

# UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

## JOSEANE DE ANDRADE SANTANA

## UTILIZAÇÃO DO PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO APLICADO AO ESTUDO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS NANOCOMPÓSITOS PMMA-co-PMPTS/ MMT H<sup>+</sup>

## FULL FACTORIAL DESIGN APPLIED TO THE STUDY OF THERMAL PROPERTIES OF PMMA-co-PMPTS / MMT H + NANOCOMPOSITES





# UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

## JOSEANE DE ANDRADE SANTANA

## UTILIZAÇÃO DO PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO APLICADO AO ESTUDO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS NANOCOMPÓSITOS PMMA-co-PMPTS/ MMT H<sup>+</sup>

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Sergipe, para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Victor Hugo Vitorino Sarmento Coorientadora: Profa. Dra. Maria Clara Pinto Cruz

## FULL FACTORIAL DESIGN APPLIED TO THE STUDY OF THERMAL PROPERTIES OF PMMA-co-PMPTS / MMT H + NANOCOMPOSITES

Master dissertation presented to the Graduate Programm in Chemistry of the Federal University of Sergipe to obtain MSc. in Chemistry.



#### FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL

#### UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

S232u	Santana, Joseane de Andrade Utilização do planejamento fatorial completo aplicado ao estudo das propriedades térmicas dos nanocompósitos PMMA-co-PMPTS/ MMT H <sup>+</sup> / Joseane de Andrade Santana ; orientador Victor Hugo Vitorino Sarmento. – São Cristóvão, 2015. 76 f. : il.
	Dissertação (mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2015.
	<ol> <li>Nanocompósitos (Materiais).</li> <li>Polimetilmetacrilato.</li> <li>Materiais – Propriedades térmicas.</li> <li>Planejamento experimental.</li> <li>Sarmento, Victor Hugo Vitorino, orient.</li> <li>Título.</li> </ol>
	CDU 542.066



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE Programa de Pós-graduação em Química - PPGQ



#### FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Joseane de Andrade Santana apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 26/08/2015.

Prof. Dr. Victor Hugo Vitorino Sarmento

Departamento de Química Campus Itabaiana-UFS

Prof. Dr. Antonio Reinaldo Cestari Departamento de Química-UFS

Prof. Dr. Ricardo Alexandre Galdino da Silva Universidade Federal de São Paulo-UNIFESP

SÃO CRISTÓVÃO - SE

Agosto, 2015

#### RESUMO

Desde os primeiros estudos relatados pelo grupo de pesquisa da Toyota na década de 90, nanocompósitos polímero/argila tem atraído grande interesse devido às suas propriedades e aplicações. A adição de pequenas quantidades de argila na matriz polimérica promove um potencial aumento nas propriedades físicas, químicas e térmicas, tais como retardância de chama, aumento da estabilidade térmica e revestimentos anticorrosivos. A morfologia desses nanocompósitos depende fortemente das condições de síntese, tais como o teor de argila, o método de síntese, o tipo de polímero, entre diversos outros. Desta forma, a utilização de um planejamento experimental multivariável para avaliar o efeito das variáveis experimentais sobre as propriedades dos nanocompósitos é de grande relevância. No presente estudo, nanocompósitos obtidos a partir da co-polimerização do poli(metacrilato de metila), PMMA e do poli metacrilóxi propril trimetoxisilano, PMTPS formando o PMMA-co-PMPTS com adição de argila montmorilonita protonada (MMT H<sup>+</sup>) foram preparados via polimerização in situ utilizando-se peróxido de benzoíla (BPO) como iniciador térmico. Sistemas de planejamento fatorial (quatro fatores em dois níveis) foram utilizados para estudar a influência das variáveis experimentais (MMA, MPTS, MMT H<sup>+</sup> e BPO) sobre as propriedades térmicas de nanocompósitos (PMMA-co-PMPTS) / MMT H<sup>+</sup> obtidos por termogravimetria. A estrutura e morfologia foram estudadas por difração de raios X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e microscopia eletrônica de transmissão. O estudo das propriedades térmicas por meio do planejamento fatorial mostrou que a amostra preparada pela combinação de 150 mmol de MMA, 23 mmol MPTS, 0,186 mmol BPO e 0,150 g MMT H + (experimento 7, AM7) apresentou o maior valor de Temperatura de despolimerização ( $T_d$ ) (381 °C). O valor do coeficiente de determinação R<sup>2</sup> obtido pelo modelo estatístico indicou que o modelo matemático de primeira ordem explicou 96,11 % da variabilidade da  $T_d$ , e a correlação dos valores preditos versus observados foi considerada fortíssima, o qual apresentou um valor de 0,9818. Com o estudo estrutural e morfológico dos nanocompósitos foi possível identificar a parcial compatilização entre o PMMA e a MMT H+.

**Palavras-chave**: nanocompósitos; PMMA; PMPTS; MMT H <sup>+</sup>; planejamentos experimentais.

#### ABSTRACT

Since the first report from the Toyota research group, polymer/clay nanocomposites have attracted great interest and lots of attempts to prepare these nanocomposites. The addition of small contents of clay into polymer matrix exhibits potential increase in the physical and chemical properties such as flame retardance, barrier, flame and solvent resistances, thermal properties and advanced corrosion coatings. The study of polymer/clay nanocomposites are of fundamental importance due to a better understanding of the structural properties which optimizes its applications. The morphology of these nanocomposites depends on strongly of the synthesis conditions such as clay content and the synthetic method. Therefore, the use of the multivariable systems (factorial design of experiments) to evaluate the effect of experimental variables on the properties of the nanocomposites is of great relevance. In the present study, nanocomposites obtained from copolymerization of poly(methyl methacrylate), PMMA and poly(methacryloxy propryltrimethoxysilane), PMPTS forming PMMAco-PMPTS and adding protonate montmorillonite (MMT H+) clay were prepared via in situ polymerization using benzoyl peroxide (BPO) as thermal initiator. Factorial design systems (four factors at two levels) were used to study the influence on effects of experimental variables (MMA, MPTS, MMT H+ and BPO) on the thermal properties of (PMMA-co-PMPTS)/MMT H+ nanocomposites using thermogravimetry. The structure and morphology were studied by X-ray diffraction, fourier transform infrared and transmission electronic microscopy. The study of thermal properties through the factorial design showed that the sample prepared by combining 150 mmol of MMA, 23 mmol MPTS, 0.186 mmol BPO and 0.150 g MMT H + (experiment 7, AM7) showed the highest depolymerization temperature ( $T_d$ ) (381 ° C). The value of the determination coefficient ( $R^2$ ) obtained by the statistical model indicated that the mathematical model of the first order explained 96.11% of the variability of  $T_d$  and the correlation of predicted versus observed values was considered very strong, which presented a value of 0.9818. Along with the structural and morphological study it was possible to identify the partial compatibility between PMMA and MMT H+.

Keywords: Nanocomposites; PMMA; PMPTS; MMT H<sup>+</sup>; Experimental design.

## Sumário

1	INT	RODUÇÃO	1
	1.1	Materiais Híbridos	2
	1.2	Compósitos Polímero/argila	3
	1.3	Planejamento Experimental	8
	1.3.	1 Planejamento fatorial completo de dois níveis	9
2	OBJ	ETIVOS	12
	2.1	Objetivo Geral	12
	2.2	Objetivos Específicos	12
3	MA	TERIAIS E MÉTODOS	13
	3.1	Síntese de nanocompósitos PMMA-co-PMPTS/MMT H <sup>+</sup> via polimerização in situ	13
	3.2	Síntese do PMMA e do PMMA-co-PMPTS (Copolímero)	16
	3.3 Ca	racterização	16
	3.3.	1 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho com Transformada de	4.0
	Fou		16
	3.3.		1/
	3.3.	3 Microscopia Eletronica de Transmissão (MET)	1/
	3.3.	4 Analise Termogravimetrica (TG)	18
	3.3.	5 Analise dos dados	18
4	RES		21
	4.1 Est	tudos Estruturais dos nanocompósitos PMMA-co-PMPTS / MMT H*	21
	4.2 Est	tudo das Propriedades Térmicas dos Nanocompósitos Polímero/Argila	24
	4.3 Ap	licação do planejamento fatorial completo de dois níveis	30
	4.4 Est	tudo Morfológico dos Nanocompósito PMMA-co-PMPTS/ MMT H <sup>+</sup>	39
5	CON	iclusao	48
6	PRC	DUÇAO E PERSPECTIVAS DO TRABALHO	49
7	REF	ERENCIAS	50
8	APE	NDICES	57
	Apênd AM2; (	lice 01: Análise termogravimétrica (curvas TG e DTG) dos nanocompósitos A - AM1; C - AM3; D – AM4; E – AM5; e F – AM6	B - 59
	Apênd – AM8	ice 02: Análise termogravimétrica (curvas TG e DTG) dos nanocompósitos G – AM7; ; I – AM9; J - AM10; K - AM11; e L - AM12	H 60
	Apênd N - AN	lice 03: Análise termogravimétrica (curvas TG e DTG) dos nanocompósitos M - AM13 114; O - AM15; P - AM16; Q – AM17 e R – AM18	3; 61
	Apênd	ice 04: Análise termogravimétrica (curva TG e DTG) do nanocompósito S – AM19	62

Dedico este trabalho a minha mãe Givalda, por todos os ensinamentos e por toda a dedicação, os quais foram fundamentais para a formação dos alicerces da minha vida.

"Feliz o homem que acha sabedoria, e o homem que adquire conhecimento."

(Provérbios 3.13)

#### AGRADECIMENTOS

A Deus por sempre me dar forças e estar ao meu lado em todos os momentos.

Agradeço à minha família, minha mãe Givalda, a meu pai Josino (*in memorian*) e meus irmãos pelo apoio, incentivo, torcida, amor, confiança e liberdade; por serem grande parcela do que sou hoje.

A meu namorado Erivanildo pelo apoio, carinho, atenção, e principalmente pela paciência.

Ao Grande Educador e Orientador, Victor Hugo Vitorino Sarmento, pelo incentivo, e os ensinamentos ao longo desses anos. À você, meus sinceros agradecimentos, respeito e admiração ao Grande profissional e a Grande Figura Humana.

A Profa. Maria Clara Pinto Cruz e ao Prof. Rennan Araújo pela colaboração, amizade e convivência durante o tempo de trabalho.

A professora Giovanna Machado e o professor Hudson Wallace pelas contribuições no trabalho.

Aos professores Antônio Reinaldo Cestari e Ricardo Alexandre Galdino pelas contribuições na banca de avaliação.

A todos os colegas do mestrado pelas experiências compartilhadas durante as disciplinas, em especial as companheiras de todas as horas Genilma e Karine.

Aos usuários do Laboratório de Pesquisa de Materiais Híbridos (LPMH) e do Grupo de Pesquisa de Materiais em Itabaiana (GPMAT), em especial, Kelly, Filipe, Renata, Deyvisson, Henrique, Renata, Erilaine e Helena.

Ao CNPq, FAPITEC e FACEPE pelo apoio financeiro.

#### LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA – Análise de Variância (do inglês – Analysis of Variance)

BPO – Peróxido de Benzoíla (do inglês Benzoyl Peroxide)

CTMAB – Brometo de cetiltrimetilamônio (do inglês – Cetyl-Trimethylammonium Bromide)

- d 100 Distância interplanar entre os planos (100)
- DRX Difração de Raios X
- DTG Análise Termogravimétrica Diferencial

FTIR – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MMA - Metacrilato de Metila

PMMA - Poli (Metacrilato de Metila)

MMT – Montmorilonita

MMT H<sup>+</sup> – Montmorilonita Protonada

MPTS - Metacrilato - propil - trimetoxisilano

PMPTS – Polimetacrilóxi propril trimetoxisilano

PMMA-co-PMPTS - Coplímero

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Sulfato de Sódio

T<sub>d</sub> – Temperatura de despolimerização (°C)

- T<sub>g</sub>-Transição Vítrea (°C)
- TG Termogravimetria
- TiO<sub>2</sub> Óxido de Titânio
- AM1 Amostra 1, gerada pela realização do experimento 1

#### 1 INTRODUÇÃO

A dispersão de argilas em escalas nanométricas em matrizes poliméricas pode aumentar suas estabilidades térmicas, além de funcionar como uma barreira física à passagem de produtos voláteis. Esses materiais denominados nanocompósitos possuem diversas aplicações, ainda que a maioria da sua produção seja destinada à aplicação na indústria automotiva e de embalagens. O aumento da estabilidade térmica dos nanocompósitos polímero /argila é um dos pontos-chave para aplicações técnicas bem-sucedidas em escala industrial. No entanto, o comportamento térmico de nanocompósitos tais como polímero/MMT (montmorilonita), é complexo e muitos fatores podem contribuir para aumentar sua resistência térmica.

Neste contexto, existem vários trabalhos na literatura que relatam a utilização da MMT para a produção de nanocompósitos, no entanto não há relatos até nosso conhecimento, de estudos utilizando a espécie ácida ou protonada (MMT H <sup>+</sup>) para este objetivo. Quanto à metodologia de análise, é importante destacar que a maioria dos trabalhos sobre a produção e/ou propriedades de nanocompósitos polímero/argila empregam métodos de estudos univariados. A utilização da metodologia por planejamento fatorial multivariado consiste em uma abordagem mais refinada para estudar este tipo de material, pois permite avaliar o efeito de variáveis experimentais, suas possíveis interações e estima as condições de experimento ideais.

Neste trabalho, nanocompósitos obtidos a partir da co-polimerização do poli(metacrilato de metila), PMMA e do poli(metacrilóxi propril trimetoxisilano), PMTPS formando o PMMA-co-PMPTS com adição de argila montmorilonita protonada (MMT H+) foram preparados via polimerização *in situ* utilizando-se peróxido de benzoíla (BPO) como iniciador térmico. Um planejamento fatorial completo 2<sup>4</sup> com triplicata do ponto central foi utilizado para produzir e estudar a influência das variáveis experimentais (MMA, MPTS, MMT H+ e BPO) sobre as propriedades térmicas de nanocompósitos (PMMA-co-PMPTS) / MMT H<sup>+</sup>.

