

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

MARIANA PORN TAVARES

Desenvolvimento de nanopartículas híbridas multifuncionais para a
preparação de polímeros retardantes de chama

Porto Alegre
2024

MARIANA PORN TAVARES

Desenvolvimento de nanopartículas híbridas multifuncionais para a
preparação de polímeros retardantes de chama

Trabalho de conclusão de curso apresentado
junto à atividade de ensino “Projeto
Tecnológico – QUI” do curso de Bacharelado
em Química Industrial, como requisito parcial
para a obtenção do grau Bacharela em
Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Tales da Silva Daitx

Coorientador: Profa. Dra. Raquel Santos
Mauler

Porto Alegre

2024

CIP - Catalogação na Publicação

Tavares, Mariana Porn
Desenvolvimento de nanopartículas híbridas
multifuncionais para a preparação de polímeros
retardantes de chama / Mariana Porn Tavares. -- 2024.
54 f.
Orientador: Tales da Silva Daitx.

Coorientadora: Raquel Santos Mauler.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto
de Química, Curso de Química Industrial, Porto Alegre,
BR-RS, 2024.

1. bentonita. 2. Cloisite 20A®. 3. funcionalização.
4. organossilano. 5. retardante livre de halogênios.
I. Daitx, Tales da Silva, orient. II. Mauler, Raquel
Santos, coorient. III. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Mariana Porn Tavares

Desenvolvimento de nanopartículas híbridas multifuncionais para a
preparação de polímeros retardantes de chama

Trabalho de conclusão de curso apresentado
junto à atividade de ensino “Projeto
Tecnológico – QUI” do curso de Bacharelado
em Química Industrial, como requisito parcial
para a obtenção do grau Bacharela em
Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Tales da Silva Daitx

Coorientador: Profa. Dra. Raquel Santos
Mauler

Aprovada em:Porto Alegre, 7 de fevereiro de 2024.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Tales da Silva Daitx
Orientador

Fernanda Trindade Gonzalez
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Profa. Dra. Legna Andreina Colina Vegas
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Profa. Dra. Jessie Sobieski da Costa
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dedico este trabalho a todos que, de certa forma, sempre acreditaram e me apoiaram.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Tales da Silva Daitx pela empatia e paciência demonstrada ao lidar com minhas dúvidas e incertezas ao longo do processo, pois foram um dos fatores determinantes para meu progresso na vida acadêmica. Sou muito grata por teres compartilhado teus conhecimentos.

Ao Instituto de Química e à UFRGS pela infraestrutura oferecida, ao CNPq pelo apoio financeiro.

À Profa. Dra. Raquel Santos Mauler, minha coorientadora, agradeço pela oportunidade de fazer parte do laboratório K218 que, desde então, sempre me demonstrou confiança e acolhimento.

Aos meus pais, Raul e Inez, por nunca medirem esforços para me apoiar, por meio de suporte, com amor e compreensão, para tornar possível essa realização.

Às minhas maiores e mais fiéis companheiras Meena e Lia, por serem meu maior suporte emocional nessa trajetória.

À minha vó Anna Theresinha, por toda a ternura e torcida em forma de orações.

Ao meu padrinho João Batista e à minha madrinha Valquíria, que sempre torceram e me incentivaram a olhar o mundo com mais leveza, a fim de que eu chegue aos meus objetivos.

À minha família e amigos que estiveram presentes e me deram apoio em todos os momentos importantes dessa jornada.

“Na vida, não existe nada a se temer, mas a se entender”.

