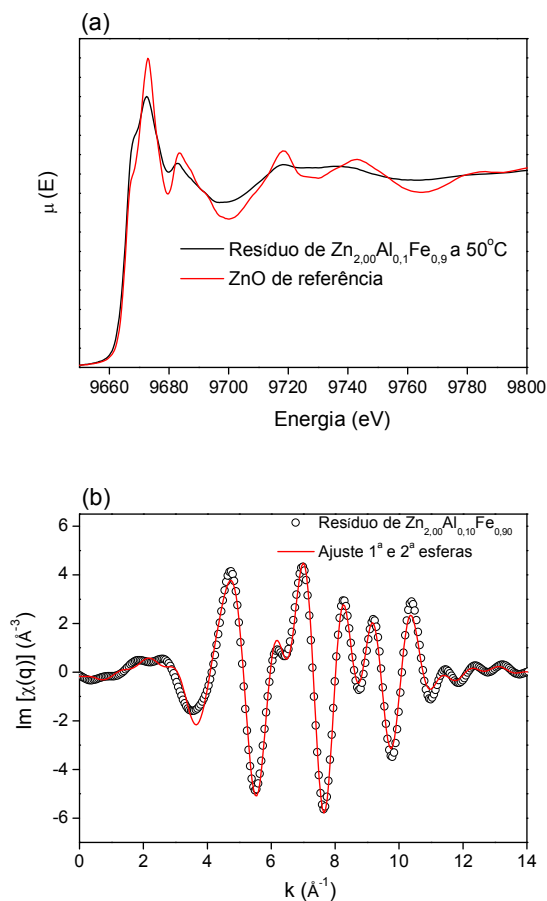


Figura V.IV.15. (a) Bordas de absorção K do Zn no resíduo de decomposição do HDS $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$ e do ZnO de referência; (b) transformada de Fourier das duas primeiras esferas de coordenação dos íons Zn^{2+} presentes no resíduo da decomposição de $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$.

Tabela V.IV.4 Parâmetros estruturais do ajuste do resíduo resultante da degradação da fase $Zn_{2,00}Al_{0,10}Fe_{0,90}$.

Amostra a 50°C	Borda	At	N	r (Å)	σ^2 (10^{-3}Å^2)	R (%)
Resíduo de	Zn	O	4,0 ^a	1,97 ^a	10 ^a	3,8
$Zn_{2,00}Al_{0,10}Fe_{0,90}$		Zn	5,4 ^a	3,23 ^a	11 ^a	

^l- Parâmetro fixado durante os refinamentos

^a-Parâmetro ajustado durante os refinamentos

Borda K do Fe

A evolução do ambiente químico dos íons Fe em função da temperatura foi acompanhada por absorção de raios X na borda K do Fe.

V.IV.3.2.3. Fase $Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25}$ nanocompósito

A Figura V.IV.16 (a) apresenta a evolução das bordas de absorção da fase HDL $Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25}$ e seu respectivo nanocompósito, enquanto a Figura V.IV.16 (b) compara as bordas de absorção do nanocompósito NCP- $Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25}$ a 450°C e 50°C.

A Figura V.IV.16 (a) mostra que além da modificação da forma do espectro, que se torna mais estruturado em função do aquecimento, a borda se desloca na direção de menores energias em temperaturas mais elevadas. O deslocamento da borda da fase HDL primitiva é de cerca de -0,5 eV, enquanto para a fase HDL dispersa no PMMA, o deslocamento é de -4,3 eV.

A Figura V.IV.16 (b) destaca a reversibilidade do deslocamento da borda de absorção após o resfriamento, assim como observado nos estudos do nanocompósito NCP-Nontronita descrito no capítulo IV.

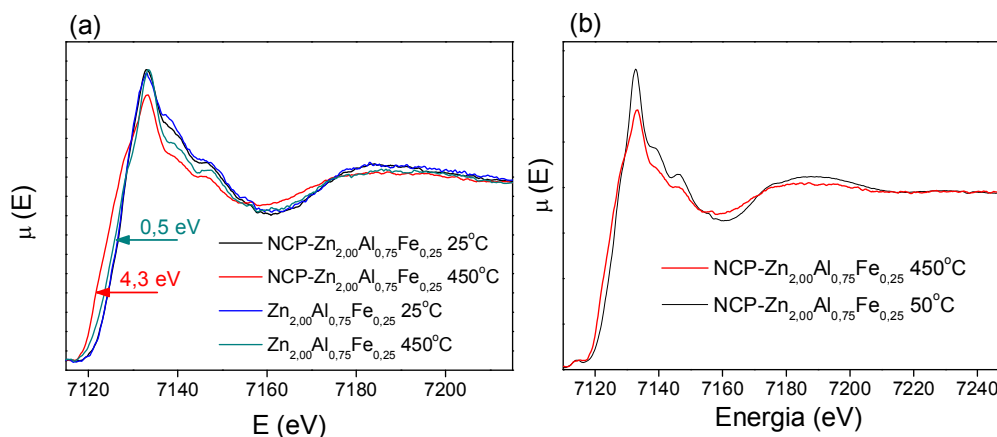


Figura V.IV.16 (a) bordas de absorção K dos íons Fe presentes na fase $Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25}$ a 25°C e 450°C, e do nanocompósito NCP- $Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25}$ a 25°C e 450°C; (b) bordas de absorção do nanocompósito NCP- $Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25}$ a 450°C e 50°C (aquecimento a 5°C.min⁻¹).

Durante o tratamento térmico na fase HDL primitiva observou-se a formação de uma espécie desidratada, e em seguida o deslocamento de 0,5 eV na borda de absorção. Por outro lado, o nanocompósito NCP- $Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25}$ forma a espécie desidratada, em seguida um

intermediário, e finalmente a borda de redução se desloca de 4,3 eV na direção de menor energia, evidenciando a redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} .

V.IV.3.2.4. Fase $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}$ nanocompósito

A Figura V.IV.17 apresenta a evolução da borda K de absorção do Fe na (a) fase $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}$ primitiva, e (b) nanocompósito NCP- $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}$. A Figura V.IV.17 (c) e (d) apresenta a proporção das espécies formadas durante o tratamento térmico das respectivas amostras.

A análise das bordas de absorção mostra que a fase argila primitiva se desidratada, originando uma fase com elevada desordem estrutural a 450°C. Esta desordem provoca o ligeiro deslocamento de cerca de -0,5 eV na borda de absorção. Esse fenômeno é semelhante àquele observado nas argilas montmorilonita. No caso específico do nanocompósito, observa-se a desidratação, seguida do ligeiro deslocamento da borda, e finalmente a redução dos íons Fe^{3+} à Fe^{2+} .

A fase HDL e o nanocompósito obtidos com a amostra $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$ apresentaram esse mesmo perfil de transformações.

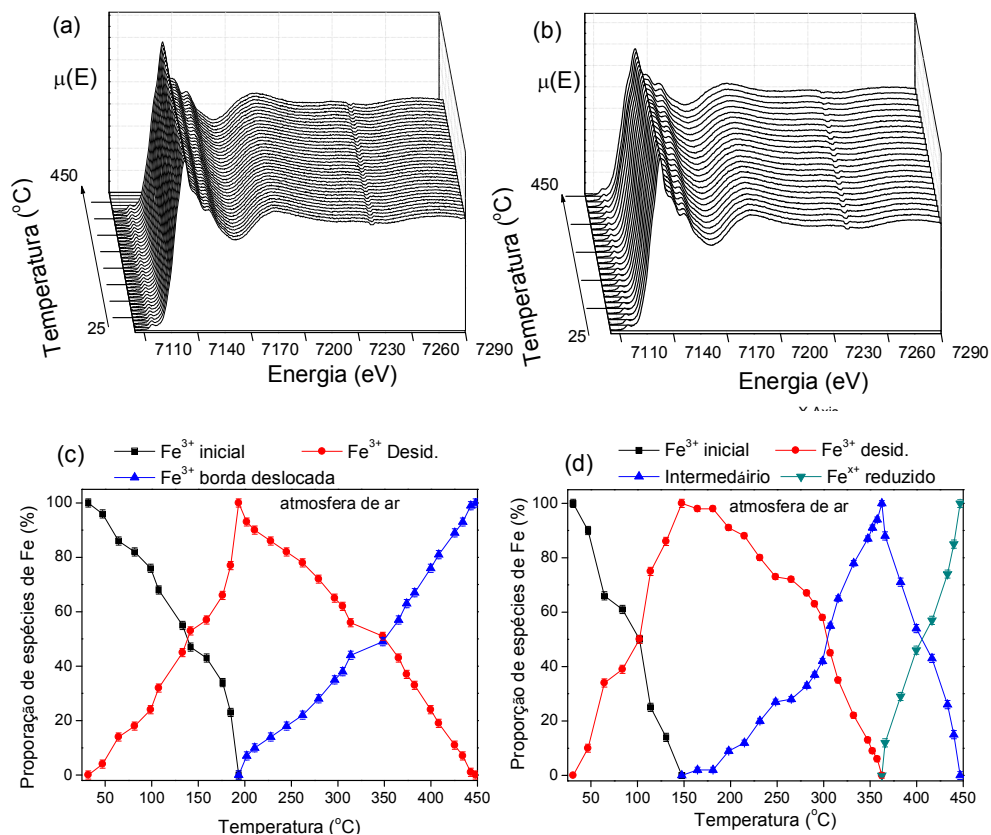


Figura V.IV.17 Evolução das bordas de absorção K do Fe na fase $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$ (a) e no nanocompósito NCP- $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$ (b); proporção de espécies formadas durante o tratamento térmico da fase $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$ (c) e do nanocompósito NCP- $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$ (d). (a taxa de aquecimento da fase $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$ foi de $10^{\circ}C \cdot min^{-1}$, e do NCP- $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$ a $5^{\circ}C \cdot min^{-1}$).

A Figura V.IV.18 (a) apresenta as bordas K de absorção dos íons Fe da fase $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$ nas temperaturas de 25°C, 450°C e do resíduo resultante da decomposição. Verifica-se que a borda absorção dos íons Fe se modifica, indicando mudança do ambiente químico. Observa-se também que a 450°C a borda apresenta ligeiro deslocamento, menor que -0,5 eV, e volta para a posição inicial após o resfriamento, evidenciando a reversibilidade desse fenômeno. Na Figura V.IV.18 (b) observa-se o comportamento da borda de absorção nas temperaturas de 25°C, 450°C e do resíduo resultante do nanocompósito NCP- $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$. Este comportamento é semelhante àquele apresentado pela fase HDL primitiva, porém o deslocamento da borda de absorção é de -3 eV. Nesse caso a borda de absorção do resíduo resultante do resfriamento também tende a retornar para a posição original após o resfriamento.

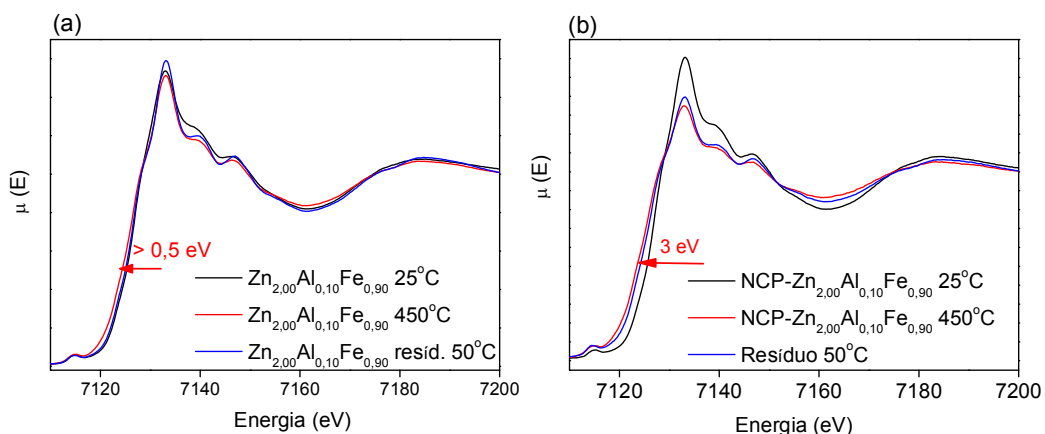


Figura V.IV.18 (a) Bordas de absorção K dos íons Fe presentes na fase $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{0,10}\text{Fe}_{0,9}$ nas temperaturas de 25°C, 450°C e do resíduo a 50°C após o resfriamento; (b) bordas de absorção K dos íons Fe presentes no nanocompósito $\text{NCP-Zn}_{2,00}\text{Al}_{0,10}\text{Fe}_{0,9}$.

V.IV.3.3. Estudo das fases formadas a 450°C.

Com objetivo de estudar a vizinhança química dos íons Fe na temperatura de 450°C realizaram-se ajustes da primeira esfera de coordenação, buscando determinar quantos átomos de oxigênio coordenam os íons Fe, e a distância média da ligação Fe-O. A abordagem empregada consistiu no ajuste do número de átomos de O ligados ao Fe (modelo I), e na fixação do número de átomos de oxigênio na primeira esfera de coordenação (modelo II). Esse procedimento foi utilizado para estudar ambos as fases $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$ e $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{0,10}\text{Fe}_{0,9}$, bem como seus respectivos nanocompósitos.

A Tabela V.IV.5 apresenta os resultados dos ajustes da primeira esfera de coordenação das fases $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$, $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{0,10}\text{Fe}_{0,9}$ primitivas e dispersas no PMMA.

Tabela V.IV.5 Parâmetros estruturais dos ajustes do ambiente químico dos íons Fe³⁺ na temperatura de 450°C.

<i>Amostra a 450oC</i>	<i>Modelo</i>	<i>Borda</i>	<i>At</i>	<i>N</i>	<i>r (Å)</i>	$\sigma^2 (10^{-3} \text{ \AA}^2)$	<i>R (%)</i>
Zn _{2,00} Al _{0,75} Fe _{0,25}	Modelo I	Fe	O	4,9 ^a	1,98 ^a	7 ^a	>1,0
	Modelo II		O	6,0 ^f	1,98 ^a	9 ^a	1,2
NCP- Zn _{2,00} Al _{0,75} Fe _{0,25}	Modelo I		O	6,2 ^a	1,96 ^a	10 ^a	1,1
	Modelo II		O	5,0 ^f	1,96 ^a	8 ^a	1,7
Zn _{2,00} Al _{0,1} Fe _{0,9}	Modelo I		O	5,2 ^a	2,00 ^a	9 ^a	>1,0
	Modelo II		O	6,0 ^f	2,00 ^a	10 ^a	>1,0
NCP- Zn _{2,00} Al _{0,1} Fe _{0,9}	Modelo I		O	4,4 ^a	1,99 ^a	8 ^a	1,1
	Modelo II		O	6,0 ^f	1,98 ^a	11 ^a	2,6

^f- Parâmetro fixado durante os refinamentos

^a-Parâmetro ajustado durante os refinamentos

A Figura V.IV.19 apresenta as transformadas inversas de Fourier da primeira esfera de coordenação e respectivos ajustes: (a) fase HDL Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25} a 450°C, (b) nanocompósito NCP- Zn_{2,00}Al_{0,75}Fe_{0,25} a 450°C, (c) fase Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9} a 450°C e (d) nanocompósito NCP- Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9} a 450°C. Observa-se boa concordância entre as curvas experimentais e as respectivas curvas ajustadas com os modelos apresentados na Tabela V.IV.5. Em ambas as fases os parâmetros número de átomos vizinhos, *N*, e fator de Debye-Waller estão fortemente correlacionados: quanto menor o número de átomos vizinhos, *N*, menor é o σ^2 .