#### 1.1 Materiais Híbridos

Híbridos orgânico-inorgânicos são materiais de grande interesse em aplicações comerciais devido às suas propriedades mecânicas, ópticas e térmicas, que combinam as estabilidades térmicas e químicas dos materiais cerâmicos, com a processabilidade e a flexibilidade dos compostos e polímeros orgânicos. As propriedades de um material híbrido não são apenas a soma das contribuições individuais de seus constituintes, mas existe um sinergismo que depende também da natureza química dos segmentos orgânicos e inorgânicos, bem como do tamanho e morfologia dos domínios correspondentes [1-2].

Os nanocompósitos (ou híbridos) orgânico-inorgânico são materiais bifásicos, aonde há uma interpenetração das fases em escalas nanométricas. A natureza da interface orgânica-inorgânica é utilizada para definir duas classes de materiais híbridos: Classe I, aonde as duas fases são interligadas por ligações físicas (ligações de hidrogênio, Van der Waals, Forças de London, etc) e Classe II, aonde há formação de ligações de natureza química (covalentes ou iono-covalentes) [3-4].

A produção de novos materiais com funções específicas requer informações detalhadas sobre a relação entre sua estrutura e propriedades. A elaboração de novos materiais com propriedades ajustadas possibilita a utilização em aplicações industriais, tais como revestimentos resistentes à corrosão e abrasão [5].

Existem diversos materiais híbridos em desenvolvimento que merecem destaque por suas inúmeras contribuições devido à suas propriedades, dentre eles, destacam-se os materiais utilizados neste trabalho, os nanocompósitos polímero – argila, que são uma classe de materiais aonde a fase dispersa é o silicato. Esses nanocompósitos começaram a ser estudados na década de sessenta, porém apenas na década de 90 foram desenvolvidos com êxito pela Toyota. Seus pesquisadores desenvolveram uma rota de síntese capaz de preparar materiais nanoestruturados à base de polímeros e argilas organofílicas e perceberam que ao adicionarem pequenas quantidades de argila ao Nylon, melhoravam a capacidade de permeação de gases e aumentavam a resistência mecânica dos nanocompósitos [6].

#### 1.2 Compósitos Polímero/argila

Desde os primeiros relatos do grupo de pesquisa Toyota [6,7], os estudos de nanocompósitos polímero / argila têm atraído muita atenção de grupos de pesquisadores. O estudo mais detalhado destes materiais permite compreender os fatores envolvidos na determinação de suas propriedades estruturais. Estes materiais apresentam características físicas e químicas diferentes das características da matriz do polímero puro, o que torna possível a sua atuação como retardadores de chama [8,9], barreira de difusão de gás [10], revestimentos anticorrosivos [1,11] e materiais com alta resistência a solventes [12], além de um potencial aumento nas propriedades térmicas [13,14,15].

Compreender as propriedades estruturais de nanocompósitos de polímero / argila é de fundamental importância para optimizar suas aplicações. As propriedades de um material híbrido não são apenas a soma das contribuições dos seus componentes individuais, mas também depende de interações entre os segmentos orgânicos e inorgânicos e o tamanho e morfologia de domínio correspondente [16].

Os nanocompósitos pertencem a uma classe de compósitos polímero/argila que podem ser [16]:

Nanocompósito intercalado, quando as cadeias poliméricas intercalam as lamelas das argilas.

Nanocompósito esfoliado, quando a argila esta uniformemente distribuída na matriz polimérica.

Além destes, existem os *Microcompósitos com fases separadas:* quando não há a intercalação das cadeias poliméricas às camadas da argila.

A Figura 1 apresenta um esquema dos três tipos de compósitos.



Figura 1: Estrutura esquemática dos compósitos [16].

A argila Montmorilonita (MMT) pertence ao grupo das esmectitas e tem propriedades muito importantes para a preparação de nanocompósitos, tais como a reatividade das camadas individuais, grande área superficial específica (750 m<sup>2</sup> / g) e alta capacidade de permuta de cátion 80-150 meq / 100 g [17,18]. A MMT é um tipo de aluminossilicato hidratado, composto por duas camadas de sílica tetraédrica e uma camada central de alumina octaédrica, como mostrada na Figura 2. Possui alguns íons Al<sup>3+</sup> da camada octaédrica que podem ser substituídos por Mg<sup>2+</sup> ou Fe<sup>2+</sup>, gerando cargas negativas que podem ser balanceadas pela inclusão de cátions de troca entre as lamelas, geralmente Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, ou H<sup>+</sup>.

A fórmula teórica do grupo da esmectita é Al<sub>4</sub>Si<sub>87</sub>O<sub>20</sub>(OH)<sub>4</sub>.*n*H<sub>2</sub>O (*n*= água interlamelar), mas os argilominerais naturais sempre diferem dessa composição devido às substituições no retículo cristalino e nos cátions trocáveis. O

empilhamento dessas camadas é efetuado por meio de forças de Van der Waals, que leva à formação de lacunas regulares denominadas galerias lamelares [19].



Figura 2: Estrutura idealizada da MMT [16].

Neste trabalho, foi utilizada a argila MMT KSF<sup>®</sup>, obtida a partir da ativação com ácido em condições ambientes. Esta ativação fornece uma simples troca dos cátions Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> e Na<sup>+</sup> por prótons H<sup>+</sup> resultando na extração de pequenas quantidades de Mg, Fe e AI [18].

Várias pesquisas estão sendo realizadas utilizando-se argilas ativadas e purificadas com ácidos para diversas aplicações [20,21]. Esses procedimentos têm a função de obter materiais argilosos com características físico-químicas específicas para proporcionarem aumento da atividade catalítica e adsorvente desses materiais [22]. São inúmeras as aplicações das argilas ativadas em processos industriais de catálise, tais como: polimerização de hidrocarbonetos insaturados [23], produção de biodiesel [24], remoção de espécies coloridas nas

indústrias de óleos vegetais [25], adsorventes de óleos em águas [26], entre outros.

Bieseki *et al* [27] em seu trabalho tratou amostras de argila MMT com ácido clorídrico em diferentes concentrações, e as submeteu a um processo de pilarização (introdução de compostos químicos que funcionam como pilares de dimensões moleculares entre as lamelas da argila, mantendo-as afastadas e dando origem a microporos). O objetivo do trabalho foi avaliar a remoção de espécies da estrutura lamelar (AI, Fe e Mg), além do aumento da área superficial. Percebeu-se com o estudo que o tratamento ácido aumentou a quantidade de poros com o aumento da concentração e que o tratamento ácido combinado com a pilarização permitiu um aumento na área superficial da argila obtida.

Alguns estudos relatam [28,29] que as galerias entre as camadas 2:1 das argilas atuam como micro reatores, cujas paredes são catalisadoras e a estrutura cristalina permite direcionar, inclusive estereoquimicamente, a natureza e a proporção dos produtos da reação química. [30]. São inúmeras as aplicações das argilas nos sistemas, sejam elas naturais, ácidas ou organofílicas [31,32].

Nanocompósitos polímero/argila podem ser preparados por polimerização, desde que haja uma compatibilização entre a argila e o polímero. Alguns métodos de polimerização podem ser utilizados, *in situ*, solução, emulsão, suspensão, sendo que um dos mais utilizados para obter nanocompósitos esfoliado/intercalados é a polimerização *in situ*, utilizado neste trabalho. Neste método ocorre inicialmente o entumescimento da argila a partir do contato direto com o polímero e com isto, se inicia a polimerização. O diferencial é a polimerização das cadeias nas lamelas da argila, esperando-se assim que ocorra a esfoliação. Uma vez que os nanocompósitos são feitos a partir de monômeros, uma nanoestrutura bem dispersa é obtida desde que exista interação. A maioria dos nanocompósitos são desenvolvidos utilizando-se argilas organicamentes modificadas [1].

Dentre os polímeros, um grupo que se destaca é dos metacrilatos, com mais ênfase o poli(metacrilato de metila) (PMMA) por possuir uma vasta aplicação tecnológica devido às suas propriedades poucos comuns [31,32]. O PMMA é um material transparente, cuja taxa de transmissão de luz é de cerca de 92% [33]. Possui também resistividade elétrica superficial maior que a de muitos materiais, semelhança ao vidro [34], resistência à corrosão e a agentes atmosféricos [2,35,36], e fácil processabilidade [37]. Apesar de todas essas características, esses grupos poliméricos não suportam altas temperaturas. Por isso a necessidade de combinar a estabilidade química, térmica e a resistência à abrasão dos materiais cerâmicos com a flexibilidade e propriedades ópticas dos polímeros orgânicos [8,9].

A influência de um sal quaternário de amônio e da MMT na produção de nanocompósitos PMMA/MMT intercalados, via polimerização *in situ*, foi estudada. Observou-se que não era a MMT, mas sim o sal quaternário brometo de cetiltrimetilamônio (CTMAB) que influencia a reação de polimerização, o rendimento da reação e a distribuição de massa molar do PMMA. A estabilidade térmica do PMMA foi melhorada por meio da adição de ambos os componentes MMT e / ou o CTMAB [38].

Diversos fatores podem influenciar o tipo de compósito polímero/argila e consequentemente as suas propriedades, tais como a quantidade de argila, tipo e tamanho da cadeia do sal quartenário utilizado na organofilização da argila, entre outros. Dependendo da morfologia que estes materiais apresentam suas propriedades térmicas, mecânicas, ópticas, de barreira entre outras são modificadas.

Nanocompósitos à base de PMMA/MMT esfoliados foram sintetizados via polimerização *in situ,* preparados com três tipos de argilas modificadas de diferentes capacidades de troca catiônica (CTC). Observou-se que os nanocompósitos CL120 e CL88 contendo argilas com valores de CTC, respectivamente, iguais a 168 e 200 e meq/100 g de MMT exibiram excelentes propriedades térmicas, propriedades de barreira de gás, além de nitidez óptica. A melhoria dessas propriedades se deu com a utilização de 5 % de argila incorporada nas matrizes de PMMA. Essas características são comuns em híbridos que possuem morfologia esfoliada [15].

A literatura relata que nanocompósitos PMMA/argila com morfologias esfoliadas e intercaladas foram preparados via emulsão e polimerização *in situ*. Os resultados de análises de DSC sugeriram que a temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) aumentou em 8°C para os nanocompósitos com morfologias intercaladas, enquanto que para os nanocompósitos com morfologia esfoliada o acréscimo foi de 18 °C, se comparadas com a T<sub>g</sub> (105°C) do PMMA puro. Os materiais produzidos apresentaram melhores propriedades térmicas e mecânicas se comparadas ao polímero puro [39].

Nanocompósitos híbridos PMMA/MMT com aplicações anticorrosivas e antiabrasivas, tendo como base suas propriedades químicas e fisicas únicas foram desenvolvidos [40]. Utilizaram-se diferentes porcentagens de MMT, e observou-se que a quantidade ótima de argila ao ser adicionada a matriz polimérica é de 1% de MMT. Outros trabalhos revelaram por meio de análises calorimétricas que as propriedades retardantes ao fogo dos híbridos PMMA/MMT aumentam proporcionalemte com a adição de MMT na matriz polimérica [8,9,41].

Os estudos realizados ao longo dos anos revelam a contribuição que os híbridos PMMA/MMT tem dado à ciência. No entanto, como relatado nessa revisão, ao utilizar planejamentos univariados, os resultados apontam apenas contribuições individuais dos constituintes (MMT, polímero, tensoativo), aonde não se avalia os efeitos das interações entre os constituintes dos nanocompósitos, visando melhorar as características do produto final. Portanto, a utilização de sistemas multivariáveis (planejamentos experimentais) para avaliar os efeitos e as interações entre as variáveis experimentais sobre as propriedades dos nanocompósitos são de grande relevância [9,15,39].

#### 1.3 Planejamento Experimental

Os planejamentos experimentais podem ser divididos em duas grandes classes:

1) O Planejamento sequencial ou método univariado, é aquele onde todos os fatores são fixos, exceto um, que é variado. Este método é relativamente

simples de ser utilizado e de fácil interpretação dos resultados. No entanto, apresenta algumas desvantagens que devem ser levadas em consideração, tais como o grande número de experimentos a serem realizados e o tempo destinado para sua realização, além da otimização global que poderá nunca ser determinada, bem como não possibilitar o estudo das interações que os fatores podem apresentar para a resposta ótima do experimento [42,43].

2) O Planejamento simultâneo ou método multivariado é aquele onde todos os fatores são variados ao mesmo tempo, reduz-se o número de experimentos, pois é possível aferir a existência das interações dos fatores, além de permitir a localização do experimento ótimo. A interpretação dos dados provenientes do método multivariado é mais complexa que a dos dados do método univariado, entretanto, existem programas computacionais que facilitam a interpretação dos resultados [42,43]. Este planejamento fornece uma interpretação mais completa dos resultados e tendo em vista todas essas vantagens apresentadas, utilizouse nesse trabalho um planejamento fatorial completo de dois níveis com a finalidade de se estudar as propriedades térmicas dos nanocompósitos [42,43].

#### 1.3.1 Planejamento fatorial completo de dois níveis

Uma problemática existente para os experimentadores é determinar a influência de uma ou mais varáveis sobre outra variável de interesse. O planejamento fatorial permite avaliar o conjunto de variáveis independentes sobre a variável dependente, ou seja, a variável resposta de interesse. O planejamento fatorial 2<sup>k</sup> é geralmente utilizado para otimização, para k fatores, isto é, k representa o número de variáveis que o experimentador tem condições de controlar. Um planejamento completo de dois níveis requer a realização de 2<sup>k</sup> experimentos diferentes. A Figura 3 mostra um esquema de um certo número de fatores F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>,...F<sub>k</sub>, atuando sobre o sistema em estudo, produzindo as respostas R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub>,...R<sub>j</sub>. O sistema é representado por uma função desconhecida que opera sobre as variáveis de entrada (os fatores) e produz como saída às respostas [42,43].



**Figura 3 -** Esquema representado por uma função (em princípio desconhecida) ligando os fatores (variáveis de entrada) às respostas (variáveis de saída) [43].