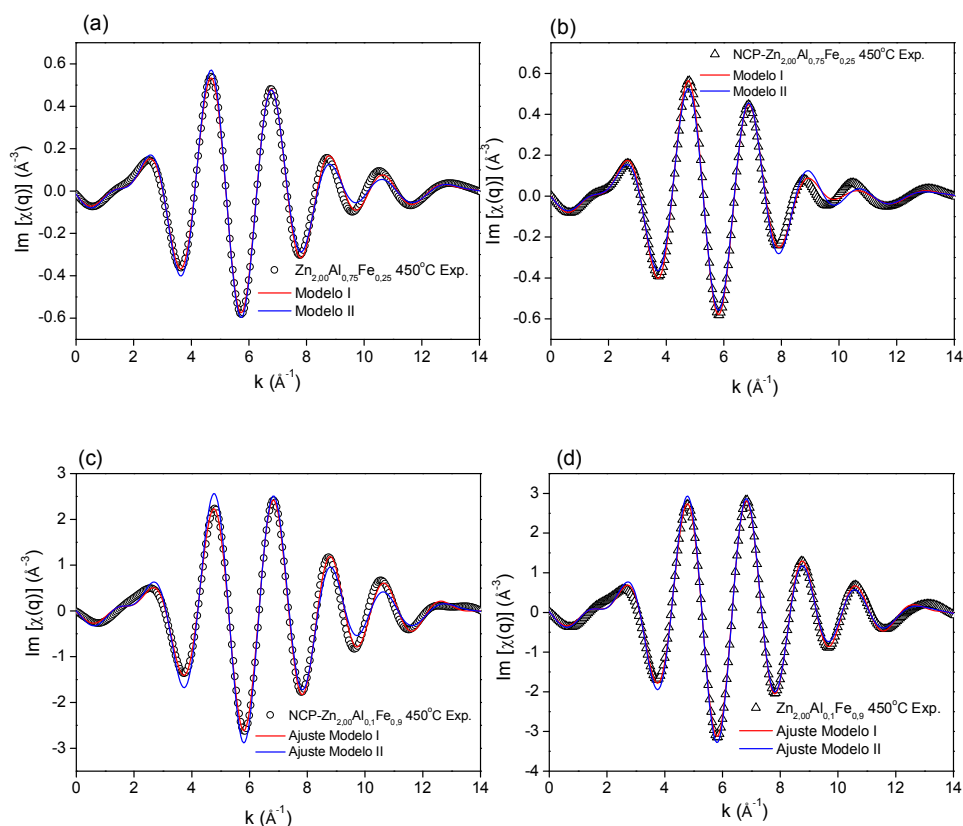


Figura V.IV.19 Transformadas inversas de Fourier da primeira esfera de coordenação dos íons Fe na temperatura de 450°C, juntamente com os respectivos ajustes. Em (a) fase HDL $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$ a 450°C, em (b) nanocompósito NCP- $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$ a 450°C, em (c) fase $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}$ a 450°C, em (d) nanocompósito NCP- $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}$ a 450°C.

Quando os íons Fe são reduzidos, espera-se uma mudança na distância de ligação, exceto se a troca de estado redox for acompanhada da modificação na geometria da coordenação. Sabe-se, a partir de dados da literatura, que quando os íons Fe estão em geometria octaédrica, em temperatura ambiente, as distâncias médias de ligação são de aproximadamente: $\text{Fe}^{2+}\text{-O} = 2,12 \text{ \AA}$ e $\text{Fe}^{3+}\text{-O} = 2,02 \text{ \AA}$, e quando em coordenação tetraédrica essas distâncias são de $\text{Fe}^{2+}\text{-O} = 2,00 \text{ \AA}$ e $\text{Fe}^{3+}\text{-O} = 1,89 \text{ \AA}$ ⁹³.

Os ajustes apresentados na Tabela V.IV.5 mostram que na temperatura de 450°C, as variações das distâncias de ligação, exibidas pelas fases primitivas e dispersas, estão dentro da faixa de erro da técnica de absorção de raios X. Ou seja, as distâncias de ligação nas fases primitivas e dispersas no PMMA são consideradas iguais. Por outro lado, os deslocamentos das bordas de absorção previamente apresentados, da ordem de 5 eV, indicam que quando as fases inorgânicas estão dispersas no PMMA o Fe^{3+} é reduzido à Fe^{2+} . Este conjunto de observações permite concluir que a 450°C, quando as fases HDL estão dispersas no PMMA,

os íons Fe^{2+} estão parcialmente reduzidos, resultando em uma mistura $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Os íons Fe^{2+} que são parcialmente reduzidos passam por uma mudança na geometria da primeira esfera de coordenação, deixando a hexacoordenação em favor da tetracoordenação. Isso explica a não variação na distância da ligação Fe-O.

Mesmo que o parâmetro número de átomos vizinhos, N , endosse a hipótese acima explicitada para a fase $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}$, 5,2 para a fase primitiva e 4,4 para fase dispersa no nanocompósito, este parâmetro, como já mencionado, é fortemente dependente do parâmetro σ^2 . Dessa forma para ajustar com precisão o número de vizinhos da primeira esfera de coordenação na temperatura de 450°C, faz-se necessário um estudo mais aprofundado de como o σ^2 varia em função da temperatura em amostras de referência com diferentes esferas de coordenação.

V.IV.4 Conclusão da parte IV.

O estudo do ambiente químico dos íons Zn^{2+} e Al^{3+} mostrou que a fase $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$, apresenta estrutura tipo HDL bem cristalizada. Os íons Zn^{2+} evoluem em função da temperatura formando uma mistura de ZnO e ZnAl_2O_4 . Quando esta fase se encontrava dispersa no PMMA, os íons Zn^{2+} evoluíram de forma semelhante a da fase primitiva. Os íons Fe na fase primitiva não mudam seu estado de oxidação em função do tratamento térmico, por outro lado, quando essa fase HDL esta dispersa no PMMA a borda de absorção mostra que os íons Fe^{3+} são reduzidos a Fe^{2+} .

A fase $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}$, na realidade, não se trata de um HDL. A difração de raios X, discutida na parte II desse capítulo indicou que essa amostra apresenta uma estrutura lamelar, porém a natureza das lamelas não pôde ser inspecionada devido a baixa cristalinidade das lamelas. A absorção de raios X que permitiu investigar a ordem local dos cátions, revelou que os íons Zn^{2+} se encontram em um ambiente químico tipo HDS, ou seja, distribuído em sítios tetraédricos e octaédricos em uma lamela. Os íons Fe^{3+} apresentam coordenação tipo octaédrica com O na primeira esfera de coordenação, enquanto a segunda esfera parece ser composta por Fe ou Zn, numa estrutura do tipo óxido de Fe.

Os íons Zn^{2+} na fase $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}$ e no nanocompósito NCP- $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}$ convertem-se em ZnO, enquanto os íons Fe^{3+} se convertem em Fe^{2+} apenas quando a fase HDL se degrada junto com o PMMA.

A redução dos íons Fe permite inferir que estes participam da estabilização térmica do PMMA, através do mecanismo de seqüestro de elétrons, assim como foi observado para as argilas naturais.

Outro fator que pode ter contribuído com a elevada estabilidade térmica dos nanocompósitos obtidos com fase $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$ consiste na baixa cristalinidade dessa fase. A baixa cristalinidade, dentre outros fatores, é resultado do tamanho de partículas que nesse caso é menor quando comparado às demais fases cristalinas, isso significa que a interface fase orgânica-fase inorgânica era maior no nanocompósito NCP- $Zn_{2,00}Al_{0,1}Fe_{0,9}$. Logo tanto os efeitos de barreira de difusão quanto de seqüestro de radicais podem ter sido favorecidos.

V.V Conclusão geral do Capítulo V

Os nanocompósitos PMMA hidróxido duplo lamelares apresentaram estrutura tipo intercalada. Todos os nanocompósitos foram mais estáveis do que o PMMA primitivo. Contudo, a termogravimetria revelou que estabilidade térmica dos nanocompósitos mostrou-se dependente da composição química das lamelas. De uma forma geral, as amostras que contêm íons Fe^{3+} são mais estáveis do que as que contêm íons Cu^{2+} .

Os efeitos estabilizantes das fases HDL são mais pronunciados em atmosfera de ar do que em atmosfera de N_2 . O que, em princípio, indica que estas nanopartículas lamelares apresentam importante propriedade de barreira de difusão ao O_2 . Os resíduos da degradação da fase HDL também apresentaram dependência da composição química, as fases contendo íons Fe^{3+} apresentaram maior massa residual. O que pode estar relacionado à formação de carvão ou com a baixa desidratação dessas fases.

A calorimetria exploratória diferencial indicou que o calor absorvido na primeira e terceira etapa de degradação dos nanocompósitos em atmosfera de N_2 , também apresentou correlação com a composição química. Os nanocompósitos $\text{NCP-Zn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Al}$ requerem menor energia para se decompor do que os nanocompósitos $\text{NCP-Zn}_{2,00}\text{Al}_{1-y}\text{Fe}_y$.

No intuito de compreender a razão pela qual as fases que contêm íons Fe^{3+} são mais estáveis do que aquelas que contêm íons Cu^{2+} , um estudo detalhado, da ordem local dos cátions 3d da fase HDL, foi realizado. Da mesma maneira a evolução dessa ordem local em função da temperatura foi monitorada.

O estudo da ordem local das fases HDL em temperatura ambiente mostrou que a primeira esfera de coordenação é composta por seis oxigênios em geometria octaédrica. Na segunda esfera de coordenação cada íon M^{2+} (Zn^{2+} ou Cu^{2+}) é cercado por em média quatro M^{2+} e dois M^{3+} (Al^{3+} ou Fe^{3+}). Ao passo que cada M^{3+} é cercado por cerca cinco M^{2+} e um M^{3+} .

A fase $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}$, consistiu num excelente exemplo da complementaridade das técnicas de difração e absorção de raios X. A DRX previamente revelara que a fase $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}$ não era do tipo HDL, mas que apresentava um sinal com $d=7,83\text{\AA}$ que poderia ser atribuído à distância basal de uma estrutura lamelar. Já os refinamentos estruturais a partir da parte EXAFS do espectro de absorção de raios X mostram a ordem local dos íons Zn^{2+} era do tipo hidróxido duplo sal. Já os íons Fe^{3+} , parecem ter se segregado formando um tipo de óxido.

A ordem local dos cátions nas fases HDL evolui em função da temperatura de forma distinta. A única etapa semelhante, observada nas análises de todas bordas de absorção dos cátions 3d consistiu na evaporação das moléculas de água fracamente adsorvidas e confinadas no espaço interlamelar, que resultou numa ligeira redução de amplitude da borda de absorção dos espectros de absorção de raios X.

Os íons Zn^{2+} , hexacoordenados pelo oxigênio, passam por uma desidratação se convertendo em uma fase intermediária tetracoordenada também pelo oxigênio. Em seguida essa fase intermediária evoluiu se transformando numa mistura de ZnO e $ZnAl_2O_4$. A referida fase $ZnAl_2O_4$ não apresentou sinais no espalhamento de raios X a altos ângulos, o que nos permitiria classificá-la com sendo um tipo de pré-espínélio sem ordem de média-longa distância definida.

Os íons Cu^{2+} na fase HDL em temperatura ambiente se encontram hexacoordenados pelo oxigênio, tetragonalmente distorcidos devido ao efeito Jahn-Teller. Essa espécie se desidrata convertendo-se em CuO, que em seguida sofre uma redução $Cu^{2+} \rightarrow Cu^{1+}$, se transformando em Cu_2O . O Cu_2O , então, passa por uma nova redução que resultou em Cu metálico nanoestrurado.

Os íons Fe^{3+} na fase HDL primitiva não apresentam mudança no ambiente químico da primeira esfera de coordenação. Após o tratamento térmico esses íons Fe^{3+} se converteram em fases óxidos que não foram identificadas.

Quando as fases HDL ou HDS se encontravam dispersas no PMMA, as temperaturas de formação das espécies, bem como suas proporções foram modificadas, em comparação aos resultados apresentados pelas fases HDL e HDS primitivas. Isso mostra que os cátions presentes na fase HDL e HDS reagem com o PMMA. E dessa forma podem alterar seu mecanismo de decomposição.

A combinação das análises térmicas, com os estudos das ordens local e a média distancia permitiram relacionar as transformações químicas da fase HDL com a estabilidade térmica do PMMA.

Os íons Cu^{2+} parecem trazer dois efeitos opostos aos nanocompósitos:

- i) Desestabilizante. A decomposição das lamelas, em menor temperatura, causada pelos íons Cu^{2+} resulta na diminuição das propriedades de barreira de difusão das fases HDL; e conseqüentemente na redução da estabilidade térmica do polímero;

- ii) Estabilizante. A propensão do Cu de captar os elétrons (visto no estudo das fases HDL primitiva e dispersa no PMMA), pode levar a captura de elétrons desemparelhados no radical.

O efeito desestabilizante (i) é evidenciado pela menor temperatura de decomposição dos nanocompósitos contendo Cu^{2+} quando comparados a fase NCP- $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}$.

Já, o efeito estabilizante (ii) é suportado pelo comportamento da fase metálica de Cu metálico, que na presença do PMMA foram formadas em menor temperatura e também resultaram em partículas maiores. Sendo assim a redução $\text{Cu}^{1+} \rightarrow \text{Cu}$ poderia estabilizar o PMMA em decomposição, conseqüentemente indicando que os íons Cu^{1+} também seqüestram os radicais do polímero em decomposição.

Os íons Fe^{3+} não promovem a destruição das lamelas, pois a geometria de sua primeira esfera de coordenação não se modifica antes de 350°C . Além disso, a redução $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, se dá num ambiente rico em radicais, sendo assim, essa redução leva a extinção ou estabilização desses radicais.