Lopes e colaboradores [44] utilizaram o planejamento fatorial de dois e três níveis para a otimização da geração de hidreto para avaliar as melhores condições experimentais de análise de amostras de sedimentos estuarinos. Çoruh *et al.* [45] empregaram o planejamento fatorial completo de dois níveis para a otimização da máxima adsorção de cobre empregando sepiolite. Os principais fatores que influenciam na adsorção do cobre foram analisados pelo planejamento: pH inicial, tempo de contato (min) e dosagem do adsorvente (g/L). Os resultados da ANOVA indicaram que o fator mais importante para a remoção do cobre foi o pH inicial. Ressaltaram que a utilização do planejamento foi essencial para desenvolver uma melhor compreensão do processo de adsorção

Gajra e colaboradores [46] desenvolveram e otimizaram, a partir de um planejamento completo de três níveis, um filme mucoadesivo à base de hidrogel para efeitos de liberação de fármacos para a cavidade oral para ser utilizado no tratamento de *Cândida Albicans*. Os filmes foram avaliados quanto à resistência, tempo de atuação, in vitro, liberação do fármaco e eficácia contra a *Cândida Albicans*. O lote ótimo revelou que a droga liberada a partir do filme poderia inibir a o crescimento de *Cândida Albicans* por 12 horas.

Chagas e colaboradores [47] desenvolveram e caracterizaram compósitos de argila/carvão ativado (AC) e utilizaram um planejamento multivariado 2<sup>3</sup>, para

investigar as variáveis, temperatura, força iônica e pH. Os resultados do planejamento fatorial indicaram que as variáveis, temperatura e força iônica, possuem forte influência na adsorção do corante azul de metileno pelo composto AC50. A varável pH não foi significativa para o processo de adsorção do corante investigado, resultado atrativo do ponto de vista econômico

Costa e colaboradores [48] utilizaram a ferramenta quimiométrica no estudo de compósitos, estes avaliaram a influência da quantidade de polipropileno, tipo e a quantidade em massa de fibras de madeira adicionadas ao polipropileno sobre as variáveis respostas resistência à tração, módulo de elasticidade, rendimento e resistência à flexão.

Cota *et al* [49] realizaram um planejamento fatorial completo para investigar o efeito da adição de nanotubos de carbono sobre as propriedades mecânicas dos compósitos a base de polímero – cimento. Foram estudadas 160 amostras para identificar a contribuição dos seguintes fatores: fase polimérica, peso dos nanotubos e relação água / cimento. As variáveis resposta do modelo fatorial completo foram a densidade, porosidade aparente, resistência à compressão e módulo de elasticidade dos nanocompósitos à base de polímero - cimento. Todos os fatores utilizados para esta análise foram significantes para o intervalo de confiança adotado de 95% para as variáveis dependentes densidade e porosidade aparente dos compósitos. A adição de nanotubos de carbono e água reduz consideravelmente, a densidade, a resistência mecânica e elástica dos materiais a base de cimento, e contribuíram para aumentar a porosidade aparente, consequentemente reduz as propriedades mecânicas. O valor de R<sup>2</sup> > 90 (ajuste) apresentado na Análise de Variância (ANOVA) indica quão bem o modelo prevê novas observações.

#### 2 OBJETIVOS

#### 2.1 Objetivo Geral

Sintetizar e estudar as propriedades térmicas de nanocompósitos híbridos PMMA-co-PMPTS/MMT H<sup>+</sup> utilizando análise multivariada.

#### 2.2 Objetivos Específicos

- Preparar os nanocompósitos PMMA-co-PMPTS/MMT H<sup>+</sup>.
- Estudar os efeitos das [MMA]/[MPTS]/[BPO] e Argila MMT H<sup>+</sup>
- Estudar, por Análise Multivariada, as Propriedades Térmicas em relação à Temperatura de Despolimerização (*T<sub>d</sub>*) do material.

• Analisar as estruturas por DRX e MET a fim de compreender o mecanismo de formação dos Nanocompósitos.

 Utilizar análise multivariada por meio de um planejamento fatorial 2<sup>4</sup> com triplicata do ponto central.

#### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e estão disponíveis comercialmente: argila montmorilonita KSF<sup>®</sup> (MMT H<sup>+</sup>, Sigma-Aldrich, área superficial 220-270 m<sup>2</sup>/g), metacrilato-propil-trimetoxissilano (MPTS, 98%, Sigma-Aldrich) e peróxido de benzoíla (BPO, 75%, Vetec). Para a remoção da hidroquinona (inibidor de polimerização), o metacrilato de metila (MMA, 98%, Neon) foi destilado à pressão ambiente e reservado no freezer para uso. O tetraidrofurano (THF, 99,70%, Neon) foi seco sobre sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 99%, Neon) e filtrado.

# 3.1 Síntese de nanocompósitos PMMA-co-PMPTS/MMT H<sup>+</sup> via polimerização *in situ*

Para a produção dos nanocompósitos, o planejamento experimental completo 2<sup>4</sup> com triplicata do ponto central foi utilizado. Os valores mínimos, médios e máximos das variáveis independentes MMA, BPO, MPTS e MMT H<sup>+</sup> foram combinados resultando em 19 amostras. A Tabela 1 descreve as variáveis utilizadas e seus respectivos níveis.

**Tabela 1:** Valores das variáveis estudadas utilizando o planejamento fatorial completo 2<sup>4</sup> com triplicata do ponto central.

Variáveis	Mínimo (-1)	Ponto Central (0)	Máximo (+1)
MMA (mmol)	150	180	210
MPTS (mmol)	15	19	23
BPO (mmol)	0,103	0,144	0,186
MMT H⁺ (g)	0,150	0,300	0,450

O procedimento experimental utilizado foi similar para todas as amostras e consistiu em duas etapas. Na primeira, quantidades apropriadas de argila MMT H<sup>+</sup> foram misturadas com MMA em um recipiente e a mistura foi sonicada com

ultrassom a uma frequência de 40 kHz durante 3 h. Após sonicação, o MMA e a MMT H<sup>+</sup> foram agitados com uma barra magnética por 24 h em temperatura ambiente. Na segunda etapa, quantidades apropriadas de BPO e MPTS foram adicionadas a esta mistura, e quando homogeneizada, foi transferida para um balão de 3 bocas de 250 mL contendo 130 mL de THF. Os reagentes foram mantidos em refluxo a 68 °C durante 24 h. O arranjo experimental utilizado nas sínteses é relativamente simples, conforme esquematizado na Figura 4.

**Figura 4:** Arranjo experimental utilizado nas sínteses dos nanocompósitos: (1) balão de reação, (2) agitador magnético com aquecedor, (3) rolhas para vedação, (4) funil de separação para adição dos reagentes, (5) termômetro, (6) cuba de porcelana, (7) condensador, (8) fluxo de entrada de água para resfriar o condensador, (9) saída de água.



A suspensão resultante foi vertida sobre um substrato de politetrafluoretileno e seco a temperatura ambiente por 24 horas, resultando na produção de nanocompósitos na forma de filmes. Os nanocompósitos foram sintetizados a partir da combinação das quantidades apresentadas na Tabela 1 (valores mínimo, médio e máximo) utilizando-se uma matriz de planejamento fatorial completo 2<sup>4</sup> com triplicata do ponto central. A Tabela 2 apresenta a matriz do planejamento fatorial completo e a nomenclatura dada aos nanocompósitos sintetizados em cada experimento. Por exemplo, para o experimento 1 deu-se o nome de AM1 e assim sucessivamente para os demais experimentos realizados.

**Tabela 2:** Matriz do planejamento fatorial completo 2<sup>4</sup> com triplicata do ponto central, apresentando a nomenclatura dada aos nanocompósitos sintetizados em cada experimento.

Exporimontos	MMA	MPTS	BPO	MMT H <sup>+</sup>	Amostras
Experimentos	/ mmol	/ mmol	/ mmol	/ g	Amostras
1	150 / (-1)	15 / (-1)	0.103 / (-1)	0.150 / (-1)	AM1
2	210 / (+1)	15 / (-1)	0.103 / (-1)	0.150 / (-1)	AM2
3	150 / (-1)	23 / (+1)	0.103 / (-1)	0.150 / (-1)	AM3
4	210 / (+1)	23 / (+1)	0.103 / (-1)	0.150 / (-1)	AM4
5	150 / (-1)	15 / (-1)	0.186 / (+1)	0.150 / (-1)	AM5
6	210 / (+1)	15 / (-1)	0.186 / (+1)	0.150 / (-1)	AM6
7	150 / (-1)	23 / (+1)	0.186 / (+1)	0.150 / (-1)	AM7
8	210 / (+1)	23 / (+1)	0.186 / (+1)	0.150 / (-1)	AM8
9	150 / (-1)	15 / (-1)	0.103 / (-1)	0.450 / (+1)	AM9
10	210 / (+1)	15 / (-1)	0.103 / (-1)	0.450 / (+1)	AM10
11	150 / (-1)	23 / (+1)	0.103 / (-1)	0.450 / (+1)	AM11
12	210 / (+1)	23 / (+1)	0.103 / (-1)	0.450 / (+1)	AM12
13	150 / (-1)	15 / (-1)	0.186 / (+1)	0.450 / (+1)	AM13
14	210 / (+1)	15 / (-1)	0.186 / (+1)	0.450 / (+1)	AM14
15	150 / (-1)	23 / (+1)	0.186 / (+1)	0.450 / (+1)	AM15
16	210 / (+1)	23 / (+1)	0.186 / (+1)	0.450 / (+1)	AM16
17	180 / (0)	19 / (0)	0.144 / (0)	0.300 / (0)	AM17
18	180 / (0)	19 / (0)	0.144 / (0)	0.300 / (0)	AM18
19	180 / (0)	19 / (0)	0.144 / (0)	0.300 / (0)	AM19

#### 3.2 Síntese do PMMA e do PMMA-co-PMPTS (Copolímero)

O PMMA e o copolímero (PMMA-co-PMPTS) foram preparados como amostras controle para auxiliar na compreensão dos estudos das propriedades térmicas dos nanocompósitos. O processo de síntese foi similar à segunda etapa do procedimento de síntese da produção dos nanocompósitos relatado anteriormente. A Tabela 3 apresenta as razões dos reagentes utilizados para as sínteses do PMMA e do Copolímero.

**Tabela 3:** Razões dos reagentes utilizados para as sínteses do PMMA e do

 Copolímero.

Amostras	MMA (mmol) MPTS (mmol)		BPO (mmol)	
РММА	170	-	0,200	
COPOLÍMERO	170	13	0,200	

#### 3.3 Caracterização

3.3.1 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Informações estruturais dos materiais foram obtidas por espectroscopia de absorção na região de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). As medidas foram realizadas utilizando-se um aparelho Shimadzu modelo IR Prestige-21. As análises foram realizadas no módulo de transmitância e os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. O agente dispersante utilizado para a preparação da amostra foi o brometo de potássio (KBr), sendo que as pastilhas foram preparadas em uma concentração 1-2% sob a pressão de 8 ton. cm<sup>-2</sup>.

#### 3.3.2 Difração de Raios X (DRX)

A difratometria de raios X fornece informações básicas e importantes na caracterização de sólidos cristalinos. A utilização da técnica no trabalho tem como objetivo esclarecer a possível interação entre a cadeia polimérica e a argila, a partir da obtenção do valor das distâncias interplanares d<sub>001</sub>. Os difratogramas de raios X foram obtidos com as amostras de nanocompósitos na forma de filme e da argila MMT H<sup>+</sup> na forma de pó, empregando-se a linha espectral Co-K $\alpha$  (1,79026 Å). As medidas foram realizadas em um difratômetro da Rigaku última Plus Rint 2000/PC. As medidas foram realizadas em modo contínuo com varredura de 2°/min, com passo de 0,02 °, em uma faixa de 3° a 30° (2 $\Theta$ ). As medidas foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe - *Campus* Prof. José Aloísio de Campos em São Cristóvão-SE.

#### 3.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Os nanocompósitos foram analisados por MET, utilizando-se o microscópio Tecnai<sup>™</sup> G2 Spirit TWIN com tensão de aceleração de 100 kV, pertencente ao Centro de Pesquisas Aggeu Magalhães (CPqAM) - Fundação Oswaldo Cruz. As amostras foram cuidadosamente preparadas utilizando-se a técnica de ultramicrotomia [50,51]. Esta técnica permite a obtenção de secções ultra-finas dos materiais argilosos e poliméricos, por meio de cortes mecânicos de precisão. O ultramicrótomo consiste de um sistema de corte, e de um sistema mecânico de precisão para o controle do avanço da navalha, da velocidade e espessura de corte. As espessuras obtidas são da ordem de 70 a 100 nm. Desta forma, cuidados especiais são necessários para que estas espessuras possam ser atingidas, como por exemplo, a verificação da qualidade da navalha; isolamento contra vibrações, embutimento (quando necessário) correto do material, escolha adequada dos parâmetros e da temperatura de corte, no caso de corte criogênico [50,51].

Pequenos cortes das amostras foram embutidos em uma resina epóxi, os moldes foram colocados para cura em uma estufa a 60°C por 48 horas. As

amostras foram trimadas em forma de trapézio, para então serem seccionadas com navalha de diamante (35°) em um ultramicrótomo criogênico LEICA modelo EM UC 6.0 e submetidas a cortes de aproximadamente 90 nm de espessura, com velocidade de 10-30 mm/s e em seguida depositadas sobre grades de Cobre de 200 mesh. O processo de preparação das amostras foi realizado no Centro de Microscopia Estratégica do Nordeste - CETENE.

#### 3.3.4 Análise Termogravimétrica (TG)

As propriedades térmicas dos nanocompósitos foram estudadas por termogravimetria (TG). As curvas de derivadas termogravimétricas (DTG) foram utilizadas para indicar com exatidão as temperaturas correspondentes ao momento em que a velocidade da reação é máxima, além dos picos agudos auxiliarem na distinção de uma sucessão de reações que podem não ser claramente destiguidas nas curvas TG [52].

As curvas termogravimétricas dos nanocompósitos, PMMA e do Copolímero foram obtidas sob atmosfera de argônio, em um equipamento TA Instruments Q50. As análises foram feitas a uma razão de aquecimento de 10 °C/min de 25 °C até 600 °C em cadinhos de alumina com aproximadamente 7 mg de amostra na forma de filmes. As medidas foram realizadas no Laboratório de Pesquisa em Materiais Híbridos (LPMH), localizado na Universidade Federal de Sergipe – Campus Prof. Alberto Carvalho em Itabaiana – SE.

#### 3.3.5 Análise dos dados

Para avaliar os efeitos de MMA, o MPTS, BPO e MMT H<sup>+</sup> sobre a variável dependente Temperatura de despolimerização ( $T_d$ ), foi utilizado o planejamento fatorial completo 2<sup>4</sup> com triplicata dos pontos centrais. O tratamento estatístico dos dados foi realizado por meio do software Statistica<sup>®</sup>, versão 9.0 e foi baseado na análise de variância (ANOVA).

O método mais usado para se avaliar numericamente a qualidade do ajuste de um modelo é a Análise de Variância. Neste trabalho foi utilizado um modelo linear e o ajuste do modelo foi realizado pelo método dos mínimos quadrados. A análise de variância pelo método dos mínimos quadrados de um modelo linear nos parâmetros é descrito na Tabela 4.

**Tabela 4:** Tabela de análise de variância para o ajuste, pelos métodos dos mínimos quadrados, de um modelo linear nos parâmetros.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	Valor de F
Regressão	$SQ_R = \sum_{i}^{m} \sum_{j}^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	p-1	$MQ_R = \frac{SQ_R}{p-1}$	$F = \frac{MQ_R}{MQ_r}$
Resíduos	$SQ_r = \sum_{i}^{m} \sum_{j}^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2$	n-p	$MQ_r = \frac{SQ_r}{n-p}$	
Falta de Ajuste	$SQ_{faj} = \sum_{i}^{m} \sum_{j}^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	m-p	$MQ_{faj} = \frac{SQ_{faj}}{p-1}$	$F = \frac{MQ_{faj}}{MQ_{ep}}$
Erro Puro	$SQ_{ep} = \sum_{i}^{m} \sum_{j}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	n-m	$MQ_{ep} = \frac{SQ_{ep}}{n-m}$	
Total	$SQ_T = \sum_{i}^{m} \sum_{j}^{n_i} (y_{ij} - \overline{y}_i)^2$	n-1		

Notações:

*i e j* = níveis de experimentação.

ni = número de repetições no nível i.

m = número de níveis distintos da variável independente.

 $n = \sum n_i = n$ úmero de observações.

p = número de parâmetros do modelo.

 $y_i$  = valor experimental observado na variável resposta ou variável dependente, em função do nível variável independente.

 $y_{ij}$  = j-ésima resposta que foi obtida para o i-ésimo ensaio.

 $\hat{y}_i$  = valor estimado ou previsto pelo modelo ajustado para variável resposta ou variável dependente, em função do nível do fator.

 $\overline{y}_i$ = valor médio de  $y_i$ 

F = distribuição F de Snedecor com graus de liberdade das somas de quadrados envolvidos.

Para a compreensão da Tabela 4, faz-se nescessário a definição de alguns parâmetros:

Soma Quadrática de Regressão (SQ<sub>R</sub>) : corresponde a soma dos desvios das previsões feitas pelo modelo, em relação a média global.

Soma Quadrática Residual (SQr): representa a soma dos desvios dos valores observados e valores previstos.

Soma Quadrática Total (SQT): representa a soma dos desvios observados em relação a média global e pode ser expressa pela Eq. 1:

$$SQ_T = SQ_R + SQ_r \quad (Eq.1)$$

Para um modelo bem ajustado, o valor da SQ⊤ deve ser próximo ao valor da SQ<sub>R</sub>. O coeficiente de determinação do modelo (R<sup>2</sup>) é dado pela Eq. 2, e o seu valor percentual corresponde a variação explicada pelo modelo aplicado.

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_r} \tag{Eq. 2}$$

A máxima variação explicável pelo modelo é expressa pela Eq. 3:

Máxima variação explicável (%) =  $\frac{SQ_r - SQ_{ep}}{SQ_r}$  (Eq.3)

Os valores obtidos para a variação explicável e a máxima variação explicável, combinados com os valores de F calculados e os valores de F tabelados para a regressão e a falta de ajuste, qualificam o modelo utilizado. As equações de superfície resposta apenas expressam em termos de variáveis significativas.

#### 4 **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### 4.1 Estudos Estruturais dos nanocompósitos PMMA-co-PMPTS / MMT H<sup>+</sup>

O nanocompósito polímero/argila é formado a partir do copolímero PMMAco-PMPTS e da dispersão da argila nesse meio. A copolimerização dos monômeros MMA e MPTS via polimerização radicalar, leva à formação de estruturas como as representadas na Figura 5. As semelhanças entre os grupos PMMA e PMPTS são notáveis, diferindo-se apenas pela presença dos grupos siloxanos presentes no PMPTS. Neste trabalho, o PMPTS é utilizado como agente compatibilizante entre o PMMA e a MMT H<sup>+</sup>, tendo em vista a necessidade de compatibilizar a argila ácida com o polímero [1].





A Figura 6 ilustra a estrutura proposta para o copolímero PMMA-co-PMPTS. Trata-se de uma estrutura similar à estrutura do PMMA polimerizado, sem estereoquímica de cadeia definida e com a presença de grupos silil provenientes do MPTS [53].

**Figura 6:** Ilustração da estrutura proposta para o copolímero PMMA-co-PMPTS [53].



A Figura 7 apresenta os espectros de FTIR da argila MMT H<sup>+</sup> e da amostra AM1. Os espectros de infravermelho foram semelhantes para todos os nanocompósitos. O espectro do nanocompósito teve o propósito de comprovar a formação do copolímero PMMA-co-PMPTS e de bandas características da argila. A identificação das bandas é feita nos próprios espectros, conforme as atribuições feitas por Bieseki *et al.* [27] para a MMT H<sup>+</sup> e Namouchi *et al.* [54] para a amostra AM1. Nota-se na Figura 7, que ambos os espectros apresentam uma banda larga central em torno de 3500 cm<sup>-1</sup>, o que indica a presença de moléculas de águas livres ou fracamente adsorvidas. As regiões compreendidas entre 1200-900 cm<sup>-1</sup> e 500-400 cm<sup>-1</sup> correspondem à vibrações das ligações Si-O, que estão presentes tanto na argila quanto no copolímero. No espectro da MMT H<sup>+</sup> (linha cinza) é possível perceber um pequeno ombro em 3628 cm<sup>-1</sup> que possivelmente está relacionado com a presença de grupos silanóis livres Si-OH da estrutura lamelar. No espectro da amostra AM1 (linha preta) observa-se que a maioria das bandas corresponde à estrutura dos grupos metacrilato do MMA e do MPTS. A região em torno de 1156 cm<sup>-1</sup> é atribuída aos grupos Si-O, o qual se sobrepõe ao estiramento C-O do grupo acrílico. Bandas na região de 1600-1750 cm<sup>-1</sup> também foram observadas com máximos em 1719 cm<sup>-1</sup> característicos de grupos C=O, oriundo dos precursores MMA e do MPTS. Bandas com picos em aproximadamente 1252 cm<sup>-1</sup> referentes a grupos C-C-O são observadas, podendo indicar certo grau polimerização do MMA ou do MPTS, visto que picos em 1639 cm<sup>-1</sup>, de deformações axiais de grupos C=C podem ser vistos. A presença do sinal em 1639 cm<sup>-1</sup> atribuída à grupos C=C indica a presença de insaturações na cadeia polimérica do nanocompósito.

**Figura 7:** Espectros Vibracionais de FTIR para os materiais: MMT H<sup>+</sup>, nanocompósito AM1.



#### 4.2 Estudo das Propriedades Térmicas dos Nanocompósitos Polímero/Argila

Os nanocompósitos PMMA-co-PMPTS/MMT H<sup>+</sup> foram também estudados por TG. Assim como mostrado na Tabela 1, a relação molar MMA/MPTS na síntese é elevada, a qual permite comparar o mecanismo de degradação dos nanocompósitos sintetizados com o mecanismo de degradação térmica do PMMA. O mecanismo de degradação térmica do PMMA depende da atmosfera em que é realizada na análise. Em ambiente inerte degrada-se via despolimerização e geralmente forma-se um único produto de decomposição térmica, o monômero MMA [14,55,56].

A decomposição térmica do PMMA ocorre em diferentes etapas, que dependem da temperatura e da estrutura da cadeia polimérica, conforme ilustrado na Figura 8 [53]. O mecanismo de degradação geralmente se inicia em torno de 200°C e está associado com a ruptura de segmentos de ligação cabeça-cabeça (a). A segunda etapa é por volta de 255°C, devido à presença de grupos insaturados terminais, susceptíveis a cisão da cadeia (b). Finalmente, a última etapa da despolimerização do PMMA ocorre após 300°C e é atribuída à despolimerização aleatória, seguimentos cabeça–cauda (c). Cabe destacar que as regiões (a) e (b) são formas irregulares das cadeias poliméricas formadas a partir de reações de polimerização e terminadas por desproporcionação. Quanto a região (c), estão presentes nas cadeias regulares formadas quando a etapa de terminação das reações de polimerização ocorre por combinação.

**Figura 8:** Ilustração de uma cadeia de PMMA, destacando em (a) segmento cabeça-cabeça, em (b) instauração terminal e em (c) segmento cabeça-cauda [53].



Alguns trabalhos relatam que as reações do tipo cabeça-cabeça são menos estáveis, enquanto que as reações de cisão aleatória dentro das cadeias poliméricas são consideradas as mais estáveis [55].

A Figura 9 apresenta as curvas de TG e DTG do PMMA e do Copolímero. As curvas de DTG coletadas para o PMMA (Figura 9 B) apontam que a degradação do PMMA ocorre significativamente em três etapas, como mencionado anteriormente: a primeira etapa no intervalo de temperatura de 100 a 200 °C é atribuído a despolimerização iniciada pelos seguimentos cabeçacabeça. O segundo evento que ocorre entre 250 e 300° C refere-se à despolimerização desencadeadas pelas terminações de cadeias insaturadas, enquanto a terceira etapa com temperatura máxima de despolimerização em 373°C, é atribuído a despolimerização randômica.

No entanto, a degradação do copolímero acontece significativamente em duas etapas. A primeira etapa, no intervalo de temperatura entre 150 a 250°C, que é atribuído a despolimerizações de cadeias insaturadas e segunda etapa acima de 300 °C, com temperatura máxima de despolimerização em 355°C, refere-se à despolimerização aleatória. O não aparecimento do primeiro evento térmico de decomposição no copolímero pode estar associado ao maior número de cadeias monoméricas polimerizadas do que na estrutura do PMMA [13].


Figura 9: Curvas TG e DTG obtidas para as amostras PMMA e Copolímero.

As curvas de TG e DTG obtidas para as amostras dos nanocompósitos PMMA-co-PTMSM / MMT H<sup>+</sup> (AM1 a AM19) apresentaram diferentes perfis. Essas diferenças são atribuídas à mudanças nas composições das amostras que são produzidas por combinações dos níveis do planejamento fatorial. Desta forma, as curvas foram reunidas de acordo com os seus perfis e número de eventos térmicos, resultando em três grupos representados na Figura 10 pelas amostras AM1, AM11 e AM14. As demais caracterizações, DRX e MET serão apresentadas seguindo esta mesma organização.



**Figura 10**: Curvas TG e DTG obtidas para amostras AM1, AM11 e AM14 apresentando diferentes perfis.

A Figura 10 A apresenta curvas TG das amostras AM1, AM11 e AM14, em que mudanças significativas nos perfis podem ser observadas. É possível visualizar diferentes comportamentos térmicos por meio das oscilações das curvas entre a temperatura ambiente e cerca de 150 °C. Depois deste ponto, é iniciada a decomposição da amostra AM14, seguida das decomposições das amostras AM1 e AM11, em temperaturas mais elevadas. Entre 200 °C - 500 °C todas as amostras apresentaram processos de grandes perdas de massas. Ao final das análises foram obtidos resíduos com aspectos carbonizados, cujo os percentuais de massa variaram.

Estas alterações na porcentagem do resíduo indicam que as amostras com diferentes proporções de componentes desempenham um papel central no comportamento e na estabilidade térmica dos nanocompósitos PMMA-co-PTMSM / MMT H<sup>+</sup>. A Figura 10 B apresenta as curvas DTG, aonde é possível visualizar o número de eventos térmicos. A fim de fazer uma análise mais acurada, as curvas DTG foram ajustadas e os picos sobrepostos foram separados como apresentado na Figura 11. Os parâmetros dos eventos térmicos extraídos com tratamentos e cálculos foram organizados e são apresentados na Tabela 5, são estes, Intervalo de Temperatura (IT), Temperatura da Taxa Máxima de Decomposição ( $T_{max}$ ) e Percentual de Perda de Massa (% PM).

**Figura 11**: Análise das Curvas DTG para as amostras AM1 (A), AM11 (B) e AM14 (C): ajuste dos picos (linhas cinzas), ajuste DTG (linhas pretas tracejadas) e DTG das amostras (linhas pretas pontilhadas).



**Tabela 5:** Parâmetros dos eventos térmicos: Intervalo de Temperatura (IT), Temperatura da Taxa máxima de Decomposição ( $T_{max}$ ) e Percentual de Perda de Massa (% PM), obtidos por meio de curvas de DTG ajustadas e separação de eventos térmicos.

Eventos	Parâmetros	AM1	AM11	AM14
	IT	46-161 °C	32-161 °C	40-234 °C
1 <sup>0</sup>	T <sub>max</sub>	105 °C	91 °C	132 °C
	%PM	1,2 %	1,6 %	3,2 %
	IT	174-337 °C	169-373 °C	147-346 °C
2º	T <sub>max</sub>	254 °C	270 °C	248 °C
	%PM	3,9 %	4,5 %	5,2 %
	IT	248-460 °C	257-511 °C	242-378 °C
30	T <sub>max</sub>	353 °C	383 °C	310 °C
	%PM	50,6 %	44,5 %	7,2 %
	IT	352-488 °C	373-478 °C	278-473 °C
<b>4</b> °	T <sub>max</sub>	420 °C	426 °C	376 °C
	%PM	12,6 %	9,4 %	69,2 %
	IT	356-597 °C	350-594 °C	378-594 °C
5°	T <sub>max</sub>	483 °C	494 °C	499 °C
	%PM	9,8 %	10,6 %	3,7 %

É possível associar o primeiro evento térmico DTG de todas as curvas, com a remoção de moléculas de solvente restante (água, THF) e os monômeros não polimerizados de MMA (ponto de ebulição de cerca de 100 °C). A presença dessas moléculas nos filmes é mostrada em espectros de FTIR (Figura 7, AM1(linha preta) e também é relatado por Carvalho e colaboradores [13,14], que sugerem-se a presença de moléculas de monômero no sistema final, devido a polimerização radicalar. Em conformidade com estudos de Kashiwagi e colaboradores [55,56], o segundo evento de todas as amostras, com o T<sub>max</sub> entre 248 e 270 ° C, pode ser atribuído a despolimerização de PMMA com redes de segmentos insaturados. Embora as atribuições realizadas para o primeiro e segundo evento tenham sido semelhantes, pode-se verificar uma diferença significativa no terceiro evento nas amostras AM1, AM11 e AM14. O terceiro evento nas curvas de AM1 e AM11 está associado com cisão em redes de PMMA regulares [55,56]. No entanto, na curva AM14 estas cisões são representadas pelo quarto evento, enquanto que o terceiro é oriundo de cisões de redes irregulares [55,56] inesperadas de PMMA que se formaram pela relação específica de reagentes empregados na síntese da amostra AM14.