Sendo assim, os HDL estabilizam o PMMA através de, ao menos dois efeitos, são eles: barreira de difusão e *radical trapping*. Em concordância com o capítulo IV, resultados obtidos pelo estudo da série $\text{Zn}_{2,00-x}\text{Cu}_x\text{Al}$ mostram que os efeitos de barreira de difusão são mais determinantes do que os efeitos de *radical trapping*.

Entretanto, os resultados obtidos a partir da série $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{1-y}\text{Fe}_y$ revelam um outro cenário, contrário ao da série $\text{Zn}_{2,00-x}\text{Cu}_x\text{Al}$. Uma vez que a barreira de difusão é preservada no decorrer do tratamento térmico, a presença de um cátion como o Fe^{3+} , suscetível a aceitar elétrons dos radicais formados pelo polímero em decomposição, contribuí de maneira significativa ao aumento da estabilidade térmica do nanocompósito.

Uma questão ainda em discussão trata do efeito da redução $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{1+}$ sobre a estabilidade térmica do nanocompósito. Essa redução se inicia, antes da despolimerização randômica do PMMA, e em temperatura menor quando a fase HDL esta dispersa no PMMA. Sendo assim o Cu^{2+} poderia abstrair elétrons da cadeia polimérica criando defeitos ou disparando o processo de despolimerização. Por outro lado, a presença do PMMA poderia facilitar a redução dos íons Cu^{2+} , promovendo assim a destruição da lamela. O gatilho desse conjunto de reações interdependentes não foi determinado.

VI Conclusões

Conclusions

Depuis les travaux pionniers de Kojima *et al.*⁴, l'utilisation des charges d'argile, pour stabiliser thermiquement une matrice polymérique, a pris un grand essor. Il est admis que le facteur de forme de l'argile, structure en feuillets, contribue de façon significative à l'augmentation de la propriété de résistance au feu des nanocomposites polymère-argile, grâce à son effet de barrière qui permet de retarder l'évolution des gaz volatiles, sources notamment, de propagation des flammes générées lors de la combustion des matériaux.

Plus récemment, il a été proposé par Wilkie *et al.*⁵² que la composition chimique des charges inorganiques pouvait également jouer un rôle 'chimique' dans l'amélioration des propriétés thermiques des nanocomposites. Notamment, en venant piéger des radicaux formés lors de la dépolymérisation.

Ce travail vise à montrer l'importance relative de ces deux effets (effet physique associés au rôle de barrière de diffusion de l'argile et effet chimique associé au rôle de piège de radicaux de certains éléments constitutifs de l'argile), dans la stabilisation en température d'une matrice polymère à base de PMMA.

Nous avons ainsi graduellement complexifié les matériaux pour mieux comprendre le rôle de l'argile dans la propriété thermique du nanocomposite avec l'étude de :

- i) Nanocomposite PMMA-co-PTMSM avec des argiles Cloisite, pour lesquels l'effet de barrière est, à priori, le seul effet prépondérant.
- ii) Nanocomposite PMMA-Montmorillonite à tenue contrôlée en Fe^{3+} pour lesquels, outre l'effet de barrière, il était proposé par Wilkie que le Fe^{3+} pouvait jouer un rôle de piège de radicaux.

Afin de confirmer les résultats obtenus sur les argiles naturelles, nous avons enfin étudié :

- iii) Nanocomposites PMMA-HDL à base de cations Cu^{2+} et Fe^{3+} , qui sont également tout deux des cations susceptibles de piéger facilement des radicaux durant la décomposition en température des nanocomposites.

L'étude des nanocomposites PMMA-co-PTMSM-Cloisite 15A et PMMA-co-PTMSM-Cloisite Na a révélé que, l'une des alternatives pour que les chaînes de type PMMA s'intercalent dans les argiles sodiques, ou non organophiles, consiste en la greffe de groupes

polaires dans les chaînes polymériques. On observe aussi que, dans ces nanocomposites, la section transversale de la chaîne polymérique définit la distance basale indépendamment de l'espèce cationique confinée entre les lamelles d'argile. Les analyses thermiques ont révélé que la barrière de diffusion est l'un des plus importants mécanismes dans la stabilisation thermique du polymère.

L'examen des expériences menées sous atmosphère d'air synthétique ou de N₂ ont mis en évidence deux types de barrières de diffusion ; l'une prévenant l'intrusion d'oxygène, et l'autre empêchant la libération des gaz formés durant la décomposition.

Les argiles Cloisite apportent une meilleure résistance au polymère lorsque la décomposition se fait sous atmosphère d'air. Les photographies prises *in situ* au cours de la décomposition mettent en évidence que ceci peut être consécutif à la formation de charbon ; les argiles stimulant la formation d'espèces carbonées durant la dégradation du polymère, ces espèces renforceraient ainsi, les effets de barrière, et plus encore entraveraient la transmission de chaleur dans la matrice polymérique.

Les investigations faites sur les nanocomposites obtenus avec le PMMA et les argiles montmorillonites Wyoming, Arizona et Nontronite, ont révélé que les argiles peuvent agir en tant que particules inertes et réactives. Ainsi, sous atmosphère de N₂, les argiles augmentent légèrement la stabilité thermique du PMMA, sans altérer les étapes de décomposition. De manière différente, sous atmosphère d'air synthétique, la stabilisation thermique passe par l'apparition et la suppression d'étapes, indiquant que les argiles induisent la formation de différents produits de décomposition, pouvant sous cette forme être classé réactifs.

Le suivi de l'environnement chimique des ions Fe³⁺ *in situ* a montré que lorsque les argiles sont dispersées dans le PMMA, les ions Fe³⁺ sont réduits en ions Fe²⁺. Il est à noter que ce phénomène ne se produit pas pour primitive argileuse. La réduction des ions Fe³⁺ en ions Fe²⁺, durant la dégradation du nanocomposite, apporte donc un élément de preuve, qui confirme que le mécanisme de stabilisation est dû au piégeage des radicaux par les ions Fe³⁺. L'hypothèse émise par le professeur Charles Wilkie est ainsi, en passe d'être prouvée.

L'étude des nanocomposites PMMA-montmorillonites met en exergue que l'expression des mécanismes de stabilisation dépend de la quantité d'argile utilisée. A faible teneur en argile, comme 0,3 à 1% de la masse totale, la stabilité thermique est proportionnelle à la quantité d'ions Fe³⁺, indépendamment de la quantité d'argile. D'autre part, pour des quantités d'argile plus élevées, e.g. 6% de la masse totale, cette relation n'est pas observée. Nous en avons donc conclu que les mécanismes de «*radical trapping*» et de barrière de

diffusion coexistent. Cependant si les mécanismes de barrière sont plus significatifs pour des quantités d'argiles élevées, les mécanismes de «*radical trapping*» sont, pour leur part, plus facilement distinguables pour des quantités faibles d'argile.

Les études sur les nanocomposites PMMA hydroxydes doubles lamellaires soulignent que la composition chimique de la phase HDL est un paramètre important à prendre en compte pour contrôler la température de dégradation chimique de la phase polymérique. Il est également de bien connaître et comprendre les transformations que subit le HDL en augmentant la température. On constate ainsi que, la température de dégradation du PMMA dépend de la composition chimique de la phase HDL et des changements de phase du HDL. Nous avons vérifié que plus la quantité d'ions Cu^{2+} en phase HDL, mineure est la stabilité thermique du PMMA. Considérant qu'une telle stabilité augmente proportionnellement au taux d'ion Fe^{3+} .

Par delà les températures de décomposition, il a été vérifié que l'enthalpie de réaction des première et troisième étapes de dégradation thermique du PMMA, sous atmosphère d'azote, dépendent de la composition chimique. La quantité de chaleur requise pour atteindre la dégradation diminue en fonction de l'augmentation du taux de Cu^{2+} , et augmente avec la quantité d'ions Fe^{3+} . Ceci est la première preuve que la phase HDL réagit avec la matrice polymérique, et que les effets de stabilisation thermique ne sont pas seulement physiques. De ce fait, les couches de HDL contenant du Cu^{2+} et Fe^{3+} peuvent être classifiées comme des particules réactives.

Dans les nanocomposites, qui présentent une structure intercalée, la distance basale a été déterminée par la conformation du tensioactif entre les couches. Seule une légère variation de la distance basale est causée après l'intercalation du PMMA.

Le suivi de l'évolution de l'ordre local des ions Zn^{2+} , Cu^{2+} et Fe^{3+} en fonction de la température a révélé une série de processus jusqu'alors peu connus dans la chimie des nanocomposites et des HDL.

Les plus importantes transformations chimiques des cations Zn^{2+} , Cu^{2+} et Fe^{3+} présentent dans la phase HDL primitive et dispersés dans le PMMA, sont décrites ci-après.

Initialement les phases HDL perdent des molécules d'eau faiblement absorbées et confinées dans l'espace interlamellaire. Ce procédé entraîne une subtile modification de la forme du seuil d'absorption qui réduit son amplitude. Lorsque la déshydroxylation des lamelles débute, il a été constaté que la taille des cristallites dans la direction du plan *c* diminue. Au même moment, la tension due aux défauts structurels dans la cristallite,

augmente. Ce qui signifie qu'au cours de la décomposition de la phase HDL, l'agrégat de lamelles qui forme la cristallite, se plie.

Les ions Zn^{2+} , qui sont communs à toutes les HDL étudiées dans ce travail, se trouvent initialement dans l'environnement chimique hexacoordonnés de type HDL et passent par un processus de déshydratation. Il en résulte une structure intermédiaire, dont la première couche de coordination est formée par des atomes d'oxygène disposés selon une géométrie tétraédrique. Tandis que le réchauffement se poursuit, cette structure intermédiaire se convertit en oxydes ZnO et $ZnAl_2O_4$. La proportion d'oxydes à la fin du chauffage semble dépendre de deux facteurs, le rapport Zn^{2+}/Al^{3+} et, si la phase HDL est 'pure' ou diffuse dans le PMMA. De la même manière, les températures pour lesquelles les espèces intermédiaires ou oxydes ont été détectées, dépendent autant de la composition chimique de la lamelle, que si la phase HDL a été dispersée ou non, dans le PMMA. Ceci indique une fois de plus que les lamelles réagissent avec le polymère en décomposition.

Ainsi, les ions Cu^{2+} , présents dans les HDL ($Zn_{2,00-x}Cu_xAl$), et qui à température ambiante, présentent une géométrie octaédrique avec une distorsion tétragonale, sont déshydratés se convertissent en CuO . Le CuO passe ensuite par deux réductions formant du Cu_2O et du Cu métallique. Le suivi de la croissance de la phase métallique qu'elle était constituée de nanoparticules de Cu métalliques. Celles-ci sont instables et ré-oxydées en Cu_2O , après l'abaissement de la température. Lorsque la phase HDL est diffuse dans le PMMA, la température de formation des espèces diminue et la taille des nanoparticules métalliques est plus grande.

L'étude de l'ordre de la moyenne distance révèle que les phases HDL contenant des ions Cu^{2+} perdent leur structure lamellaire à températures plus basses que les autres phases. Nous en avons conclu que la destruction de la structure lamellaire résulte de la réduction des effets de barrière de diffusion, et par conséquent de nanocomposites moins stables.

La réduction des ions Cu^{2+} qui s'initie vers $260^\circ C$ semble précoce. A cette température, la population des radicaux ne serait pas suffisamment élevée. De ce fait, pour que la réduction des ions Cu^{2+} en Cu^{1+} se produise, il faut que les ions Cu^{2+} capturent un électron de la matrice polymérique, créant ainsi un radical. En d'autres termes, la réduction à basse température stimulerait la dépolymérisation.

Les ions Fe^{3+} inclus dans la phase HDL, ou oxyde sous géométrie tétraédrique, et sont convertis en ions Fe^{2+} en fonction du traitement thermique. Ceci se produit lorsque la phase HDL est diffuse dans le PMMA. Les études affinées des structures, suggèrent que l'espèce réduite se trouve être des ions Fe^{2+} en environnement chimique tétraédrique. Les phases HDL

contenant des ions Fe^{3+} sont les plus stables, parmi celles étudiées. Ceci peut être lié au *mécanisme de Wilkie* (effet de piégeage des radicaux), et probablement à la formation de charbon. Ainsi, les masses résiduelles résultantes de la dégradation de ces nanocomposites serait plus grande que pour les autres.

La réduction des ions Fe^{3+} en ions Fe^{2+} , qui s'initie autour de 350°C , se produit dans un environnement où la dépolymérisation aléatoire du PMMA a déjà débutée, et sous cette forme, les ions Fe^{3+} préservent les effets de barrière de diffusion et ensuite piègent les radicaux, et par conséquent permettent la diminution du taux de dépolymérisation.

L'environnement chimique des ions Al^{3+} n'a été vérifié que de façon indirecte, c'est-à-dire au travers de l'étude de l'environnement chimique des ions Zn^{2+} . Un autre axe de recherche pouvant faire suite à ce travail, concerne l'étude de l'évolution de l'environnement chimique des ions Al^{3+} , en regardant directement le seuil de ce cation.

Nous pouvons ainsi en conclure que les phases inorganiques explorées dans ces recherches stabilisent le PMMA au travers d'une combinaison de mécanismes inertes et réactifs. Afin qu'une phase inorganique soit un bon stabilisateur, il est nécessaire que celle-ci conserve les propriétés de barrière de diffusion, stimule la formation de charbon, et enfin qu'elle promeuve la stabilisation ou la réhibition des radicaux formés au cours de la décomposition.

Considérant les perspectives futures, des recherches plus approfondies devront être réalisées, tentant de séparer les effets de barrière de diffusion et le piégeage des radicaux. Dans ce cas, des nanostructures lamellaires à base d'ions Fe^{3+} et Al^{3+} , avec la même superficie au rapport de volume, pourront être, par exemple employées pour l'obtention de nanocomposites. Il serait possible, de cette manière, de déterminer avec une meilleure précision la contribution de chacun de ces effets.

Les recherches postérieures devront chercher à atteindre une meilleure compréhension de la manière dont les phases inorganiques stimulent la stabilisation thermique du PMMA. La combinaison des techniques analytiques semble une approche prometteuse. Dans la présente étude, nous nous sommes consacrés à l'analyse de la phase inorganique, tandis que la plupart des travaux trouvés dans la littérature est dédiés à la phase organique. Les prochaines investigations devront avoir une approche simultanée du comportement de la phase organique et inorganique. Ceci pourrait être réalisé en couplant les techniques, comme EXAFS,

RAMAN, WAXS et la spectrométrie de masse, toutes dédiées au contrôle in situ des réactions chimiques au cours de la dégradation thermique des nanocomposites.