Deve-se ressaltar que, apesar da preparação de dezenove amostras com diferentes proporções de componentes, este evento inesperado só está presente no processo de decomposição da amostra AM14 e está sob investigação mais profunda. Depois dos eventos relacionados com a decomposição do polímero, há ainda dois sinais, sinais alargados, que podem indicar que a argila acarreta a formação de novos produtos, que são degradados em temperaturas mais elevadas. Outra hipótese para explicar a existência desses dois picos nos nanocompósitos consiste na degradação das cadeias poliméricas confinadas no espaço lamelar.

Em geral, é possível afirmar que o processo de decomposição dos nanocompósitos PMMA-co-PTMSM / MMT H<sup>+</sup> é semelhante ao do PMMA puro, o qual foi extensivamente estudado na literatura [57,58,59] e mencionado em parágrafos anteriores. Assim, considerando os mecanismos de despolimerização exibidos para todas as amostras estudadas, foi medida a temperatura da razão máxima de despolimerização e foi denominada como Temperatura de despolimerização ( $T_d$ ).

A  $T_d$  foi escolhida como variável resposta do planejamento fatorial, a fim de avaliar as possíveis influências dos reagentes na despolimerização térmica de todas as amostras preparadas.

#### 4.3 Aplicação do planejamento fatorial completo de dois níveis

A Tabela 6 mostra a matriz do planejamento fatorial  $2^4$  com triplicata do ponto central e apresenta os valores obtidos para a  $T_d$  como discutidos na sessão

anterior. É possível notar que as condições experimentais de síntese dos materiais desempenham um papel importante no resultado da variável resposta  $T_d$  que varia de 352 a 378 °C. Na Tabela 6 também é possível ver que não há relações simples entre o aumento/diminuição da quantidade de qualquer reagente relacionado aos valores de  $T_d$ . (Os ensaios foram realizados de forma aleatória).

**Tabela 6:** Matriz do planejamento fatorial completo  $2^4$  com triplicata do ponto central, apresentando os valores da variável dependente temperatura de despolimerização ( $T_d$ ) obtidos a partir dos experimentos 1 a 19.

$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	Experimentos	MMA MPTS		BPO	MMT H⁺	τ (°C)	
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Experimentos	/ mmol	/ mmol	/ mmol	/ g		
2       210 / (+1)       15 / (-1)       0.103 / (-1)       0.150 / (-1)       358         3       150 / (-1)       23 / (+1)       0.103 / (-1)       0.150 / (-1)       356         4       210 / (+1)       23 / (+1)       0.103 / (-1)       0.150 / (-1)       356         5       150 / (-1)       15 / (-1)       0.186 / (+1)       0.150 / (-1)       360         6       210 / (+1)       15 / (-1)       0.186 / (+1)       0.150 / (-1)       368         7       150 / (-1)       23 / (+1)       0.186 / (+1)       0.150 / (-1)       368         7       150 / (-1)       23 / (+1)       0.186 / (+1)       0.150 / (-1)       381         8       210 / (+1)       23 / (+1)       0.186 / (+1)       0.150 / (-1)       353         9       150 / (-1)       15 / (-1)       0.103 / (-1)       0.450 / (+1)       369         10       210 / (+1)       15 / (-1)       0.103 / (-1)       0.450 / (+1)       352         11       150 / (-1)       23 / (+1)       0.103 / (-1)       0.450 / (+1)       367         12       210 / (+1)       23 / (+1)       0.103 / (-1)       0.450 / (+1)       359         14       210 / (+1)       15 / (-1) <td< th=""><th>1</th><th>150 / (-1)</th><th>15 / (-1)</th><th>0.103 / (-1)</th><th>0.150 / (-1)</th><th>360</th></td<>	1	150 / (-1)	15 / (-1)	0.103 / (-1)	0.150 / (-1)	360	
3       150 / (-1)       23 / (+1)       0.103 / (-1)       0.150 / (-1)       356         4       210 / (+1)       23 / (+1)       0.103 / (-1)       0.150 / (-1)       356         5       150 / (-1)       15 / (-1)       0.186 / (+1)       0.150 / (-1)       360         6       210 / (+1)       15 / (-1)       0.186 / (+1)       0.150 / (-1)       368         7       150 / (-1)       23 / (+1)       0.186 / (+1)       0.150 / (-1)       381         8       210 / (+1)       23 / (+1)       0.186 / (+1)       0.150 / (-1)       353         9       150 / (-1)       23 / (+1)       0.186 / (+1)       0.150 / (-1)       353         9       150 / (-1)       15 / (-1)       0.103 / (-1)       0.450 / (+1)       369         10       210 / (+1)       15 / (-1)       0.103 / (-1)       0.450 / (+1)       352         11       150 / (-1)       23 / (+1)       0.103 / (-1)       0.450 / (+1)       367         12       210 / (+1)       23 / (+1)       0.103 / (-1)       0.450 / (+1)       378         12       210 / (+1)       23 / (+1)       0.186 / (+1)       0.450 / (+1)       359         14       210 / (+1)       15 / (-1) <t< th=""><th>2</th><th>210 / (+1)</th><th>15 / (-1)</th><th>0.103 / (-1)</th><th>0.150 / (-1)</th><th>358</th></t<>	2	210 / (+1)	15 / (-1)	0.103 / (-1)	0.150 / (-1)	358	
4       210 / (+1)       23 / (+1)       0.103 / (-1)       0.150 / (-1)       356         5       150 / (-1)       15 / (-1)       0.186 / (+1)       0.150 / (-1)       360         6       210 / (+1)       15 / (-1)       0.186 / (+1)       0.150 / (-1)       368         7       150 / (-1)       23 / (+1)       0.186 / (+1)       0.150 / (-1)       381         8       210 / (+1)       23 / (+1)       0.186 / (+1)       0.150 / (-1)       353         9       150 / (-1)       15 / (-1)       0.103 / (-1)       0.450 / (+1)       369         10       210 / (+1)       15 / (-1)       0.103 / (-1)       0.450 / (+1)       352         11       150 / (-1)       23 / (+1)       0.103 / (-1)       0.450 / (+1)       357         12       210 / (+1)       23 / (+1)       0.103 / (-1)       0.450 / (+1)       359         14       210 / (+1)       23 / (+1)       0.103 / (-1)       0.450 / (+1)       359         14       210 / (+1)       15 / (-1)       0.186 / (+1)       0.450 / (+1)       359         15       150 / (-1)       23 / (+1)       0.186 / (+1)       0.450 / (+1)       359	3	150 / (-1)	23 / (+1)	0.103 / (-1)	0.150 / (-1)	356	
5       150 / (-1)       15 / (-1)       0.186 / (+1)       0.150 / (-1)       360         6       210 / (+1)       15 / (-1)       0.186 / (+1)       0.150 / (-1)       368         7       150 / (-1)       23 / (+1)       0.186 / (+1)       0.150 / (-1)       381         8       210 / (+1)       23 / (+1)       0.186 / (+1)       0.150 / (-1)       353         9       150 / (-1)       15 / (-1)       0.103 / (-1)       0.450 / (+1)       369         10       210 / (+1)       15 / (-1)       0.103 / (-1)       0.450 / (+1)       352         11       150 / (-1)       23 / (+1)       0.103 / (-1)       0.450 / (+1)       367         12       210 / (+1)       23 / (+1)       0.103 / (-1)       0.450 / (+1)       367         13       150 / (-1)       15 / (-1)       0.186 / (+1)       0.450 / (+1)       359         14       210 / (+1)       15 / (-1)       0.186 / (+1)       0.450 / (+1)       359         14       210 / (+1)       15 / (-1)       0.186 / (+1)       0.450 / (+1)       359         15       150 / (-1)       23 / (+1)       0.186 / (+1)       0.450 / (+1)       359	4	210 / (+1)	23 / (+1)	0.103 / (-1)	0.150 / (-1)	356	
6       210 / (+1)       15 / (-1)       0.186 / (+1)       0.150 / (-1)       368         7       150 / (-1)       23 / (+1)       0.186 / (+1)       0.150 / (-1)       381         8       210 / (+1)       23 / (+1)       0.186 / (+1)       0.150 / (-1)       353         9       150 / (-1)       15 / (-1)       0.103 / (-1)       0.450 / (+1)       369         10       210 / (+1)       15 / (-1)       0.103 / (-1)       0.450 / (+1)       352         11       150 / (-1)       23 / (+1)       0.103 / (-1)       0.450 / (+1)       378         12       210 / (+1)       23 / (+1)       0.103 / (-1)       0.450 / (+1)       367         13       150 / (-1)       23 / (+1)       0.103 / (-1)       0.450 / (+1)       359         14       210 / (+1)       15 / (-1)       0.186 / (+1)       0.450 / (+1)       378         15       150 / (-1)       23 / (+1)       0.186 / (+1)       0.450 / (+1)       359         14       210 / (+1)       15 / (-1)       0.186 / (+1)       0.450 / (+1)       359         16       210 / (+1)       23 / (+1)       0.186 / (+1)       0.450 / (+1)       360	5	150 / (-1)	15 / (-1)	0.186 / (+1)	0.150 / (-1)	360	
7       150 / (-1)       23 / (+1)       0.186 / (+1)       0.150 / (-1)       381         8       210 / (+1)       23 / (+1)       0.186 / (+1)       0.150 / (-1)       353         9       150 / (-1)       15 / (-1)       0.103 / (-1)       0.450 / (+1)       369         10       210 / (+1)       15 / (-1)       0.103 / (-1)       0.450 / (+1)       352         11       150 / (-1)       23 / (+1)       0.103 / (-1)       0.450 / (+1)       378         12       210 / (+1)       23 / (+1)       0.103 / (-1)       0.450 / (+1)       367         13       150 / (-1)       15 / (-1)       0.186 / (+1)       0.450 / (+1)       359         14       210 / (+1)       15 / (-1)       0.186 / (+1)       0.450 / (+1)       378         15       150 / (-1)       23 / (+1)       0.186 / (+1)       0.450 / (+1)       359         14       210 / (+1)       15 / (-1)       0.186 / (+1)       0.450 / (+1)       359         16       210 / (+1)       23 / (+1)       0.186 / (+1)       0.450 / (+1)       360	6	210 / (+1)	15 / (-1)	0.186 / (+1)	0.150 / (-1)	368	
8       210 / (+1)       23 / (+1)       0.186 / (+1)       0.150 / (-1)       353         9       150 / (-1)       15 / (-1)       0.103 / (-1)       0.450 / (+1)       369         10       210 / (+1)       15 / (-1)       0.103 / (-1)       0.450 / (+1)       352         11       150 / (-1)       23 / (+1)       0.103 / (-1)       0.450 / (+1)       378         12       210 / (+1)       23 / (+1)       0.103 / (-1)       0.450 / (+1)       367         13       150 / (-1)       15 / (-1)       0.186 / (+1)       0.450 / (+1)       359         14       210 / (+1)       15 / (-1)       0.186 / (+1)       0.450 / (+1)       378         15       150 / (-1)       23 / (+1)       0.186 / (+1)       0.450 / (+1)       359         16       210 / (+1)       23 / (+1)       0.186 / (+1)       0.450 / (+1)       369	7	150 / (-1)	23 / (+1)	0.186 / (+1)	0.150 / (-1)	381	
9       150 / (-1)       15 / (-1)       0.103 / (-1)       0.450 / (+1)       369         10       210 / (+1)       15 / (-1)       0.103 / (-1)       0.450 / (+1)       352         11       150 / (-1)       23 / (+1)       0.103 / (-1)       0.450 / (+1)       378         12       210 / (+1)       23 / (+1)       0.103 / (-1)       0.450 / (+1)       367         13       150 / (-1)       15 / (-1)       0.186 / (+1)       0.450 / (+1)       359         14       210 / (+1)       15 / (-1)       0.186 / (+1)       0.450 / (+1)       378         15       150 / (-1)       23 / (+1)       0.186 / (+1)       0.450 / (+1)       359         14       210 / (+1)       15 / (-1)       0.186 / (+1)       0.450 / (+1)       359         16       210 / (+1)       23 / (+1)       0.186 / (+1)       0.450 / (+1)       369	8	210 / (+1)	23 / (+1)	0.186 / (+1)	0.150 / (-1)	353	
10       210 / (+1)       15 / (-1)       0.103 / (-1)       0.450 / (+1)       352         11       150 / (-1)       23 / (+1)       0.103 / (-1)       0.450 / (+1)       378         12       210 / (+1)       23 / (+1)       0.103 / (-1)       0.450 / (+1)       367         13       150 / (-1)       15 / (-1)       0.186 / (+1)       0.450 / (+1)       359         14       210 / (+1)       15 / (-1)       0.186 / (+1)       0.450 / (+1)       378         15       150 / (-1)       23 / (+1)       0.186 / (+1)       0.450 / (+1)       359         16       210 / (+1)       23 / (+1)       0.186 / (+1)       0.450 / (+1)       369	9	150 / (-1)	15 / (-1)	0.103 / (-1)	0.450 / (+1)	369	
11       150 / (-1)       23 / (+1)       0.103 / (-1)       0.450 / (+1)       378         12       210 / (+1)       23 / (+1)       0.103 / (-1)       0.450 / (+1)       367         13       150 / (-1)       15 / (-1)       0.186 / (+1)       0.450 / (+1)       359         14       210 / (+1)       15 / (-1)       0.186 / (+1)       0.450 / (+1)       378         15       150 / (-1)       23 / (+1)       0.186 / (+1)       0.450 / (+1)       359         16       210 / (+1)       22 / (+1)       0.186 / (+1)       0.450 / (+1)       260	10	210 / (+1)	15 / (-1)	0.103 / (-1)	0.450 / (+1)	352	
12       210 / (+1)       23 / (+1)       0.103 / (-1)       0.450 / (+1)       367         13       150 / (-1)       15 / (-1)       0.186 / (+1)       0.450 / (+1)       359         14       210 / (+1)       15 / (-1)       0.186 / (+1)       0.450 / (+1)       378         15       150 / (-1)       23 / (+1)       0.186 / (+1)       0.450 / (+1)       359         16       210 / (+1)       22 / (+1)       0.186 / (+1)       0.450 / (+1)       369	11	150 / (-1)	23 / (+1)	0.103 / (-1)	0.450 / (+1)	378	
13       150 / (-1)       15 / (-1)       0.186 / (+1)       0.450 / (+1)       359         14       210 / (+1)       15 / (-1)       0.186 / (+1)       0.450 / (+1)       378         15       150 / (-1)       23 / (+1)       0.186 / (+1)       0.450 / (+1)       359         16       210 / (+1)       22 / (+1)       0.186 / (+1)       0.450 / (+1)       369	12	210 / (+1)	23 / (+1)	0.103 / (-1)	0.450 / (+1)	367	
14       210 / (+1)       15 / (-1)       0.186 / (+1)       0.450 / (+1)       378         15       150 / (-1)       23 / (+1)       0.186 / (+1)       0.450 / (+1)       359         16       210 / (+1)       22 / (+1)       0.186 / (+1)       0.450 / (+1)       360	13	150 / (-1)	15 / (-1)	0.186 / (+1)	0.450 / (+1)	359	
<b>15</b> 150 / (-1) 23 / (+1) 0.186 / (+1) 0.450 / (+1) 359 <b>16</b> 210 / (+1) 22 / (+1) 0.186 / (+1) 0.450 / (+1) 260	14	210 / (+1)	15 / (-1)	0.186 / (+1)	0.450 / (+1)	378	
	15	150 / (-1)	23 / (+1)	0.186 / (+1)	0.450 / (+1)	359	
10 2107(+1) 237(+1) 0.1867(+1) 0.4307(+1) 369	16	210 / (+1)	23 / (+1)	0.186 / (+1)	0.450 / (+1)	369	
<b>17</b> 180 / (0) 19 / (0) 0.144 / (0) 0.300 / (0) 366	17	180 / (0)	19 / (0)	0.144 / (0)	0.300 / (0)	366	
<b>18</b> 180 / (0) 19 / (0) 0.144 / (0) 0.300 / (0) 364	18	180 / (0)	19 / (0)	0.144 / (0)	0.300 / (0)	364	
<b>19</b> 180 / (0) 19 / (0) 0.144 / (0) 0.300 / (0) 361	19	180 / (0)	19 / (0)	0.144 / (0)	0.300 / (0)	361	

A Figura 12 mostra um diagrama de Pareto para os resultados  $T_d$ , em que o valor de probabilidade (p), tal como é conhecido como nível de confiança, de

0,05 (95%) foi utilizado e todos os efeitos que vão além da linha 0,05 são significativos [42,43]. Este diagrama mostra que os efeitos principais MMA, BPO, MMT H<sup>+</sup> e MPTS não afetaram significativamente a  $T_d$ , o que também ocorre para as interações de segunda ordem (interações entre duas variáveis principais, por exemplo, MMA\*MPTS).

Por outro lado, algumas interações de terceira ordem (são interações entre três variáveis principais, por exemplo, MMA\*MPT\*BPO) mostram efeitos importantes sob os resultados da variável resposta. A interação de terceira ordem entre o MMA, BPO e MMT H<sup>+</sup> (1\*3\*4) maximiza os valores da T<sub>d</sub>, enquanto que as interações entre MPTS, BPO e MMT H<sup>+</sup> (2\*3\*4) e MMA, MPTS e BPO (1\*2\*3) tendem a diminuir a variável resposta. Por sua vez, a interação de terceira ordem entre as variáveis MMA\*TMSM\*MMT H<sup>+</sup> (1\*2\*4) não altera significativamente  $T_d$  para o nível de significância de 95%.

**Figura 12 -** Diagrama de Pareto do planejamento fatorial  $2^4$  com triplicata do ponto central para as variáveis estudadas: (1) MMA (mmol); (2) MPTS (mmol), (3) BPO (mmol) and (4) MMT H<sup>+</sup> (g) sobre a  $T_d$ .



Para se avaliar o modelo obtido pode descrever adequadamente o sistema e verificar a possibilidade de utilizar este modelo para estimar os efeitos, coeficientes e região ótima dos resultados, foi realizada uma análise de variância (ANOVA) [43].

Um modelo ideal deve apresentar uma regressão significativa e uma falta de ajuste insignificante, ou seja, a maior parte da variação total das observações deve ser descrita pela equação de regressão e o restante contido no resíduo. Espera-se ainda que a maior parte dos resíduos esteja no erro puro, o que é referido como erro experimental e não à sua falta de ajuste (diretamente relacionadas com o modelo) [43].

Os resultados da ANOVA são apresentados nas Tabelas 7 e 8. Efeitos das interações principais, coeficientes do modelo, desvio padrão de cada coeficiente,

e a probabilidade para o planejamento fatorial completo com triplicata dos pontos centrais da variável resposta  $T_d$  são dispostos nas tabelas. Um ajuste do modelo linear foi utilizado e apresenta respostas adequadas para a previsão na faixa de variáveis escolhidas, o que o configura como um modelo adequado.

O modelo apresentou um coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) igual a 0,9641, considerado desejável. A função apresentada na Eq. 4 descreve como os efeitos terciários influenciaram na variável resposta de forma significativa para o nível de confiança de 95%:

 $T_{d} = 363.89 - 3.31 (MMA * TMSM * BPO) + 4.69 (MMA * BPO * MMT H^{+}) - 2.81 (TMSM * BPO * MMT H^{+})$ (Eq. 4)

Parâmetros	Efeitos	Coef <sup>1</sup>	Erro <sup>2</sup>	<b>T</b> <sup>3</sup>	p <sup>4</sup>	Comentário
Média	363,89	363,89	0,58	630,28	0,00	-
(1) MMA /mmol	-2,62	-1,31	1,26	-2,09	0,17	Insignificante
(2) MPTS /mmol	1,88	0,94	1,26	1,49	0,27	Insignificante
(3) BPO / mmol	3,88	1,94	1,26	3,08	0,09	Insignificante
(4) MMT H⁺/ g	4,88	2,44	1,26	3,87	0,06	Insignificante
1*2	-4,63	-2,31	1,26	-3,68	0,07	Insignificante
1*3	4,87	2,44	1,26	3,87	0,06	Insignificante
1*4	2,88	1,44	1,26	2,28	0,15	Insignificante
2*3	-2,63	-1,31	1,26	-2,09	0,17	Insignificante
2*4	1,88	0,94	1,26	1,49	0,27	Insignificante
3*4	-4,12	-2,06	1,26	-3,28	0,08	Insignificante
1*2*3	-6,63	-3,31	1,26	-5,27	0,03	Significante
1*2*4	3,87	1,94	1,26	3,08	0,09	Insignificante
1*3*4	9,37	4,69	1,26	7,45	0,02	Significante
2*3*4	-5,63	-2,81	1,26	-4,47	0,05	Significante

**Tabela 7:** Estimativa dos efeitos e seus coeficientes para  $T_d$ 

<sup>1</sup>Coef = Coeficiente. <sup>2</sup>Erro = Coeficiente de erro padrão  $.^{3}T$  = valor- t. <sup>4</sup>p = valor de probabilidade.

A Tabela 8 mostra a soma dos quadrados utilizada para estimar os efeitos e os índices F dos fatores. Estes efeitos foram avaliados por meio do teste t e o nível de significância obtido foi de 5% e o modelo de regressão foi significativo para o nível de 95%. A falta de ajuste foi avaliada por meio do teste - F, o qual determina que se o valor obtido de F para um dado efeito é maior do que o valor de F teórico, este efeito é significativo. Neste trabalho, F<sub>calculado</sub> (2,62) foi menor

do que F<sub>tabulado</sub> (19,00), mostrando que não houve falta de ajuste (valor-p = 0,276). O valor de r<sup>2</sup> obtido estatisticamente indica que o modelo de primeira ordem explica 96,41% da variabilidade da  $T_d$ .

Parâmetros	S.Q.	G.L.	M.Q.	F	р
(1) MMA / mmol	27,6	1	27,56	4,35	0,172
(2) MPTS /mmol	14,1	1	14,06	2,22	0,275
(3) BPO / mmol	60,1	1	60,06	9,48	0,091
(4) MMT H+ / g	95,1	1	95,06	15,01	0,061
1*2	85,6	1	85,56	13,51	0,067
1*3	95,1	1	95,06	15,01	0,061
1*4	33,1	1	33,06	5,22	0,150
2*3	27,6	1	27,56	4,35	0,172
2*4	14,1	1	14,06	2,22	0,275
3*4	68,1	1	68,06	10,75	0,082
1*2*3	175,6	1	175,56	27,72	0,034
1*2*4	60,1	1	60,06	9,48	0,091
1*3*4	351,6	1	351,56	55,51	0,018
2*3*4	126,6	1	126,56	19,98	0,047
Falta de Ajuste	33,2	2	16,62	2,62	0,276
Erro Puro	12,67	2	6,33		
Somatório Total	1279,8	18			

Tabela 8: Análise de variância (ANOVA).

<sup>1</sup>S.Q: soma dos quadrados. <sup>2</sup>G.L: graus de liberdade. <sup>3</sup>M.Q: modelo quadrático. <sup>4</sup>F= valor -F. <sup>5</sup>p = valor de probabilidade. Como discutidos previamente, as interações MMA\*BPO\*MMT H<sup>+</sup>, MMA\*MPTS\*BPO e MPTS\*BPO\*MMT H<sup>+</sup> foram estatisticamente significativas para a temperatura de despolimerização e suas combinações seguem representadas geometricamente em forma de cubo (Figura 13). A utilização de cubos é adequada para representar interações de terceira ordem, permite avaliar o quão significativo um efeito é em relação ao outro quando os níveis das variáveis independentes são maximizados ou minimizados. Nos eixos, x, y e z são representadas as variáveis que apresentaram significância, enquanto que nos vértices dos cubos estão os valores da variável resposta  $T_d$ .

Nas Figuras 13 A, 13 B e 13 C é possível notar que os valores de  $T_d$  apresentados nos vértices dos cubos são diferentes daqueles apresentados na Tabela 6. Isto ocorre porque os valores de  $T_d$  foram tratados estatisticamente, deste modo, os valores  $T_d$  nos vértices do cubo são alterados ao realizar Ocombinações entre níveis -1 e 1 das variáveis principais. Com base nesses resultados, é possível obter materiais com maiores temperaturas de despolimerização.

**Figura 13**- Interpretação geométrica dos efeitos da  $T_d$  no planejamento fatorial  $2^4$  com triplicata do ponto central para as interações significativas: 13 A– MMA, BPO e MMT H<sup>+</sup>, 13B – MMA, MPTS e BPO; 13C - MPTS, BPO e MMT H<sup>+</sup>.



A avaliação do modelo também foi realizada por meio da correlação dos valores preditos e os valores observados (Figura14). Neste gráfico o coeficiente e correlação (r) foi igual a 0,9818, considerado como muito forte [61].

Figura 14 - Gráfico de correlação dos valores preditos versus valores observados dos experimentos.



Após a análise estatística dos dados observou-se que as condições ótimas para a variável resposta temperatura de despolimerização pode ser alcançada com a realização do experimento 7. A combinação de 150 mmol de MMA, 23 mmol TMSM, 0,186 mmol BPO e 0,150 g MMT H<sup>+</sup> atinge  $T_d$  igual a 381 °C, condição ideal para se obter um nanocompósito com o maior valor de  $T_d$ .

Com o estudo dos estágios de decomposição térmica dos nanocompósitos apresentados, foi possível concluir que a estabilidade térmica dos nanocompósitos, estudada no nosso sistema por meio da variável resposta temperatura de despolimerização, está diretamente relacionada ao tipo de cadeias poliméricas que o grupo possui, a combinação dos níveis do planejamento produz materiais com estruturas poliméricas diferentes. No entanto, outros fatores podem contribuir para o aumento da estabilidade térmica dos nanocompósitos. O PMMA apresentou um valor de  $T_d$  igual a 373°C, menor do que o valor de ótimo alcançado que foi de 381°C.

Como relatado na revisão da literatura, a adição de argila no sistema pode melhorar as propriedades térmicas dos materiais, e o aumento da estabilidade em nanocompósitos polímero/argila, está relacionado à dispersão da argila na matriz polimérica. Por isso, se fez necessário o estudo da morfologia dos nanocompósitos para confirmar tal afirmação.

#### 4.4 Estudo Morfológico dos Nanocompósito PMMA-co-PMPTS/ MMT H\*

As estruturas nanométricas dos nanocompósitos PMMA-co-PMPTS/MMT H<sup>+</sup> foram estudadas empregando-se as técnicas de DRX e MET. As distâncias interplanares para a argila e para os nanocompósitos foram calculadas a partir do pico (001), empregando-se a equação de Bragg representada pela Eq. 5) [62]:

$$n\lambda = 2dsen\theta$$
 (Eq. 5)

Aonde n é a ordem de difração (n = 1),  $\lambda$  é o comprimento de onda do raios X (Co-K $\alpha$  -1,79026 Å), d é a distância interplanar média e  $\theta$  é o ângulo incidente de difração em relação da superfície da amostra. No estudo de nanocompósitos polímero-argila, a técnica DRX é utilizada para identificar o grau de intercalação ou esfoliação da argila na matriz polimérica. Por meio desta técnica é possível determinar o espaçamento das camadas compostas pelas estruturas TOT, sendo T= tetraedros de Si e O, O = Octaedros contendo AI, Fe, Mg, entre outros. A morfologia de camadas empilhadas faz com que os raios X difratem, podendo-se calcular a distância entre o topo de uma camada até o topo da próxima camada, que é chamada de distância basal ou interlamelar representada pelo espaçamento d<sub>001</sub> [19].