Enfin, une question annexe de ce travail mérite également d'être étudiée : la raison de la formation des nanoparticules de Cu métallique dans la phase HDL primitive, en l'absence de matière organique. La détermination de la paire redox, qui conduit à la formation de Cu métallique, est encore en discussion. De quelque manière, ce résultat prouve que les phases HDL peuvent être vues en tant que précurseurs à l'obtention de nanoparticules métalliques. De plus, les phases HDL permettent le contrôle de la croissance de ces particules, ceci pouvant être intéressant dans divers domaines de la chimie, comme la catalyse, par exemple. Par dessus tout, les phases HDL peuvent être utiles, en tant qu'outils dans les études fondamentales sur les atomes individuels qui s'agrègent en *clusters* ou *bulks*.

Conclusões

O uso de nanopartículas lamelares buscando a estabilização térmica de polímeros têm sido crescente desde os trabalhos publicados por Kojima *et al.*⁴. Sabe-se que o fator forma das argilas (estrutura de lamela) contribui de forma significativa à melhora das propriedades térmicas dos polímeros, graças aos efeitos de barreira que retardam a evolução de gases, notadamente fontes de propagação de chamas geradas durante a combustão.

Recentemente foi proposto por Wilkie *et al.*⁵² que a composição química das partículas inorgânicas podem apresentar um importante papel na estabilização da fase polimérica. A influência da composição da fase inorgânica apresentaria caráter mais ‘químico’, notadamente seqüestrando radicais formados durante a despolimerização. Esse fenômeno resultaria no retardo da decomposição.

Esse trabalho busca mostrou a importância relativa desses dois efeitos (*físicos* associados ao papel de barreira de difusão; e *químicos* relacionados ao seqüestro de radicais por parte de certos elementos presentes na argila) com a estabilidade térmica da matriz polimérica a base de PMMA.

Sendo assim, o grau de complexidade dos materiais foi gradualmente aumentado, no intuito de melhor compreender o papel das argilas na estabilidade térmica dos nanocompósitos. Os nanocompósitos preparados foram:

- i) Nanocompósitos PMMA-co-PTMSM com argilas Cloiste 15A e Cloisite Na. Para os quais os efeitos de barreira são *a priori* mais preponderantes.
- ii) Nanocompósitos PMMA montmorilonita com diferentes proporções de íons Fe^{3+} . Para as quais outro efeito que o de barreira de difusão foi proposto Wilkie *et al.*, segundo os autores os íons Fe^{3+} poderiam atuar como armadilha de radicais.

A fim de confirmar os resultados obtidos nos estudos das argilas naturais, foram também estudados:

- iii) Nanocompósitos PMMA-HDL a base de cátions Cu^{2+} e Fe^{3+} , que são igualmente sujeitos a receber elétrons dos radicais formados durante a degradação térmica da fase polimérica.

O estudo dos nanocompósitos PMMA-co-PTMSM-Cloisite 15A e PMMA-co-PTMSM-Cloisite Na mostrou que uma das alternativas para se intercalar cadeias do tipo

PMMA em argilas sódicas, ou não organofilizadas, consiste no enxerto de grupos polares na cadeia polimérica. Observou-se ainda que, nesses nanocompósitos a seção transversal da cadeia polimérica foi o que definiu a distância basal, independentemente da espécie catiônica confinada entre as lamelas de argila. As análises térmicas mostraram que a barreira de difusão é um dos mais importantes mecanismos na estabilização térmica do polímero. Os estudos em atmosfera de ar e N_2 mostraram dois tipos de barreira difusão, uma que previne a entrada do oxigênio, e outra que impede a liberação dos gases formados durante a decomposição.

As argilas Cloisite conferiram maior resistência ao polímero quando a decomposição se dá em atmosfera de ar. As fotografias coletadas *in situ* durante a decomposição indicaram que isso pode ser consequência da formação de carvão. As argilas estimularam a formação de espécies carbonáceas durante a degradação do polímero, essas espécies reforçariam os efeitos de barreira além de dificultar a transmissão do calor na matriz polimérica. Concluiu-se também que as espécies carbonáceas só se formam quando a argila e oxigênio são combinados.

Os estudos dos nanocompósitos obtidos com PMMA e as argilas montmorilonita Wyoming, Arziona e Nontronita, que contém diferentes proporções de íons Fe^{3+} , mostraram que as argilas podem atuar como partículas inertes e reativas. Uma vez que em atmosfera de N_2 , as argilas aumentam ligeiramente a estabilidade térmica do PMMA, sem alterar o número de etapa de composição. Já, em atmosfera de ar, a estabilização térmica perpassa pelo surgimento e supressão de etapas, indicando assim que as argilas induzem a formação de diferentes produtos de decomposição, podendo dessa forma serem classificadas como reativas.

O monitoramento do ambiente químico dos íons Fe^{3+} *in situ* mostrou que quando as argilas estão dispersas no PMMA, os íons Fe^{3+} são reduzidos a Fe^{2+} . Sendo que isso não ocorre na fase argila primitiva. A redução de $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, durante a degradação do nanocompósito consiste numa evidência que confirma o mecanismo de estabilização devido ao efeito de seqüestro de radicais por parte dos íons Fe^{3+} . Desse modo, o mecanismo proposto pelo Professor Charles Wilkie deixa de ser uma hipótese para se tornar um mecanismo comprovado.

Os nanocompósitos PMMA-montmorilonitas mostraram ainda que a expressão dos mecanismos de estabilização dependem da quantidade de argila empregada. Em baixas cargas de argila, como 0,3-1 % em massa, a estabilidade térmica foi proporcional ao conteúdo de íons Fe^{3+} , independentemente da argila empregada. Por outro lado, quando se empregam

cargas mais elevadas, e.g., 6 % em massa, essa relação não é observada. Sendo assim, pode-se inferir que os mecanismos de *radical trapping* e barreira de difusão coexistem, entretanto os mecanismos de barreira são mais expressivos em elevadas cargas de argila, enquanto que os mecanismos de *radical trapping* são mais facilmente distinguíveis em baixas cargas de argila.

Os estudos dos nanocompósitos PMMA hidróxidos duplos lamelares mostrou que a composição química da fase HDL é um importante parâmetro a se considerar quando se busca controlar a temperatura de degradação da fase polimérica. Assim como é importante conhecer as transformações de fase em função da temperatura que se seguem no HDL. Uma vez que a temperatura de degradação do PMMA depende de ambas as composição química da fase HDL, e das mudanças de fase do HDL. Verificou-se que conforme a quantidade de íons Cu^{2+} na fase HDL aumenta, menor é a estabilidade térmica do PMMA. Ao passo que, tal estabilidade se reforça de em consonância com a razão de íons Fe^{3+} .

Além das temperaturas de decomposição, a entalpia de reação da primeira e terceira etapas de degradação térmica do PMMA, em N_2 , dependem da composição química. O calor requerido para que a degradação ocorra diminuí seguindo o aumento da razão de Cu^{2+} , e se eleva conforme a quantidade de Fe^{3+} . Essa foi a primeira evidência de que a fase HDL reage com a matriz polimérica, e que os efeitos de estabilização térmica não são apenas físicos. Sendo assim, as lamelas de HDL contendo Cu^{2+} e Fe^{3+} podem ser classificadas como partículas reativas

Os nanocompósitos apresentaram estrutura do tipo intercalada. Nesses nanocompósitos, a distância basal foi definida pela conformação do tensoativo entre as lamelas. Uma vez que apenas uma ligeira variação na distância basal foi causada após a intercalação do PMMA.

O acompanhamento da evolução da ordem local dos íons Zn^{2+} , Cu^{2+} e Fe^{3+} , em função da temperatura, revelou uma série de transformações químicas das fases lamelares. As principais transformações químicas dos cátions Zn^{2+} , Cu^{2+} e Fe^{3+} presentes na fase HDL primitivas e dispersas no PMMA são descritas a seguir.

Inicialmente, as fases HDL perdem as moléculas de água fracamente adsorvidas e confinadas no espaço interlamelar. Esse processo leva uma sutil mudança na forma da borda de absorção dos cátions que reduz sua amplitude. Esse fenômeno foi verificado em todas as fases HDL estudadas. Quando a desidroxilação das lamelas se inicia verificou-se que o tamanho de cristalito na direção c se reduz. Ao mesmo tempo, a tensão devido à defeitos

estruturais no cristalito aumenta. Isso significa que durante a decomposição da fase HDL o pacote de lamelas que forma o cristalito se dobra.

Os íons Zn^{2+} , que são comuns a todos os HDL estudados nesse trabalho, inicialmente se encontram no ambiente químico hexacoordenado tipo HDL, passam por um processo de desidratação. Resultando numa estrutura intermediária, cuja primeira esfera de coordenação é formada por átomos de oxigênio dispostos em geometria tetraédrica. Conforme o aquecimento prossegue, esse intermediário se converte nos óxidos ZnO e $ZnAl_2O_4$. A proporção dos óxidos ao final do aquecimento mostrou dependente de dois fatores: i) a razão Zn^{2+}/Al^{3+} e ii) se a fase HDL era ‘pura’ ou estava dispersa no PMMA. Da mesma forma, as temperaturas nas quais espécies, intermediárias ou óxidos, foram detectadas, dependeram tanto da composição química da lamela, bem como se a fase HDL estava dispersa, ou não, no PMMA. Indicando mais uma vez, que as lamelas reagem com o polímero em decomposição.

Enquanto os íons Cu^{2+} nos HDL $Zn_{2,00-x}Cu_xAl$, que na temperatura ambiente apresentaram geometria octaédrica com distorção tetragonal, são desidratados convertendo-se em CuO . O CuO passa então por duas reduções formando Cu_2O e Cu metálico. O crescimento da fase metálica foi acompanhado, verificando-se que tal fase trata-se de nanopartículas de Cu metálico. Essas são instáveis em ar, sendo reoxidadas a Cu_2O após o abaixamento da temperatura. Quando a fase HDL esta dispersa no PMMA, a temperatura de formação das espécies diminui. Além disso, o tamanho das nanopartículas metálicas é maior.

O acompanhamento da evolução da ordem a média distância revelou que as fases HDL contendo íons Cu^{2+} perdem a estrutura de lamela em temperaturas menores do que as demais fases. O estudo da ordem local dos íons Cu^{2+} sugere que a redução $Cu^{2+} \rightarrow Cu^{1+}$ que se inicia por volta de $250^\circ C$ é a responsável pela aceleração da degradação das lamelas. Mesmo a temperatura ambiente a inclusão de íons Cu^{2+} na estrutura HDL resulta em lamelas menos estáveis, devido à distorção tetragonal. Sendo assim, a destruição da estrutura lamelar resulta na redução dos efeitos de barreira de difusão, e conseqüentemente, em nanocompósitos menos estáveis.

As duas etapas de redução dos íons Cu produzem efeitos antagônicos. A primeira etapa de redução, $Cu^{2+} \rightarrow Cu^{1+}$ leva a destruição das lamelas e possivelmente a criação de segmentos instáveis na cadeia polimérica. Já a segunda etapa $Cu^{1+} \rightarrow Cu$ pode seqüestrar elétrons dos radicais em decomposição, estabilizando o PMMA.

Os íons Fe^{3+} nas fases $Zn_{2,00}Al_{1-y}Fe_y$ partem da fase HDL, ou óxido em geometria octaédrica, e são convertidos em Fe^{2+} , em função do tratamento térmico. Isso só ocorre quando a fase HDL esta dispersa no PMMA. Os refinamentos estruturais sugerem que a

espécie reduzida trata-se de Fe^{2+} em ambiente químico tetraédrico. Os nanocompósitos contendo fases $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{1-y}\text{Fe}_y$, foram as termicamente mais estáveis dentre as estudadas. Isso pode estar relacionado ao *mecanismo de Wilkie* (efeito de seqüestro de radicais), e provavelmente à formação de carvão. Uma vez que, a massa dos resíduos resultantes da degradação desses nanocompósitos foram maiores do que as dos demais.

Tais íons Fe^{3+} só mudam sua geometria a partir da redução $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, que se inicia por volta de 350°C . Isso quer dizer que tal transformação não reduz os efeitos de barreira de difusão das lamelas. Além disso, a redução $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ dá-se num ambiente onde a despolimerização randômica do PMMA já se iniciou. Dessa forma, os íons Fe^{3+} preservam os efeitos de barreira e seqüestram os radicais já formados resultando na diminuição da taxa de despolimerização.

O ambiente químico dos íons Al^{3+} não foi estudado de forma de direta, e sim através das bordas dos demais elementos, principalmente do Zn^{2+} . Estudos futuros poderão acompanhar *in situ* também a evolução da borda de absorção do Al^{3+} , de forma a complementar os resultados obtidos por EXAFS nesse estudo.

Pode-se, então, concluir que as fases inorgânicas exploradas nesse estudo estabilizam o PMMA através de uma combinação de mecanismos, inertes e reativos. Para que uma fase inorgânica seja um bom estabilizante é preciso que, esta mantenha as propriedades de barreira de difusão, estimule a formação de carvão, e promova a estabilização ou extinção dos radicais formados durante a decomposição.

Considerando as perspectivas futuras, mais estudos deverão ser realizados buscando deconvolucionar as contribuições dos efeitos de barreira de difusão e seqüestro de radicais. Nesse caso, nanoestruturas lamelares a base Fe^{3+} e Al^{3+} , com mesma razão superfície/volume, por exemplo, poderiam ser empregadas na obtenção de nanocompósitos. Desta maneira, seria possível determinar com maior precisão a participação desses dois efeitos.

Estudos posteriores deverão ser realizados buscando a melhor compreensão de como as fases inorgânicas promovem a estabilização térmica do PMMA. Uma abordagem que parece promissora consiste na combinação das técnicas analíticas. O transcorrer do presente estudo, foi dedicado a analisar a fase inorgânica, ao passo que na literatura a maior parte dos trabalhos concentra-se na fase orgânica. Os próximos estudos deverão acompanhar simultaneamente o comportamento da fase orgânica e inorgânica. Isso poderá ser realizada através do acoplamento de técnicas como EXAFS, RAMAN, WAXS e espectrometria de

massas, todas dedicadas ao monitoramento *in situ* das reações químicas durante a degradação térmica dos nanocompósitos.

Enfim, uma questão anexa a este trabalho que merece igualmente ser estudada de forma mais detalhada consiste na formação de nanopartículas de Cu a partir das fases HDL primitivas na ausência de matéria orgânica. A determinação do par redox, que levou nessas circunstâncias ainda esta em discussão. De qualquer maneira, esse resultado mostra que as fases HDL podem ser usadas como precursores na obtenção de nanopartículas metálicas. Mais do que isso, as fases HDL permitem o controle de crescimento dessas partículas, o que pode ser interessante em alguns campos da química, como a catálise, por exemplo. Igualmente, as fases HDL podem ser empregadas como ferramentas em estudos fundamentais de como átomos individuais se agregam para resultar em *clusters* e *bulks*.