A Figura 15 apresenta o difratograma de raio X da amostra de argila MMT H<sup>+</sup>(pó). Observa-se um pico mais acentuado em mais baixos ângulos, a banda de reflexão d<sub>001</sub>, que corresponde em  $2\theta = 6,5$  (graus), tem-se que a distância basal para a argila é de 15,2 Å. Na MMT (esmectita) a espessura entre as camadas varia com a natureza dos cátions interlamelares, com a quantidade de água presente na argila ou de outras moléculas polares sem alterar os valores das reflexões cristalinas hkl. Assim, o argilomineral natural não tem distância interplanar basal d<sub>001</sub> fixa [19].



Figura 15: Difratograma de Raios -X da argila MMT H<sup>+</sup>.

As Figuras 16, 17 e 18 apresentam difratogramas de raios X da argila MMT H<sup>+</sup> e dos nanocompósitos AM1, AM11 e AM14. Observa-se que os picos d<sub>001</sub> região em 6,5 graus dos nanocompósitos apresentam menores intensidades se comparados a intensidade do pico d<sub>001</sub> da argila. A diminuição do pico ou ausência do sinal de difração pode indicar a formação de nanocompósitos de

morfologia esfoliada, ou simplesmente à baixa concentração de argila na amostra e/ou limite de detecção da técnica [63].

Para todas as amostras foram calculadas as distâncias interplanares utilizando-se a Lei de Bragg, e os resultados estão representados na Tabela 9. A literatura relata que a compatibilidade entre a argila e o polímero é um fator essencial para atingir a dispersão das lamelas em nível nanométrico [1,64]. Os valores das distâncias interplanares dos nanocompósitos comparados com o valor da distância interplanar da argila, permite inferir se existe interação da argila com a matriz polimérica. Quanto maior for a diferença entre as os valores das distâncias, mais dispersa a argila estará no sistema, o que pode contribuir para um processo de estabilização das camadas poliméricas pela argila aumentando a resistência térmica dos materiais [65].



Figura 16: Difratogramas de raios X da argila MMT H<sup>+</sup> e do nanocompósito AM1.



**Figura 17:** Difratogramas de raios X da argila MMT H<sup>+</sup> e do nanocompósito AM11.



**Figura 18:** Difratogramas de raios X da argila MMT H<sup>+</sup> e do nanocompósito AM14.

Para a interpretação morfológica dos nanocompósitos faz-se necessário a utilização de técnicas complementares, que combinadas com a difração de raios X podem fornecer resultados mais concludentes. A MET é uma técnica muito utilizada no estudo de nanoestruturas e pode ser dar suporte para interpretar os resultados acerca da organização das camadas da argila no nanocompósito. Esta técnica permite a observação de nanoestruturas com uma excelente resolução.

Nas Figuras 19, 20 e 21 estão dispostas imagens de microscopia eletrônica de transmissão para os nanocompósitos AM1, AM11 e AM14. Observa-se nas imagens regiões claras, que são associadas às cadeias poliméricas e regiões mais escuras, referente as lamelas da argila (traços) [64].

Nota-se nas imagens, pontos em que as lamelas da argila estão afastadas umas das outras, entretanto, não há dispersão completa das lamelas da argila na matriz polimérica, sendo visível a presença de aglomerados de argila, denominados de tactóides sequenciados [64].



Figura 19: Imagem de MET para o nanocompósito AM1.

Figura 21: Imagem de MET para o nanocompósito AM11.



Figura 21: Imagem de MET para o nanocompósito AM14.



A distância entre as lamelas da argila também foi medida utilizando-se as imagens de MET, medindo-se as distâncias em três figuras de cada amostra, e para cada imagem 10 distâncias, por meio do Software Imagej [66], tendo uma média de 30 distâncias para cada amostra. Na Tabela 9 são apresentadas as distâncias interlamelares (d<sub>001</sub>) determinadas por difração de raios X, e também o valor médio da distância entre as lamelas (d<sub>L</sub>) obtidos por MET

AMOSTRAS	2θ (graus)	DRX*d (Å)	MET *d∟(Å)	Desvio Padrão* d∟(Å)
MMT H <sup>+</sup>	6,5	15,2	-	
AM 1	ND	ND	15,4	0,05
AM 2	ND	ND	14,7	0,37
AM 3	ND	ND	15,5	0,05
AM 4	ND	ND	16,0	0,31
AM 5	ND	ND	16,7	0,12
AM 6	7,7	13,3	15,3	0,17
AM 7	7,5	13,5	16,8	0,29
AM 8	7,5	13,7	15,7	0,60
AM 9	7,5	13,7	14,5	0,40
AM 10	7,5	13,7	14,9	0,40
AM 11	7,5	13,5	14,2	0,10
AM 12	7,6	ND	15,6	0,34
AM 13	ND	14,1	15,0	0,62
AM 14	7,3	13,3	14,4	0,33
AM 15	7,7	13,9	11,6	0,64
AM 16	7,4	ND	14,0	0,12
AM 17	ND	15,02	14,1	0,41

**Tabela 9:** Dados da distância interplanar ( $d_{001}$ ) obtidos do DRX da MMT H<sup>+</sup> e do DRX e da distância entre as lamelas ( $d_L$ ) MET dos nanocompósitos.

Ao comparar os valores das distâncias interplanares determinadas por DRX e MET, com o valor de d<sub>001</sub> da argila, pode-se notar uma diferença muito pequena, de pouco mais de 1 Å para algumas amostras. Não é possível afirmar que houve um aumento basal da argila nos nanocompósitos, no entanto, pelas imagens é possível inferir que os materiais apresentam morfologia mista, tactóide e esfoliada. A dispersão mesmo que em pequena quantidade da argila na matriz polimérica possivelmente contribuiu para o aumento da estabilidade térmica dos nanocompósitos.

A esfoliação parcial do nanocompósito é um forte indício da compatibilização do MMA e da MMT H<sup>+</sup> gerada a partir do MPTS. Carvalho e colaboradores [13,14], obtiveram nanocompósitos do tipo intercalados utilizando o agente MPTS para a compatibilizar o MMA com a argila montmorilonita organofílica. Contudo, não há relatos na literatura de trabalhos em que o MPTS foi utilizado para a compatibilizar a argila ácida MMT H<sup>+</sup> e o MMA, o que torna o trabalho inovador.

#### 5 CONCLUSÃO

Por meio do planejamento fatorial completo foi possível estudar os efeitos das variáveis e determinar quais foram as interações significativas em relação aos valores de  $T_d$  dos materiais.

Os efeitos significativos foram de terceira ordem e influenciaram os valores da variável resposta  $T_d$  (°C), a saber: interação entre o MMA, o BPO e MMT H<sup>+</sup>; além da interação entre o MMA, o MPTS e o BPO e por fim, a interação entre o MPTS, o BPO e o MMTH <sup>+</sup>. Estes resultados reforçam a importância da técnica de planejamento fatorial para o contexto deste trabalho, uma vez que seria impossível identificar essas interações sem esta ferramenta.

A amostra preparada pela combinação de 150 mmol de MMA, 23 mmol MPTS, 0,186 mmol BPO e 0,150 g MMT H <sup>+</sup> (Experimento 7) apresentou o maior valor de  $T_d$  (381 ° C), o que torna a amostra ideal para testes em aplicações futuras. Foi também possível observar que a maximização / minimização do valor  $T_d$  é ajustável em função das condições experimentais empregadas no processo de síntese.

Um ajuste linear das variáveis pode fornecer uma equação matemática para calcular os valores de  $T_d$ , pois, o valor do coeficiente de determinação R<sup>2</sup> obtido pelo modelo estatístico indicou que o modelo matemático de primeira ordem explicou 96,11 % da variabilidade da  $T_d$ , sendo considerado excelente. Já o coeficiente de correlação obtido a partir do gráfico entre os valores preditos versus observados apresentou um valor de 0,9818 sendo considerada como correlação fortíssima.

Com o estudo térmico dos nanocompósitos pode-se inferir que as etapas de degradação térmica e a estabilidade térmica dos nanocompósitos estão associadas ao tipo de cadeia polimérica do nanocompósito, e também ao grau de dispersão da argila na matriz do polímero. O estudo morfológico confirmou a compatibilização parcial por meio da dispersão das cadeias do copolímero nos espaços lamelares das argilas de alguns sistemas advindas do MPTS entre o MMA e a MMT H<sup>+</sup>. A combinação dos resultados das técnicas DRX e MET permitiu entender a morfologia dos nanocompósitos.

#### 6 PERSPECTIVAS DO TRABALHO

 Obter as curvas termogravimétricas dos Nanocompósitos para ambiente oxidativo, a fim de determinar valores da variável Temperatura de despolimerização.

Comparar os resultados termogravimétricos obtidos da variável
 Temperatura de despolimerização a partir dos dois ambientes (inerte e oxidativo).

 Realizar ensaios por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) nos nanocompósitos sintetizados para avaliar a Transição Vítrea (Tg) dos nanocompósitos.

 Avaliar por Análise Multivariada as variáveis dependentes: Transição Vítrea (Tg) e Temperatura de despolimerização em ambiente oxidativo.

### 7 REFERÊNCIAS

[1] Kickelbick, G. *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization and Applications.* Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbHm: [S.I.], 2007, p 516.

[2] Sanchez, C.; Julia, B.; Belleville, P.; Popall, M. Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites. *J. Mater. Chem.*, 2005, 15, 3559-3592.

[3] Sanchez, C.; Ribot, F. Proceeding of the First International Workshop on Hybrid Organic-Inorganic Materials (Synthesis, Properties, Applications), Bierville (France), 1993; Ed. New J. Chem, 18, 1994.

[4] Judeinstein, P.; Sanchez, C. Hybrid organic–inorganic materials: a land of multidisciplinarity. *J. Mater. Chem.*, 1996, 6, 511-525.

[5] Spirková, M.; Brus, J.; Hlavatá, D.; Kamisová, H.; Matejka, L.; Strachota,
A. Preparation and Characterization of Hybrid Organic–Inorganic Epoxide-Based Films and Coatings Prepared by the Sol–Gel Process. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, 92, 937–950.

[6] Kawasumi, M. The discovery of polymer-clay hybrids. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2004, 42, 819-824.

[7] Usuki, A.; Kawasumi, M.; Kojima, Y.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito,O. J. *Mater. Res.*, 1993, 8, 1174.

[8] Sahoo, P. K.; Samal, R. Fire retardancy and biodegradability of poly (methyl methacrylate)/montmorillonite nanocomposite. *Polym. Degrad. Stab.*, 2007, 92, 1700-1707.

[9] Gilman, J. W. Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. *Applied Clay Science*, 1999, 15, 31-49.

[10] Kalendova, A.; Merinska, D.; Gerard, J. F.; Slouf, M. Polymer/clay nanocomposites and their gas barrier properties. *Polym. Compos.,* 2013, 34, 1418–1424.

[11] Chang, K.; Chen, H.; Lin, C.; Huang, H.; Yeh, J.; Yu, Y. Effect of clay on the corrosion protection efficiency of PMMA/Na+-MMT clay nanocomposite

coatings evaluated by electrochemical measurements. *Eur. Polym. J.*, 2008, 44, 13-23.

[12] Huang, J. C.; Zhu, Z.; Yin, J.; Qian, X.; Sun, Y. Y. Poly (etherimide)/montmorillonite nanocomposites prepared by melt intercalation: morphology, solvent resistance properties and thermal properties. *Polymer*, 2001, 42, 873–877.

[13] Carvalho, H. W. P.; Santilli, C. V.; Briois, V.; Pulcinelli, S. H. Polymer-clay nanocomposites thermal stability: Experimental evidence of the radical trapping effect. *RSC Adv.*, 2013, 45, 22839-22833.

[14] Carvalho, H. P.; Suzana, A. F.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H. Synthesis, Structure, and Thermal Stability of Poly (methyl methacrylate)-co-Poly(3-tri(methoxysilyil)propylmethacrylate)/Montmorillonite Nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.*, 2013, 53, 1253-1261.

[15] Tsai, T. Y.; Lin, M. J.; Chuang, Y. C.; Chou, P. C. Effects of modified Clay on the morphology and thermal stability of PMMA/clay nanocomposites. *Mater. Chem. Phys.*, 2013, 138, 230-237.

[16] Paiva, L. B.; Morales, A. R.; Guimarães, T. R. Propriedades Mecânicas
 de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica.
 *Polímeros*, 2006, 16,136-140.

 [17] Neto Teixeira, E. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para a obtenção de novos produtos com maior valor agregado.
 *Quim. Nova*, 2009, 32, 809-817.

[18] Coelho, A. C. V.; Santos, P. S.; Santos, H. S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas: uma revisão. *Quim. Nova*, 2007, 30, 1282-1294.

[19] Anadão, P. *Tecnologia de Nanocompósitos: Polímero/Argila,* 1. ed.; ARTLIBER: São Paulo, 2012.

[20] Xu, X.; Dieng, Y.; Qian, Z.; Wang, F.; Wen, B.; Zhou, H.; Zhang, S.; Yang,
M. Degradation of poly (ethylene terephthalate)/clay nanocomposites during melt extrusion: effect of clay catalysis and chain extension. *Polym. Degrad. Stab.*, 2009, 94, 113-123.

[21] Christidis, G. E.; Scott, P. W.; Dunham, A. C. Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece. *Appl. Clay Sci.*, 1997, 12, 329-347.

[22] Rodrigues, M. G. F.; Pereira, K. R.O.; Valenzuela, F. R. Obtenção e caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização em catálise. *Cerâmica*, 2006, 52, 260-263.

[23] Adams, J. M. Synthetic organic chemistry using pillared, cationexchanged and acid-treated montmorillonite catalysts—a review. *Appl. Clay Sci.*, 1987, 2, 309-342.

[24] Ugochukwu, C. U.; Jones, M. D.; Head, I. M. David.; Manning, D. A. C.; Fialips, C.I. Effect of acid activated clay minerals on biodegradation of crude oil hydrocarbons. *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, 2014, 88, 185-191.

[25] Tahir, S. S.; Rauf, N. Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay. *Chemosphere*, 2006, 63, 1842-1848.

[26] Habibi, D.; Marvi, O. Montmorillonite KSF clay as an efficient catalyst for the synthesis of 1, 4-dioxo-3, 4-dihydrophthalazine-2 (1H)-carboxamides andcarbothioamides under solvent-free conditions using microwave irradiation. Catal. Commun., 2007, 8, 127-130.

[27] Bieseki, L.; Treichel, H.; Araujo, A. S.; Pergher, S. B. C. Porous materials obtained by acid treatment processing followed by pillaring of montmorillonite clays. *Appl. Clay Sci.*, 2013, 85, 46-52.

[28] Reddy, C. R.; Nagendrappa, G.; Prakash, B. J. Surface acidity study of M n+-montmorillonite clay catalysts by FT-IR spectroscopy: Correlation with esterification activity. Catal. Commun., *2007, 8, 241-246.* 

[29] Ray, S. S.; Okamoto, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.*, 2003, 28, 1539-1641.

[30] Dias, P. M.; Kinouti, L.; Constantino, V. R. L.; Ferreira; A. M. D. C.; Gonçalves, M. B.; Nascimento, R. R.; Petrilli, H. M.; Caldas, M.; Frem, R. C.

G. Spectroscopic Characterization of Schiff Base-Copper Complexes Immobilized in Smectite Clays. *Quim. Nova*, 2010, 33, 2135-2142.

[31] Nguetnkam, J. P.; Kamga, R.; Villiéras, F.; Ekodeck, G. E.; Razafitianamaharavo, A.; Yvon, J. Alteration of cameroonian clays under acid treatment. Comparison with industrial adsorbents. *Appl. Clay Sci.*, 2011, 52, 122-132.

[32] Silva, A. A.; Dahmouche, K.; Soares, B. G. The effect of addition of acrylic acid and thioglycolic acid on the nanostructure and thermal stability of PMMA– montmorillonite nanocomposites. *Appl. Clay Sci.*, 2010, 47, 414-420.

[33] Yamazaki, M. Industrialization and application development of cycloolefin polymer. *J. Mol. Catal. A: Chem.,* 2004, 213, 81-87.

[34] Yu, Y.; Chen, W. Transparent organic–inorganic hybrid thin films prepared from acrylic polymer and aqueous monodispersed colloidal silica. *Mater. Chem. Phys.*, 2003, 82, 388-395.

[35] Messaddeq, S. H.; Pulcinelli, S. H.; Santilli, C. V.; Guastaldi, A. C.; Messaddeq, Y. Microstructure and corrosion resistance of inorganic–organic (ZrO 2–PMMA) hybrid coating on stainless steel. *J. Non-Cryst. Solids*, 1999, 247, 164-170.

[36] Zebarjad, S. M.; Sajjadi, S. A.; Sdrabadi, T. E.; Yaghmaei, A.; Naderi, B. A Study on Mechanical Properties of PMMA/Hydroxyapatite Nanocomposite. *Engineering*, 2011, 3, 795-801.

[37] Bian, L.; Zhu, Z.; Lu, Q. Preparation and luminescence properties of the PMMA/SiO 2/EuL 3· 2H 2 O hybrids by a sol–gel method. *Mater. Sci. Eng.*, B, v. 100, n. 1, p. 53-58, 2003.

[38] Huskić, M.; Žagar, E.; ŽIgon, M. The influence of a quaternary ammonium salt and MMT on the *in situ* intercalative polymerization of PMMA. *Eur. Polym. J.*, 2012, 48, 1555-1560.

[39] Meneghetti, P.; Qutubuddin, S. Synthesis, thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites. *Thermochim Acta*, 2006, 442, 74-77.

[40] Wang, T. L.; Hwang, W. S.; Yeh, M. H. Preparation, properties, and anticorrosion application of poly (methyl methacrylate)/montmorillonite nanocomposites coating on brass via solution polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, 104, 4135-4143.

[41] Alexandre, M.; Dubois, Philippe. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater. Sci. Eng.*, R, 2000, 28, 1-63.

[42] Teófilo, R. F.; Ferreira, M. M. C. Quimiometria II: Planilhas Eletrônicas para Cálculos de Planejamentos Experimentais, um tutorial. *Quim. Nova*, 2006, 29, 338-350.

[43] Neto, B. B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*, 2. ed.; Editora da Unicamp: Campinas, 2003.

[44] Lopes, W. L.; Santelli, R. E.; Oliveira, E. P.; Carvalho, M. F. B.; Bezerra, M.A. Application of multivariate techniques in the optimization of a procedure for the determination of bioavailable concentrations of Se and As in estuarine sediments by ICP OES using a concomitant metals analyzer as a hydride generator. *Talanta*, 2009, 79, 1276-1282.

[45] Çoruh, S.; Geyikçi, F.; Çoruh, U. Removal of Cu2+ from Copper Flotation Wastle Leachant using Sepiolite: Full Factorial Design approach. *Acta Geodyn. Geomater*, 2013, 10, 453-458.

[46] Gajra, B.; Pandya, S. S.; Singh, S; Rabari, H. A Mucoadhesive Hydrogel Films of Econazole Nitrate: Formulation and Optimization Using Factorial Design. *J. Drug Delivery*, 2014, 1-15.

[47] Chagas, N. V.; Meira, J. S.; Anaissi, F. J.; Melquiades, F. L.; Quináia, S.
P.; Felsner, M. L.; Justi, K. C. Preparation, Characterization of Bentonite Clay/Activated Charcoal Composites and 23 Factorial Design Application in Adsorption Studies of Methylene Blue Dye. *Rev. Virtual Quim.*, 2014, 6, 1607-1623.

[48] Costa, T. H. S.; Carvalho, D. L.; Souza, D. C. S.; Coutinho. F. M. B.; Pinto,J. C.; Kokta, B. V. Statistical experimental design and modeling of polypropylene–wood fiber composites. *Polym. Test.*, 2000, 19, 419-428.

[49] Cota, F. P.; Panzeraa, T. H.; Schiavona, M. A.; Christoforoa, A. L.; Borgesb, P. H. R.; Bowenc, C.; Scarpad, F. Full Factorial Design Analysis of Carbon Nanotube Polymer-Cement Composites. *Mater. Res.*, 2012, 4, 573-580.

[50] Carter. C. B.; Williams. D. B. *Transmission Electron Microscopy: I* Specment Preparation. Plenum Press: New York, 1996.

[51] Kestemnbach, H.; Bota FILHO,W. J. Microscopia Eletrônica de Transição e Varredura. Associação Brasileira de Metais: [S.I.], 1994.

[52] Ionashiro, M. Giolito: *Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial.* Giz Editorial: São Paulo, 2004.

[53] Carvalho, H. W. P. O papel da argila na estabilização térmica de nanocompósitos: um estudo da ordem local e a média distância. Ph.D. Dissertação, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, SP, 2012.

[54] Namouchi, F.; Smaoul, H.; Farouti, N.; Zerrouki, C.; Guermazi, H.; Bonnet, B. B. Investigation on eletrical properties of thermally aged PMMA by combined use of FTIR and impedance spectroscopies. *J. Alloys Compd.*, 2009, 469, 197-202.

[55] Kashiwagi, T.; Hirata, T.; Brown, J. E. Thermal and Oxidative Degradation of Poly(methyl methacrylate): Molecular Weight. *Macromolecules*, 1985, 18, 131-138.

[56] Kashiwagi, T.; Morgan, A. B.; Antonucci, J. M.; Vanlandingham, M. R.; Harris, R. H.; Awad, W. H.; Shields, J. R. Thermal and Flammability Properties of a Silica-(Polymethyl Methacrylate) Nanocomposite. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, 89, 2072-2078. [57] Cacioli, P.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Sereiis, A. K.; Solomon, D. H. The Use of Model Compounds in Interpreting the Thermal Degradation of Poly(Methyl Methacrylate). *Polym. Bull.*, 1984, 11, 325-328.

[58] Hirata, T.; Kashiwagi, T.; Brown, J. E. Thermal and Oxidative Degradation of Poly(methyl methacrylate): Weight Loss. *Macromolecules*, 1985, 18, 1410-1418.

[59] Holland, B. J.; Hay, J. N.; The kinectics and mechanisms of the thermal degradation of poly(methyl methacrylate) studied by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy. *Polymer*, 2001, 42, 4825-4835.

[60] Rocha, R. F.; Rosatto, S. S.; Bruns, R. E.; Kubota, L. T. Factorial design optimization of redox properties of methylene blue adsorbed on a modified silica gel surface. *J. Electroanal. Chem.*, 1997, 433, 73-76.

[61] Guilhen, S. N.; Pires, M. A. F.; Dantas, E. S. K.; Xavier, F. V. Validação de Metodologia Analítica para determinação de Mercúrio Total em amostras de Urina por Espectrometria de Absorção Atômica com geração de Vapor Frio (CV-AAS). *Quim. Nova*, 2010, 33, 1285-1290.

[62] Cullity, B. D.; Stock, S. R. *Elements of X-ray diffraction*. 3rd ed. Prentice-Hall: New Jersey, 2001.

[63] Nikolaidis, A. K.; Achilias, D. S.; Karayannidis, G. P. Synthesis and characterization of PMMA/Organomodified montmorillonite nanocomposites prepared by insitu bulk polymerization. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, 50, 571-579.

[64] Yoon, K.; Sung, Y.; Noh, S. K.; Lee, D. Modification of montmorillonite with oligomeric amine derivatives for polymer nanocomposite preparation. *Appl. Clay Sci.*, 2007, 38, 1-8.

[65] Kiliaris, P.; Papaspyrides, C. D. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: na overview of flame retardancy. *Prog. Polym. Sci.*, 2010, 35, 902-958.

[66] Schneider, C. A.; Rasband, W. S.; Eliceiri, K. W. NIH Image to Image J: 25 years of image analysis. *Nat Methods,* 2012, 9, 671-675.

# PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA POR ESTE TRABALHO

## TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS

SANTANA, J.A.; ARAUJO, R. G. O.; LIMA, K. S.; CRUZ, M. C. P.; SARMENTO, V.H.V. Planejamento fatorial aplicado à síntese de nanocompósitos PMMAcoPMPTS/ MMT H<sup>+</sup>. VI Workshop de Quimiometria. 2015, Ilhéus, Bahia, Brasil.

SANTANA, J. A; LIMA, K. S. L; CRUZ, M. C. P; SARMENTO, V. H. V. Study of structural properties of (pmma-co-pmpts)/mmt h+ nanocomposites using multivariate data analysis. XIII Encontro da SBPmat, 2014, João Pessoa, Paraíba, Brasil.

SANTANA, J. A; LIMA, K. S. L; CRUZ, NASCIMENTO, J. D. S. S; M. C. P; SARMENTO, V. H. V. Effect of the use of cetyl trimethyl ammonium chloride in the organophilization of montmorillonite clays. **XIII Encontro da SBPmat, 2014, João Pessoa, Paraíba, Brasil.** 

SANTANA, J. A; LIMA, K. S. L; CRUZ, M. C. P; SARMENTO, V. H. V. Study of structural properties of (pmma-co-pmpts)/mmt h+ nanocomposites using multivariate data analysis. I ESCOLA DE QUÍMICA UFSCAR – UFS, 2014, São Cristóvão, Sergipe, Brasil.

## MANUSCRITO A SER ELABORADO

SANTANA, J. A; ARAUJO, R. G. O, JESUS, F. A; LIMA, K. S. L; CRUZ, M. C. P; SARMENTO, V. H. V.; Full factorial design applied to production and thermal depolymerization analysis of PMMA-co-PTMSM/MMT H<sup>+</sup> nanocomposites. Sendo redigido

PARTICIPAÇÃO EM OUTROS TRABALHOS DESENVOLVIDOS NO PERÍODO

LIMA, K. S.; SANTANA, J. A.; CRUZ, M. C. P; SARMENTO, V. H. V. Estudo das propriedades térmicas e estruturais do compósito híbrido PMMA-Siloxano-Argila. **37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2014, Natal, Rio Grande do Norte, Brasil.** 

CRUZ, M. C. P; LIMA, K. S.; SANTANA, J. A; SARMENTO, V. H. V. Estudo da porcentagem de enxofre elementar na tiolação de nanocompósitos PMMA e

(PMMA-co-PMPTS) com montmorilonita protonada (MMT H<sup>+</sup>) via polimerização *in situ*. **VI Encontro Estadual de Química, 2014, Itabaiana, Sergipe. Brasil.** 

LIMA, K. S; CRUZ, M. C. P; SANTANA, J. A; SARMENTO, V. H. V Estudo morfológico por DRX e SAXS de nanocompósitos (PMMA-co-PMPTS)/MMT KSF. **VI Encontro Estadual de Química, 2014, Itabaiana, Sergipe. Brasil.** 

LIMA, K. S.; SANTANA, J. A.; CRUZ, M. C. P; SARMENTO, V. H. V Montmorillonite (MMT H<sup>+</sup>) effect on the morphology and thermal properties of (PMMA-co-PMPTS) / MMT H<sup>+</sup>) nanocomposites. **XIII Encontro da SBPmat, 2014, João Pessoa, Paraíba, Brasil.** 

LIMA, K. S.; SANTANA, J. A.; CRUZ, M. C. P; SARMENTO, V. H. V Investigation of octanethiol action as chain transfer agent of the PMMA/Montmorillonite and (PMMA-co-PMPTS)/Montmorillonite nanocomposites via *in situ* polymerization. **XIII Encontro da SBPmat, 2014, João Pessoa, Paraíba, Brasil.** 

# 9 APÊNDICES

**Apêndice 01:** Análise termogravimétrica (curvas TG e DTG) dos nanocompósitos A - AM1; B - AM2; C - AM3; D – AM4; E – AM5; e F – AM6.





**Apêndice 02**: Análise termogravimétrica (curvas TG e DTG) dos nanocompósitos G – AM7; H – AM8; I – AM9; J - AM10; K - AM11; e L - AM12.

**Apêndice 03:** Análise termogravimétrica (curvas TG e DTG) dos nanocompósitos M - AM13; N - AM14; O - AM15; P - AM16; Q - AM17 e R - AM18


**Apêndice 04:** Análise termogravimétrica (curva TG e DTG) do nanocompósito S – AM19