Referências

- 1 KILIARIS, P.; PAPASPYRIDES, C. D. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: an overview of flame retardancy. **Prog. Polym. Sci.**, v. 35, n.7, p. 902-958, July 2010.
- 2 HUSSAIN, F. et al. Review article: polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview. **J. Compos. Mater.**, v. 40, n. 17, p. 1511-1575, Sept. 2006.
- 3 CASERI, W. Nanocomposites of polymer and inorganic particles. In: KICKELBICK, G. (Ed.). **Hybrid materials**. Weinheim: Wiley-VHC, 2007. Cap. 2, p. 49-83.
- 4 KOJIMA, Y. et al. Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. **J. Mater. Res.**, v. 8, n. 5, p. 1185-1189, May 1993.
- 5 THOMAS, S.; ZAIKOV, G. E. **Polymer nanocomposite research advances**. New York: Nova Science Publishers, 2008.
- 6 SHIN, K. et al. Crystalline structures, melting, and crystallization of linear polyethylene in cylindrical nanopores. **Macromolecules**, v. 40, n. 18, p. 6617-6623, Sept. 2007.
- 7 WU, H. et al. Crystallization and orientation of syndiotactic polystyrene in nanorods. **Macromolecules**, v. 40, n. 12, p. 4244-4249, June 2007.
- 8 TSIPURSKY, I. S.; DRITS, V. A. The distribution of octahedral cations in the 2:1 layers of dioctahedral smectites studied by oblique-texture electron diffraction. **Clays Clay Miner.**, v. 19, p. 19, Feb. 1984.
- 9 CHRISTIANSEN, B. C. et al. Composition and structure of an iron-bearing, layered double hydroxide (LDH) - Green rust sodium sulphate. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 74, n. 18, p. 5424-5425, Sept. 2010.
- 10 BRAVO-SUAREZ, J. J.; PAEZ-MOZO, E. A.; OYAMA, S. T. Review of the synthesis of layered double hydroxides: a thermodynamic approach. **Quim. Nova**, v. 27, n. 4, p. 601-614, jul./ago. 2004.
- 11 SHI, L. et al. Structure, flame retarding and smoke suppressing properties of Zn-Mg-Al-CO₃ layered double hydroxides. **Chin. Sci. Bull.**, v. 50, n. 11, p. 1101-1104, June 2005.
- 12 HOFMEISTER, W.; VON PLATEN, H. Crystal chemistry and atomic order in brucite-related double-layer structures. **Crystallogr. Rev.**, v. 3, n. 1, p. 26, 1992.
- 13 FORANO, C. et al. Layered double hydroxydes. In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. (Ed.). **Handbook of clay science**. Amsterdam: Elsevier, 2006. Cap 13.1, p.1021-1064.

14 RADHA, S.; PRASANNA, S. V.; KAMATH, P. V. Polytype selection by intercalated anions: design and synthesis of the 3R(2) polytype of the layered double hydroxide of Zn and Al. **Cryst. Growth Des.**, v. 11, n. 6, p. 2287-2293, Apr. 2011.

15 LEROUX, F.; TAVIOT-GUÉHO, C. Fine tuning between organic and inorganic host structure: new trends in layered double hydroxide hybrid assemblies. **J. Mater. Chem.**, v. 15, n.1, p. 14, 2005.

16 KASHIWAGI, T. et al. Effects of weak linkages on the thermal and oxidative-degradation of poly(methyl methacrylates). **Macromolecules**, v. 19, n. 8, p. 2160-2168, Aug. 1986.

17 KASHIWAGI, T.; INABI, A.; HAMINS, A. Behavior of primary radicals during thermal degradation of poly(methyl methacrylate). **Polym. Degrad. Stab.**, v. 26, n. 2, p. 161-184, 1989.

18 MANRING, L. E. Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) vinyl-terminated polymer. **Macromolecules**, v. 22, n. 6, p. 2673-2677, June 1989.

19 MANRING, L. E.; SOGAH, D. Y.; COHEN, G. M. Thermal-degradation of poly(methyl methacrylate) polymer with head-to-head linkages. **Macromolecules**, v. 22, n. 12, p. 4652-4654, Dec. 1989.

20 SAHOO, P. K.; SAMAL, R. Fire retardancy and biodegradability of poly(methyl methacrylate)/montmorillonite nanocomposite. **Polym. Degrad. Stab.**, v. 92, n. 9, p. 1700-1707, Sept. 2007.

21 BLUMSTEIN, A. Polymerization of adsorbed monolayers. II. Thermal degradation of inserted polymer. **J. Polym. Sci. Part A: General Papers**, v. 3, n. 7, p. 2665-2672, July 1965.

22 BLUMSTEIN, A. Polymerization of adsorbed monolayers. I. Preparation of clay-polymer complex. **J. Polym. Sci. Part A: General Papers**, v. 3, n. 7, p. 2653-2664, July 1965.

23 WANG, L. J. et al. A comparison of the fire retardancy of poly(methyl methacrylate) using montmorillonite, layered double hydroxide and kaolinite. **Polym. Degrad. Stab.**, v. 95, n. 4, p. 572-578, Apr. 2010.

24 MENEGHETTI, P.; QUTUBUDDIN, S. Synthesis, thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites. **Thermochim. Acta**, v. 442, n. 1-2, p. 74-77, Mar. 2006.

25 MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Effect of organo-modified layered silicates on the properties of poly(methyl methacrylate) nanocomposites. **J. Thermoplast. Compos. Mater.**, v. 23, n. 5, p. 623-645, Sept. 2010.

26 NIKOLAIDIS, A. K.; ACHILIAS, D. S.; KARAYANNIDIS, G. P. Synthesis and characterization of PMMA/Organomodified montmorillonite nanocomposites prepared by in situ bulk polymerization. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 50, n. 2, p. 571-579, Jan. 2011.

27 ORAL, A. et al. Poly(methyl methacrylate)/clay nanocomposites by photoinitiated free radical polymerization using intercalated monomer. **Polymer**, v. 50, n. 16, p. 3905-3910, July 2009.

- 28 AKAT, H. et al. Synthesis and characterization of polymer/clay nanocomposites by intercalated chain transfer agent. **Eur. Polym. J.**, v. 44, n. 7, p. 1949-1954, July 2008.
- 29 KONG, Q. H. et al. Synthesis and properties of poly(methyl methacrylate)/clay nanocomposites using natural montmorillonite and synthetic Fe-montmorillonite by emulsion polymerization. **Polym. Compos.**, v. 27, n. 1, p. 49-54, Feb. 2006.
- 30 LI, B. G. et al. Preparation of poly (methyl methacrylate)/LDH nanocomposite by exfoliation-adsorption process. **Colloid. Polym. Sci.**, v. 281, n. 10, p. 998-1001, Oct. 2003.
- 31 WANG, G. A.; WANG, C. C.; CHEN, C. Y. Preparation and characterization of layered double hydroxides - PMMA nanocomposites by solution polymerization. **J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.**, v. 15, n. 2, p. 239-251, June 2005.
- 32 COSTACHE, M. C. et al. The thermal degradation of poly(methyl methacrylate) nanocomposites with montmorillonite, layered double hydroxides and carbon nanotubes. **Polym. Adv. Technol.**, v. 17, n. 4, p. 272-280, Jan. 2006.
- 33 HOLLINGBERY, L. A.; HULL, T. R. The fire retardant behaviour of huntite and hydromagnesite - a review. **Polym. Degrad. Stab.**, v. 95, n. 12, p. 2213-2225, Dec. 2010.
- 34 CHEN, W.; FENG, L.; QU, B. J. *In situ* synthesis of poly(methyl methacrylate)/MgAl layered double hydroxide nanocomposite with high transparency and enhanced thermal properties. **Solid State Commun.**, v. 130, n. 3-4, p. 259-263, Apr. 2004.
- 35 NYAMBO, C. et al. Does organic modification of layered double hydroxides improve the fire performance of PMMA? **Polym. Degrad. Stab.**, v. 94, n. 8, p. 1298-1306, Aug. 2009.
- 36 MANZI-NSHUTI, C. et al. The effects of intralayer metal composition of layered double hydroxides on glass transition, dispersion, thermal and fire properties of their PMMA nanocomposites. **Thermochim. Acta**, v. 495, n. 1-2, p. 63-71, Jan. 2009.
- 37 MANZI-NSHUTI, C. et al. A. The role of the trivalent metal in an LDH: synthesis, characterization and fire properties of thermally stable PMMA/LDH systems. **Polym. Degrad. Stab.**, v. 94, n. 4, p. 705-711, Apr. 2009.
- 38 MANZI-NSHUTI, C. et al. Polymer nanocomposites using zinc aluminum and magnesium aluminum oleate layered double hydroxides: effects of LDH divalent metals on dispersion, thermal, mechanical and fire performance in various polymers. **Polymer**, v. 50, n. 15, p. 3564-3574, June 2009.
- 39 WANG, L. J. et al. Variation of anions in layered double hydroxides: effects on dispersion and fire properties. **Polym. Degrad. Stab.**, v. 94, n. 5, p. 770-781, May 2009.
- 40 BOCLAIR, J. W.; BRATERMAN, P. S. Layered double hydroxide stability. I. Relative stabilities of layered double hydroxides and their simple counterparts. **Chem. Mater.**, v. 11, n. 2, p. 298-302, Feb. 1999.

- 41 BRIOIS, V. et al. SAMBA: the 4–40 keV X-ray absorption spectroscopy beamline at SOLEIL. In: COLLOQUE SUR LES SOURCES COHERENTES ET INCOHERENTES UV, VUV ET X; APPLICATIONS ET DEVELOPPEMENTS RECENTS, 10.; 2010, Ile de Porquerolles. **Annuaire...** Les Ulis: EDP Sciences, 2011. p. 41-47.
- 42 RAVEL, B.; NEWVILLE, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. **J. of Synchrotron Radiat.**, v. 12, p. 537-541, July 2005.
- 43 LESZCZYNSKI, A. et al. Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties. Part I. Factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement. **Thermochim. Acta**, v. 453, n. 2, p. 75-96, Feb. 2007.
- 44 NAMOUCHI, F. et al. Investigation on electrical properties of thermally aged PMMA by combined use of FTIR and impedance spectroscopies. **J. Alloys Compd.**, v. 469, n. 1-2, p. 197-202, Feb. 2009.
- 45 LEE, M. H. et al. Effect of clay on the morphology and properties of PMMA/poly (styrene-co-acrylonitrile)/clay nanocomposites prepared by melt mixing. **Polymer**, v. 47, n. 12, p. 4359-4369, May 2006.
- 46 HORROCKS, A. R. Developments in flame retardants for heat and fire resistant textiles - the role of char formation and intumescence. **Polym. Degrad. Stab.**, v. 54, n. 2-3, p. 143-154, Nov./Dec. 1996.
- 47 GRAND, A. F.; WILKIE, C. A. **Fire retardancy of polymeric materials**. New York: Taylor and Francis, 2010.
- 48 YOON, K. B. et al. Modification of montmorillonite with oligomeric amine derivatives for polymer nanocomposite preparation. **Appl. Clay Sci.**, v. 38, n. 1-2, p. 1-8, Dec. 2007.
- 49 ZHENG, X. X. et al. Flammability of styrenic polymer clay nanocomposites based on a methyl methacrylate oligomerically-modified clay. **Polym. Degrad. Stab.**, v. 91, n. 2, p. 289-297, Feb. 2006.
- 50 VAN OLPHENA, H.; FRIPIAT, J. J. **Data handbook for clay minerals and other non-metallic minerals**. Oxford: Pergamon Press, 1979.
- 51 KRUSIC, P. J. et al. Radical reactions of C₆₀. **Science**, v. 254, n. 5035, p. 1183-1185, Nov. 1991.
- 52 ZHU, J. et al. Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability. **Chem. Mater.**, v. 13, n. 12, p. 4649-4654, Dec. 2001.
- 53 CHEN, K.; SUSNER, M. A.; VYAZOVKIN, S. Effect of the brush structure on the degradation mechanism of polystyrene-clay nanocomposites. **Macromol. Rapid Commun.**, v. 26, n. 9, p. 690-695, May 2005.

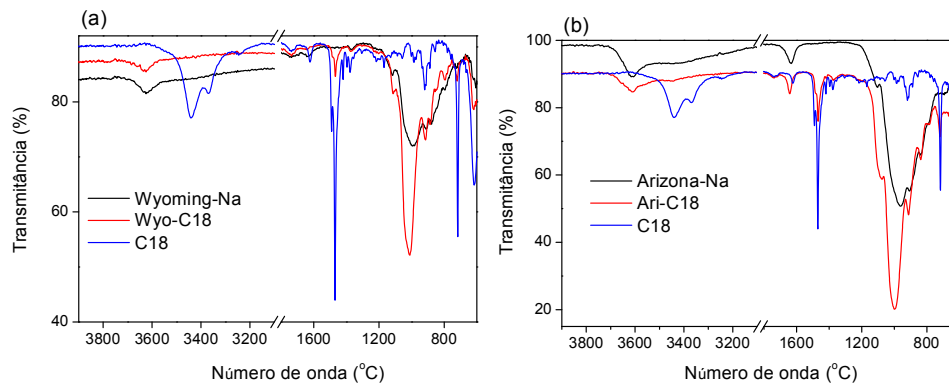
- 54 KASHIWAGI, T. et al. Thermal degradation and flammability properties of poly(propylene)/carbon nanotube composites. **Macromol. Rapid Commun.**, v. 23, n. 13, p. 761-765, Sept. 2002.
- 55 KONG, Q.; LV, R.; ZHANG, S. Flame retardant and the degradation mechanism of high impact polystyrene/Fe-montmorillonite nanocomposites. **J. Polym. Res.**, v. 15, n. 6, p. 453-458, Dec. 2008.
- 56 SI, M. et al. Self-extinguishing polymer/organoclay nanocomposites. **Polym. Degrad. Stab.**, v. 92, n. 1, p. 86-93, Jan. 2007.
- 57 NAWANI, P. et al. Polymer nanocomposites based on transition metal ion modified organoclays. **Polymer**, v. 48, n. 3, p. 827-840, Jan. 2007.
- 58 HUANG, W-L.; BASSET, W. A.; NC, T-C. W. Dehydration and hydration of montmorillonite at elevated temperatures and pressures monitored using synchrotron radiation. **Am. Mineral.**, n. 79, p. 683-691, July 1994.
- 59 ARAÚJO, S. S. et al. Nanocompósitos PP/Betonita empregando uma bentonita de Wyoming tratada com três diferentes tipos de sais quaternários de amônio. **Rev. Matéria**, v. 9, n. 4, p. 10, 2004.
- 60 ZIDELKHEIR, B.; ABDELGOAD, M. Effect of surfactant agent upon the structure of montmorillonite X-ray diffraction and thermal analysis. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 94, n. 1, p. 181-187, Oct. 2008.
- 61 BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. Modified clays and clay minerals. In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. (Ed.). **Handbook of clay science**. Amsterdam: Elsevier, 2006. Cap 7, p. 263-288.
- 62 VANTELON, D. et al. Iron distribution in the octahedral sheet of dioctahedral smectites. An FeK-edge X-ray absorption spectroscopy study. **Phys. Chem. Miner.**, v. 30, n. 1, p. 44-53, Feb. 2003.
- 63 MANCEAU, A. et al. Oxidation-reduction mechanism of iron in dioctahedral smectites: I. Crystal chemistry of oxidized reference nontronites. **Am. Mineral.**, v. 85, p. 133-152, Jan. 2000.
- 64 GRENALL, A. Montmorillonite cracking catalyst X-ray diffraction. **Indus. Eng. Chem.**, v. 40, n. 11, p. 2148-2151, Nov. 1948.
- 65 WASSERMAN, S. R.; SODERHOLM, L.; STAUB, U. Effect of surface modification on the interlayer chemistry of iron in a smectite clay. **Chem. Mater.**, v. 10, n. 2, p. 559-566, Feb. 1998.
- 66 EARLEY, J. W.; MILNE, I. H.; McVEAGH, W. J. Thermal dehydration and X-ray studies on montmorillonite. **Am. Mineral.**, v. 38, p. 770-783, Sept. 1953.

- 67 HENDERSON, C. M. B.; CHARNOCK, J. M.; PLANT, D. A. Cation occupancies in Mg, Co, Ni, Zn, Al ferrite spinels: a multi-element EXAFS study. **J. Phys.: Condens. Matter.**, v. 19, n. 7, Feb. 2007. Disponível em: <<http://iopscience.ce.org/0953-8984/19/7/076214>>. Acesso em: 27 jan. 2012.
- 68 SIMONI, J. A.; CHAGAS, A. P.; MAR-APR. Diagramas de ellingham e de van't hoff: algumas considerações. **Quim. Nova**, v. 30, n. 2, p. 3, mar./abr. 2007.
- 69 CONSTANTINO, V. R. L.; PINNAVAIA, T. J. Basic properties of $Mg_{1-x}^{(2+)}Al_x^{(3+)}$ layered double hydroxides intercalated by carbonate, hydroxide chloride and sulfate anions. **Inorg. Chem.**, v. 34, n. 4, p. 883-892, Feb. 1995.
- 70 PORTA, P.; MORPURGO, S. Cu/Zn/Co/Al/Cr containing hydrotalcite, type anionic clays. **Appl. Clay Sci.**, v. 10, n. 1-2, p. 31-44, Aug. 1995.
- 71 ZHAO, H. T.; NAGY, K. L. Dodecyl sulfate-hydrotalcite nanocomposites for trapping chlorinated organic pollutants in water. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 274, n. 2, p. 613-624, June 2004.
- 72 KOCHNEVA, L. S. et al. Effect of zinc-chloride on thermal decomposition of polymethacrylate and polyacrylic esters. **Eur. Polym. J.**, v. 15, n. 6, p. 575-580, Feb. 1979.
- 73 McNEILL, I. C.; McGUINNESS, R. C. The effect of zinc bromide on the thermal degradation of poly(methyl methacrylate). 2. reaction products, structural changes and degradation mechanism. **Polym. Degrad. Stab.**, v. 9, n. 4, p. 209-224, 1984.
- 74 CHANDRASIRI, J. A.; ROBERTS, D. E.; WILKIE, C. A. The effect of some transition metal chlorides on the thermal degradation of poly(methyl methacrylate) - a study using TGA-FTIR spectrometry. **Polym. Degrad. Stab.**, v. 45, n. 1, p. 97-101, Mar. 1994.
- 75 YANG, F.; BOGDANOVA, I.; NELSON, G. L. Impact of the chemical composition of nanofillers on the flammability of polymer nanocomposites. **Polym. Adv. Technol.**, v. 19, n. 6, p. 602-608, June 2008.
- 76 KANDARE, E. et al. Thermal stability and degradation kinetics of poly(methyl methacrylate)/layered copper hydroxy methacrylate composites. **Polym. Adv. Technol.**, v. 17, n. 4, p. 312-319, Apr. 2006.
- 77 KOSYANCHUK, L. F. et al. Polyurethanes crosslinked by metals and their complexes with crown ether. **J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.**, v. 36, n. 9, p. 1379-1386, July 1998.
- 78 CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Layered double hydroxides: structure, synthesis, properties and applications. **Quim. Nova**, v. 21, n. 3, p. 300-311, maio/jun. 1998.
- 79 ROUSSEL, H. et al. Cationic order and structure of Zn-Cr-Cl and Cu-Cr-Cl layered double hydroxides: a XRD and EXAFS study. **J. Phys. Chem. B**, v. 104, n. 25, p. 5915-5923, June 2000.

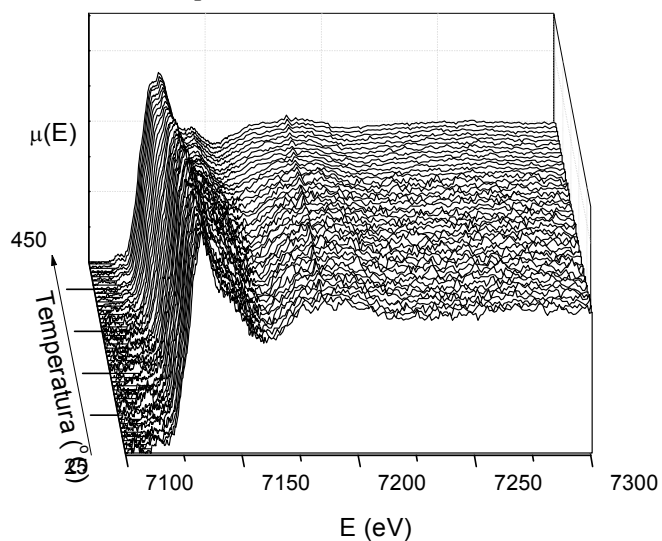
- 80 MOUJAHID, E. M.; BESSE, J. P.; LEROUX, F. Poly(styrene sulfonate) layered double hydroxide nanocomposites. Stability and subsequent structural transformation with changes in temperature. **J. Mater. Chem.**, v. 13, n. 2, p. 258-264, Jan. 2003.
- 81 LIU, J. P. et al. Layered double hydroxide nano- and microstructures grown directly on metal substrates and their calcined products for application as Li-ion battery electrodes. **Adv. Funct. Mater.**, v. 18, n. 9, p. 1448-1458, May 2008.
- 82 TOKUMOTO, M. S. et al. Structural electrical and optical properties of undoped and indium doped ZnO thin films prepared by the pyrosol process at different temperatures. **Thin Solid Films**, v. 416, n. 1-2, p. 284-293, Sept. 2002.
- 83 GOLDSTEIN, E. A.; MITCHELL, R. E. Chemical kinetics of copper oxide reduction with carbon monoxide. **Proc. Comb. Inst.**, v. 33, p. 2803-2810, 2011.
- 84 WANG, X. Q. et al. Time-resolved studies for the mechanism of reduction of copper oxides with carbon monoxide: complex behavior of lattice oxygen and the formation of suboxides. **J. Phys. Chem. B**, v. 108, n. 36, p. 13667-13673, Sept. 2004.
- 85 BASILE, F. et al. Synthesis and thermal evolution of hydrotalcite-type compounds containing noble metals. **Appl. Clay Sci.**, v. 16, n. 3-4, p. 185-200, Mar. 2000.
- 86 IVANOVA, O. S.; ZAMBORINI, F. P. Size-dependent electrochemical oxidation of silver nanoparticles. **J. Amer. Chem. Soc.**, v. 132, n. 1, p. 70-72, Jan. 2010.
- 87 NG, K. H.; LIU, H.; PENNER, R. M. Subnanometer silver clusters exhibiting unexpected electrochemical metastability on graphite. **Langmuir**, v. 16, n. 8, p. 4016-4023, Apr. 2000.
- 88 VULCELIC, M.; JONES, W.; MOGGRIDGE, G. D. Cation ordering in synthetic LDH. **Clays Clay Miner.**, v. 45, n. 6, p. 803-813, Dec. 1997.
- 89 MEYN, M.; BENEKE, K.; LAGALY, G. Anion exchange reactions of hydroxy double salts. **Inorg. Chem.**, v. 32, n. 7, p. 1209-1215, Mar. 1993.
- 90 GHOSE, S. The crystal structure of hydrozincite, $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$. **Acta Cryst.**, v. 17, p. 6, Aug. 1964.
- 91 TOKUMOTO, M. S. et al. Catalysis and temperature dependence on the formation of ZnO nanoparticles and of zinc acetate derivatives prepared by the sol-gel route. **J. Phys. Chem. B**, v. 107, n. 2, p. 568-574, Jan. 2003.
- 92 ABRAHAMS, S. C.; BERNSTEIN, J. L. Remeasurement of the structure of hexagonal ZnO. **Acta Cryst. B**, v. 25, p. 3, 1969.
- 93 LENAIZ, D. et al. Structural changes and valence states in the $MgCr_2O_4$ - $FeCr_2O_4$ solid solution series. **Phys. Chem. Miner.**, v. 31, n. 9, p. 633-642, Dec. 2004.

Apêndice

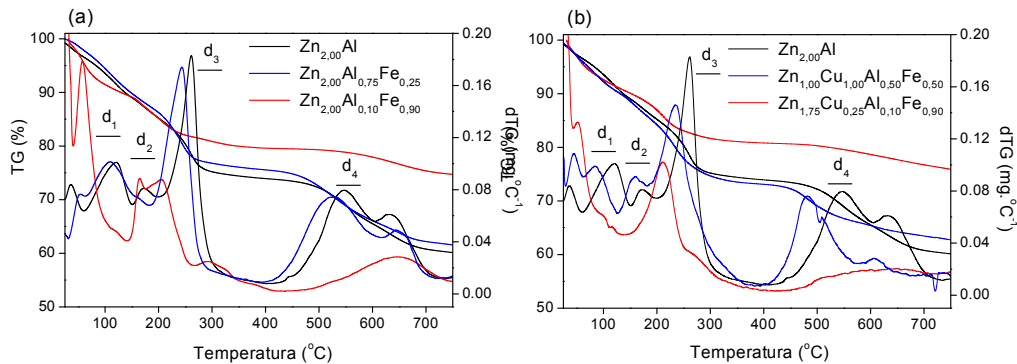
A.IV.1 - Espectros FTIR das argilas Wyoming e Arizona primitivas, e após a troca do Na^+ pelo C18.



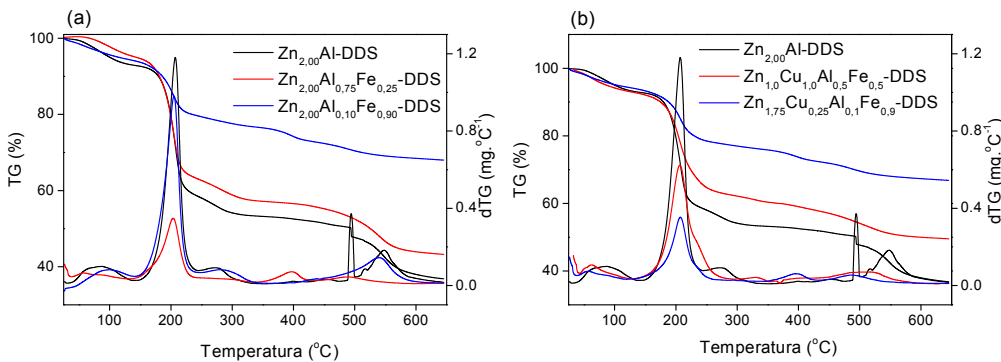
A.IV.2 - Evolução da borda K de absorção de raios X Fe registrada *in situ*, durante a decomposição termo-oxidativa do nanocompósito NCP-Ari 6% , cada espectro é resultado da média de 120 espectros registrados com resolução temporal de 500 ms.



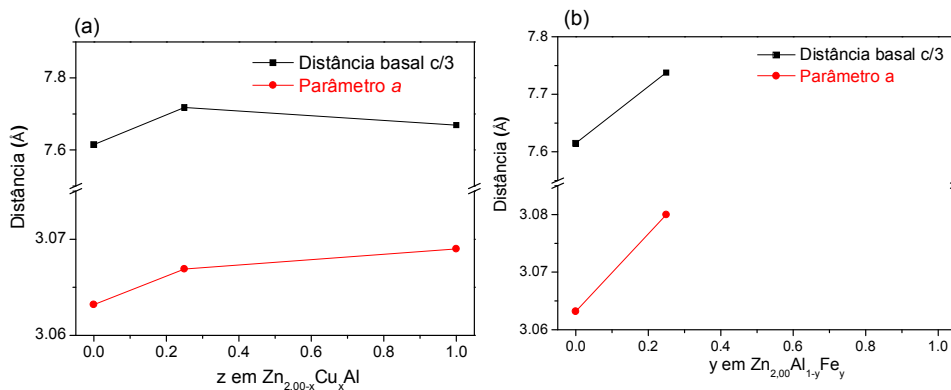
A.V.1 - Curvas termogravimétricas das fases HDL sob atmosfera de ar e taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Em (a) fases $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{1-y}\text{Fe}_y$ e em (b) fases $\text{Zn}_{2,00-x}\text{Cu}_x\text{Al}_{1-y}\text{Fe}_y$.

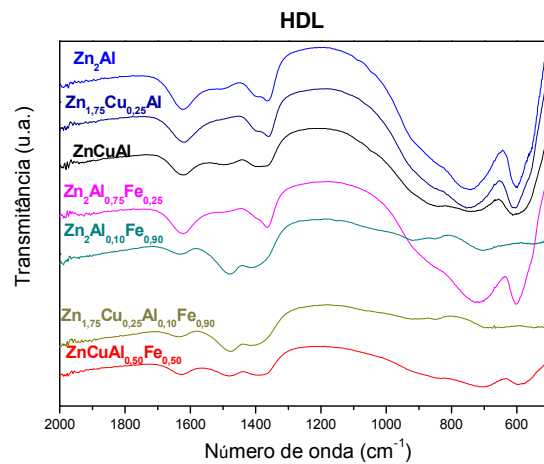
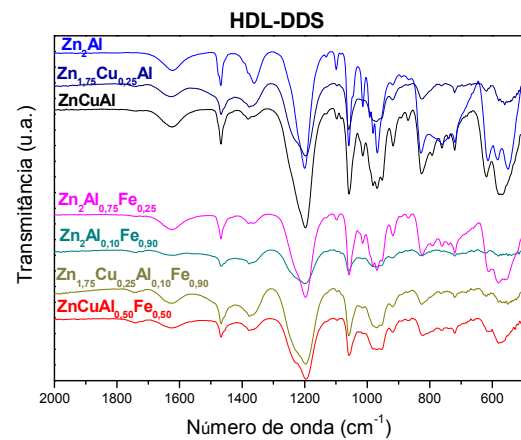


A.V.2 - Curvas termogravimétricas das fases HDL-DDS sob atmosfera de N_2 e taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Em (a) fases $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{1-y}\text{Fe}_y$ -DDS e em (b) fases $\text{Zn}_{2,00-x}\text{Cu}_x\text{Al}_{1-y}\text{Fe}_y$ -DDS.

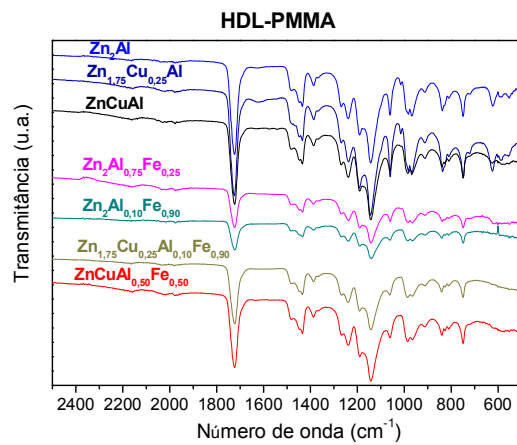


A.V.3 - Parâmetros de rede a e $c/3$ das fases HDL. Em fases $\text{Zn}_{2,00-x}\text{Cu}_x\text{Al}$ e $\text{Zn}_{2,00}\text{Al}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$

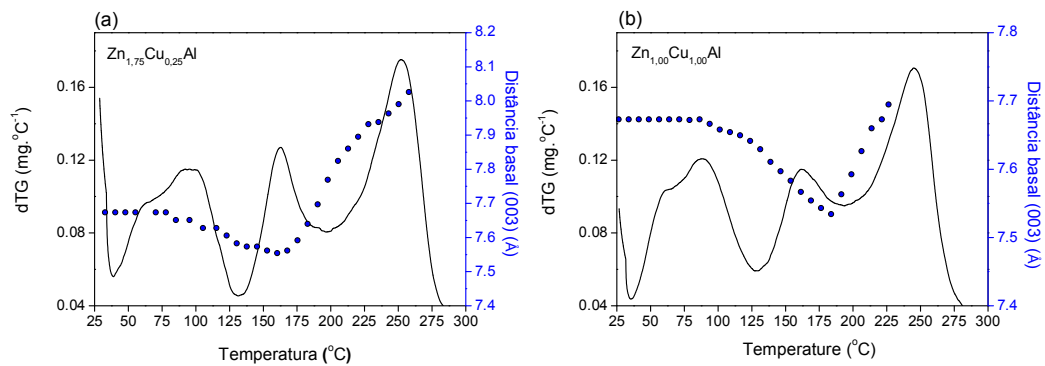


A.V.4 - Espectros FTIR das fases HDL primitivas, ou seja, contendo íons Cl⁻.**A.V.5 - Espectros FTIR das fases HDL após a troca do ânion Cl⁻ pelo DDS..**

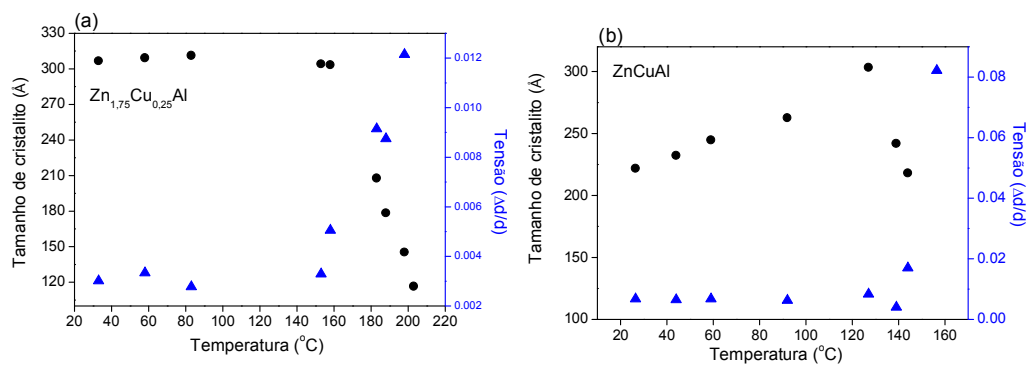
A.V.6 - Espetros FTIR dos nanocompósitos PMMA-HDL



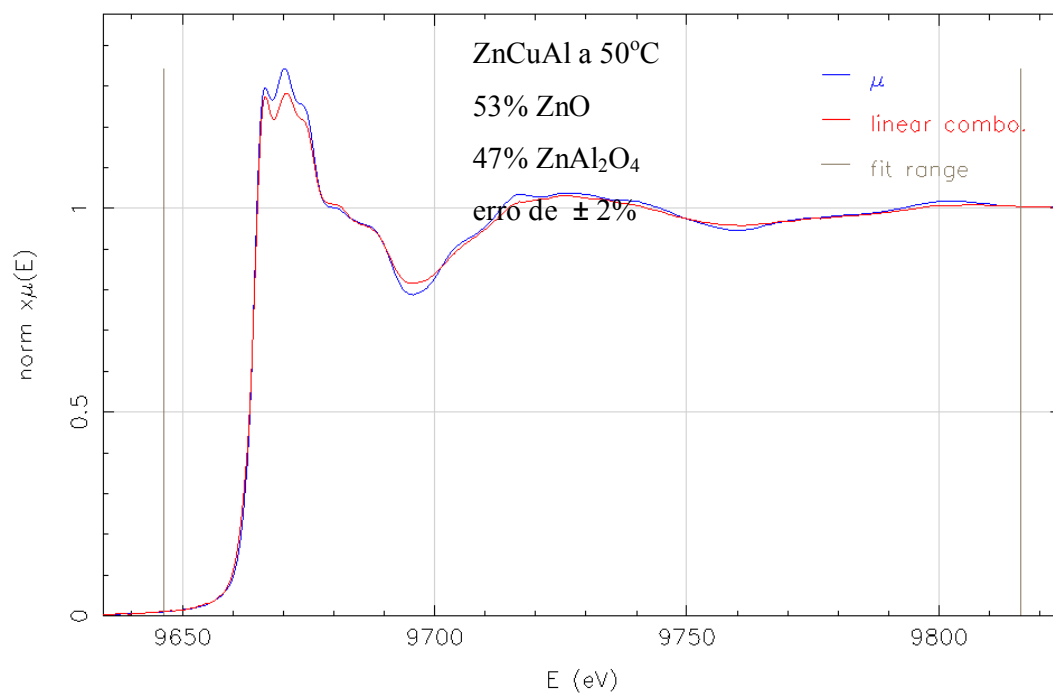
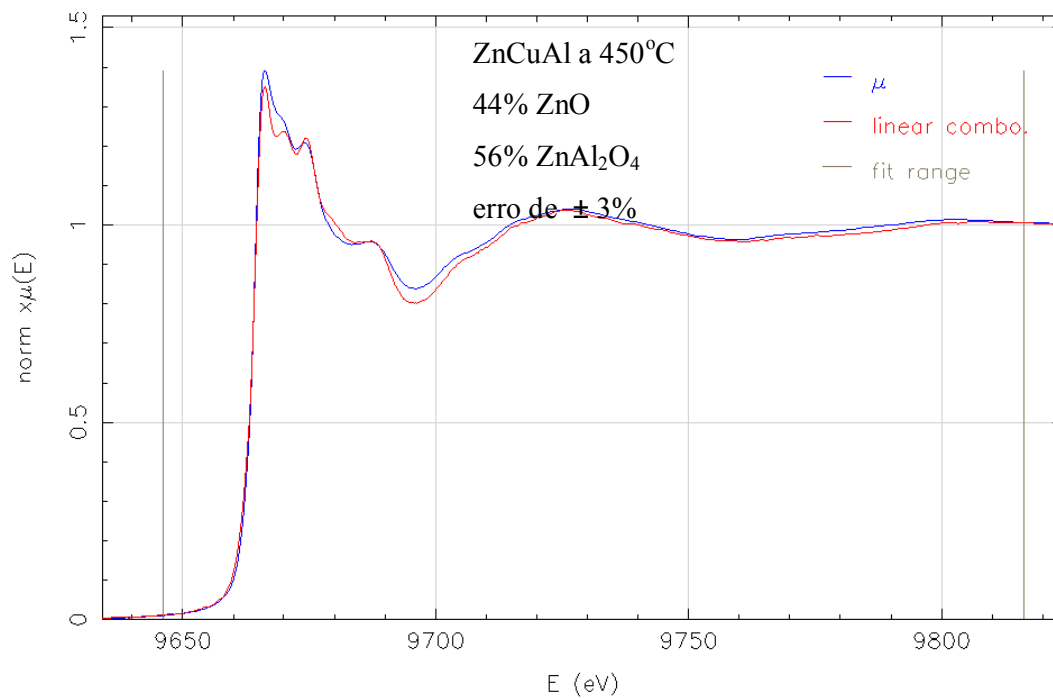
A.V.7 - Variação da distância basal $d_{(003)}$ juntamente com a curva dTG do respectivo HDL. Em (a) fase $\text{Zn}_{1,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Al}$ e em (b) fase ZnCuAl . Medidas sob atmosfera ar e a taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.



A.V.8 - Evolução do tamanho de cristalito na direção c e deformação desses cristalitos em função da temperatura. Em (a) fase $Zn_{1,75}Cu_{0,25}Al$ e em (b) fase $ZnCuAl$. Medidas sob atmosfera ar e a taxa de aquecimento de $10^{\circ}C.min^{-1}$.

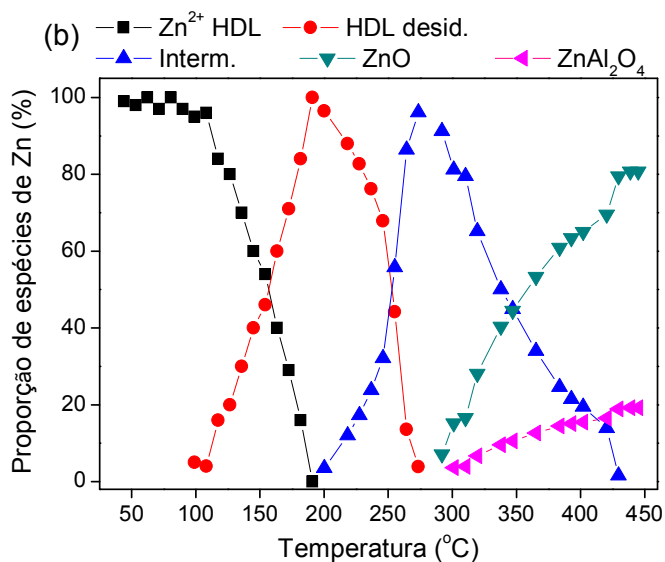
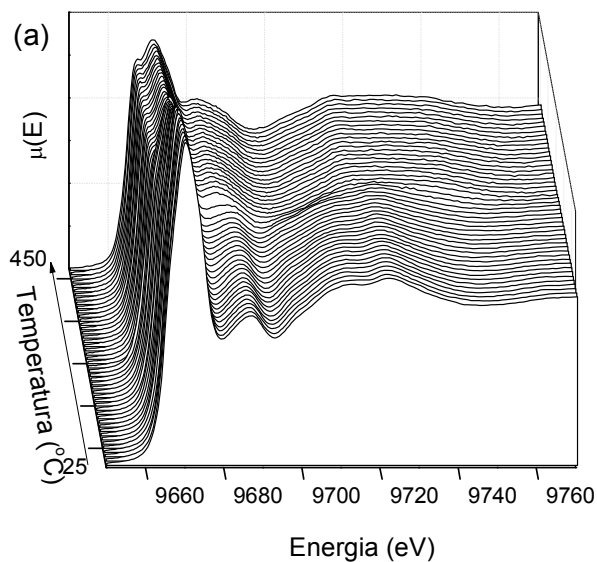


A.V.9 - Combinações lineares do espectro obtido na borda K do Zn dos resíduos de decomposição da fase HDL ZnCuAl. Em (a) na temperatura de 450°C e em (b) a 50°C após o resfriamento.

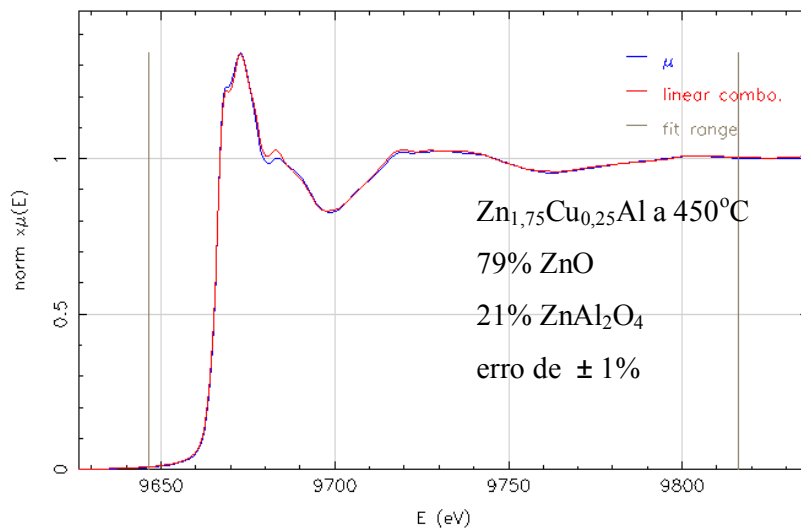


A.V.10 - Em (a) evolução da borda de absorção K do Zn em função da temperatura na fase HDL $\text{Zn}_{1,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Al}$. Em (b) proporção de espécies contendo Zn formadas durante a decomposição térmica da fase HDL $\text{Zn}_{1,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Al}$. Medidas sob atmosfera ar e a taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$.

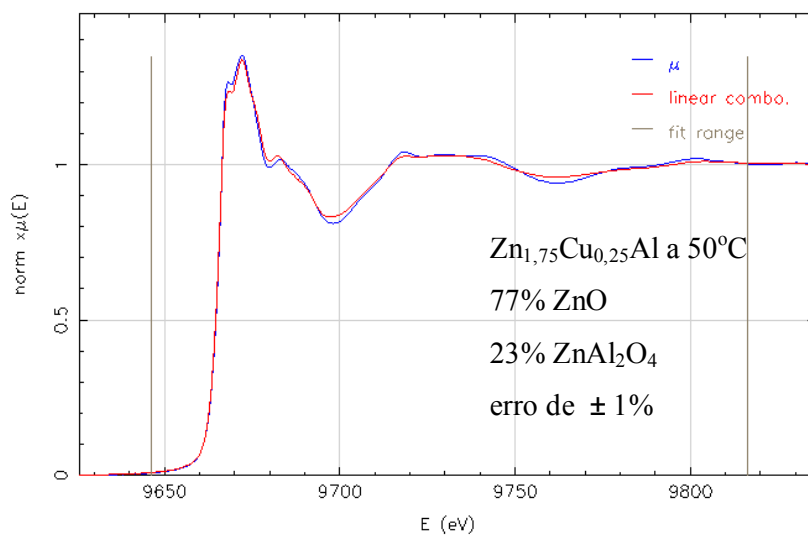
HDL8 borda do Zn



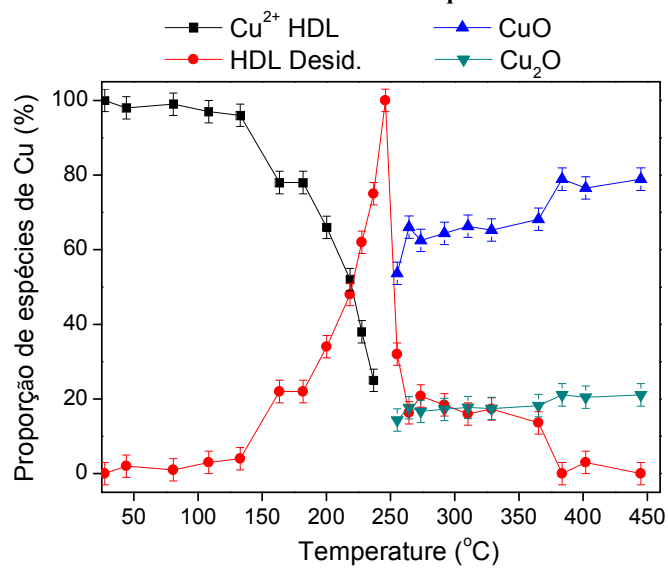
A.V.11 - Combinação linear do espectro obtido na borda K do Zn do resíduo de decomposição da fase HDL $Zn_{1,75}Cu_{0,25}Al$. Em (a) na temperatura de 450°C.



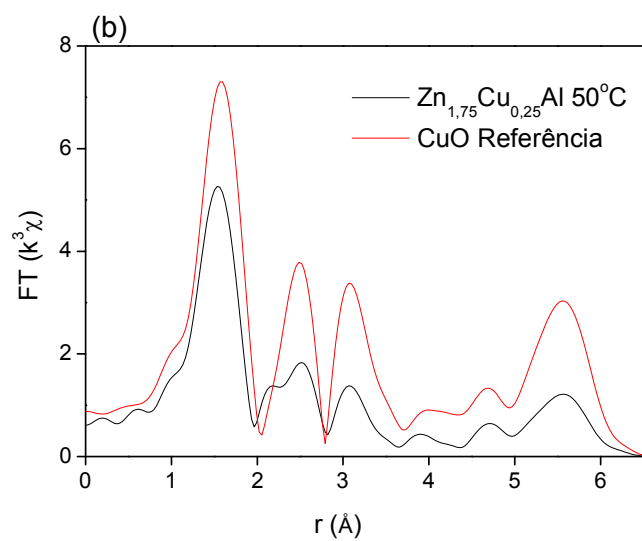
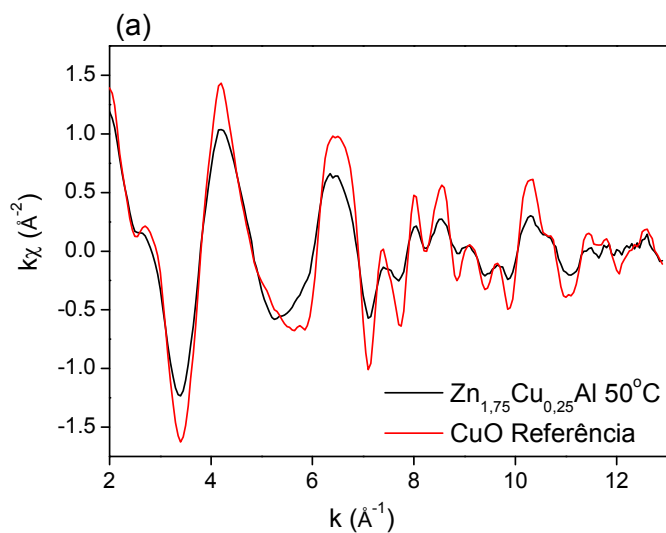
A.V.12 - Combinação linear do espectro obtido na borda K do Zn do resíduo de decomposição da fase HDL $Zn_{1,75}Cu_{0,25}Al$ a 50°C após o resfriamento.



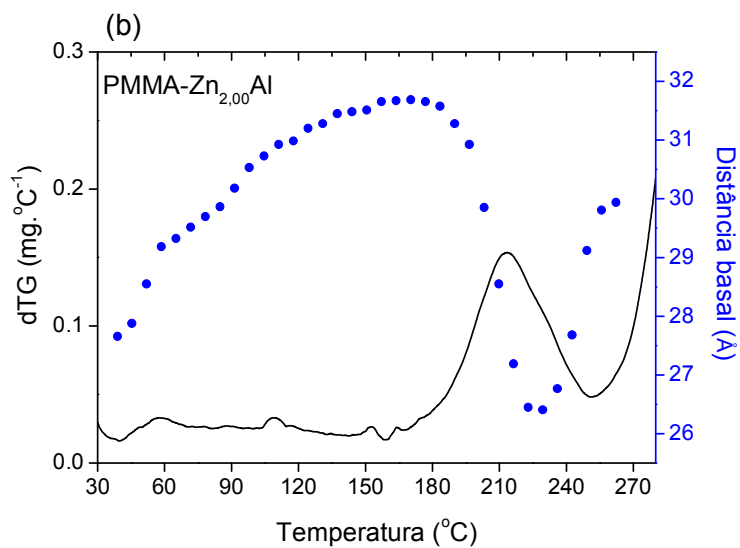
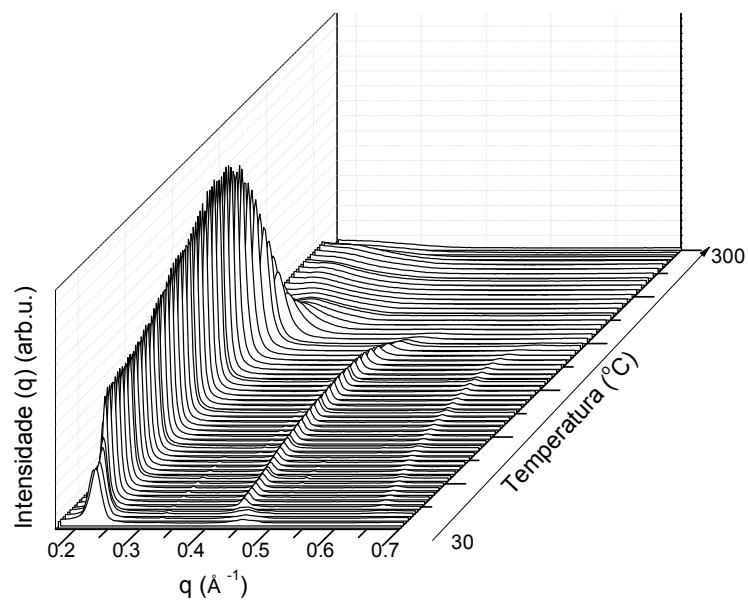
A.V.13 - Proporção de espécies contendo Cu formadas durante a decomposição térmica da fase HDL $Zn_{1,75}Cu_{0,25}Al$. Medidas sob atmosfera ar e a taxa de aquecimento de $10^{\circ}C.min^{-1}$.



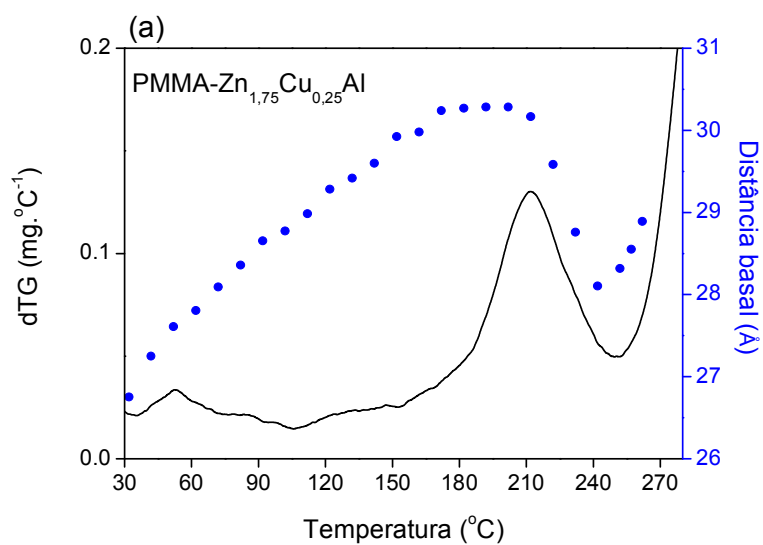
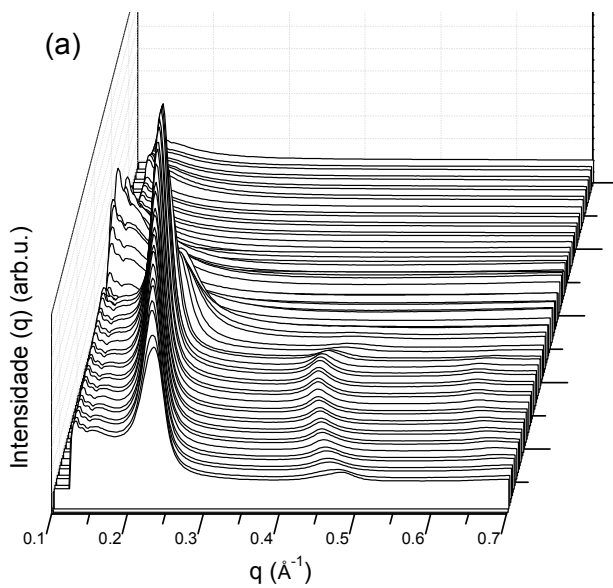
A.V.14 - (a) Espectros de absorção de raios X do Cu do resíduo obtido após a degradação e resfriamento da fase $\text{Zn}_{1,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Al}$, e CuO de referência. (b) Respectivas transformadas de Fourier.



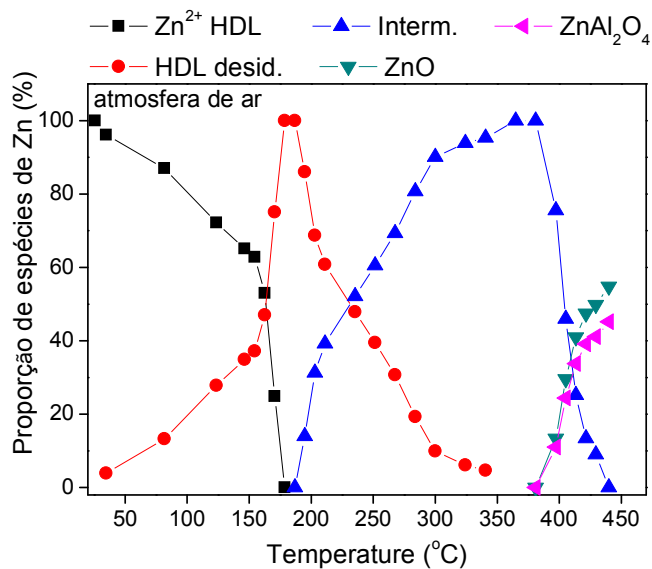
A.V.15 - (a) Evolução das curvas de SAXS e função da temperatura, e (b) variação da distância basal e dTG do nanocompósito PMMA-Zn_{2,00}Al. Medidas sob atmosfera ar e a taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹.



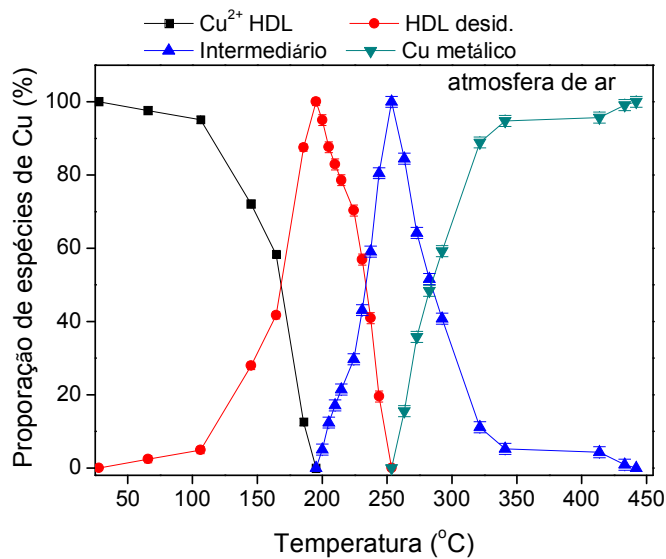
A.V.16 - Variação da distância basal e dTG, em (a) nanocompósito PMMA-Zn_{1,75}Cu_{0,25}Al e em (b) PMMA-ZnCuAl. Medidas sob atmosfera ar e a taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹.



A.V.17 - Proporção das espécies contendo Zn formadas durante a degradação do nanocompósito NCP- $Zn_{1,75}Cu_{0,25}Al$. Medidas sob atmosfera ar e a taxa de aquecimento de $5^{\circ}C.min^{-1}$.



A.V.18 - Proporção das espécies contendo Cu formadas durante a degradação do nanocompósito PMMA- $Zn_{1,75}Cu_{0,25}Al$. Medidas sob atmosfera ar e a taxa de aquecimento de $10^{\circ}C.min^{-1}$.



A.V.19 - Combinação linear do resíduo de decomposição do nanocompósito NCP-ZnCuAl em He na temperatura de 50°C.