- Marie Curie

RESUMO

A ampla utilização de materiais poliméricos em nosso cotidiano é impulsionada pela notável combinação de suas propriedades, baixa massa e facilidade de processamento. No entanto, os polímeros também são conhecidos por sua alta suscetibilidade à inflamação frequentemente acompanhada pela geração de gases corrosivos ou tóxicos e pela liberação de fumaça durante a queima. Segundo entrevistas realizadas com órgãos e departamentos responsáveis pela segurança comunitária, como o Corpo de Bombeiros Militar do Rio Grande do Sul, o Instituto Geral de Perícias e o Departamento de Segurança, Prevenção e Proteção contra incêndio, faz-se cada vez mais necessária a pesquisa de alternativas de retardantes de chama mais eficientes e que não liberam compostos tóxicos quando entram em combustão, como o que ocorre com os tradicionais aditivos antichama halogenados. Dentro dessa perspectiva, este trabalho tem como principal objetivo sintetizar nanopartículas híbridas multifuncionais à base de argilominerais lamelares, como a bentonita (Bent) e a Cloisite 20A[®] (C20A), através das suas funcionalizações com compostos orgânicos com potencial para agregarem propriedades antichama a matrizes poliméricas. Para isso, foi realizada a modificação da argila Bent com o organossilano (3-aminopropil)trietoxissilano (APTES) e o (aminopropil)isooctil-POSS, e da argila C20A com o modificador APTES, uma vez que esta argila já possui em sua estrutura um sal de amônio quaternário que atua como um modificador funcional. Após as funcionalizações, as nanopartículas foram caracterizadas pelo modo de difração de raios-X, análise termogravimétrica e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier por refletância total atenuada (FTIR-ATR), sendo possível comprovar a modificação das nanopartículas com sucesso, tornando-as aptas para uma posterior utilização como aditivos retardantes de chama em nanocompósitos poliméricos.

Palavras-Chave: bentonita; Cloisite 20A[®]; funcionalização; organossilano; retardante livre de halogênios

ABSTRACT

The widespread use of polymeric materials in our daily lives is driven by their remarkable combination of properties, such as low weight and ease of processing. However, polymers are also known for their high susceptibility to inflammation, often accompanied by the generation of corrosive or toxic gases and the release of smoke during combustion. According to interviews conducted with community safety organizations and departments, such as the Military Fire Department of Rio Grande do Sul, the General Institute of Forensics, and the Department of Security, Prevention, and Fire Protection, there is an increasing need to research more efficient flame-retardant alternatives that do not release toxic compounds when ignited, as is the case with traditional halogenated flame-retardant additives. From this perspective, this work aims to synthesize multifunctional hybrid nanoparticles based on lamellar argillaceous minerals, such as bentonite (Bent) and Cloisite 20A® (C20A), through their functionalization with organic compounds with the potential to impart flame retardant properties to polymeric matrices. To achieve this, bentonite clay was modified with organosilane (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES) and (aminopropyl)isooctyl-POSS, while C20 clay was modified only with APTES, as this clay already contains a quaternary ammonium salt in its structure, acting as a functional modifier. After functionalization, the nanoparticles were characterized by X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, and Fourier-transform infrared spectroscopy by attenuated total reflectance (FTIR-ATR), confirming the successful modification of the nanoparticles, making them suitable for subsequent use as flame retardant additives in polymeric nanocomposites.

Keywords: bentonite; Cloisite 20A®; functionalization; poly(silsesquioxane); halogen-free flame retardant

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Seção transversal esquemática de um incêndio do polímero, indicando as zonas de reação importantes.....	21
Figura 2 – Esquema do ciclo da combustão.....	21
Figura 3 – Combustão do polímero com e sem retardantes de chama.....	22
Figura 4 – Representação esquemática da preparação de nanocompósitos poliméricos.....	23
Figura 5 – Estrutura cristalina da argila montmorilonita, onde d é a distância basal, C são os cátions intercambiáveis, T são as folhas tetraédricas e O são as folhas octaédricas.	24
Figura 6 – Estrutura química do modificador orgânico da argila Cloisite 20A.....	26
Figura 7 – Estrutura molecular do organossilano empregado na funcionalização da nanopartícula.....	27
Figura 8 – Estrutura molecular do poli(silsesquioxanos) empregado na funcionalização da nanopartícula.....	28
Figura 9 – Mecanismo esperado para as reações da Bent com (a) APTES e (b) POSS.....	34
Figura 10 – Mecanismo esperado para as reações da C20A com APTES.....	35
Figura 11 – Aspecto Visual das nanopartículas bent, s-Bent e s-Bent-POSS.....	36
Figura 12 – Aspecto Visual das nanopartículas C20A e s-C20A.....	36
Figura 13 – Difratoograma das amostras s-Bent-POSS, s-Bent e Bent.....	37
Figura 14 – Difratoograma das amostras C20A e s-C20A.....	38
Figura 15 – Termogramas de TGA e DTG para a amostra de Bent.....	40
Figura 16 – Termogramas de TGA e DTG para a amostra de s-Bent.....	40
Figura 17 – Termogramas de TGA e DTG para a amostra de s-Bent-POSS.....	41
Figura 18 – Termogramas de TGA e DTG para a amostra de C20A.....	42
Figura 19 – Termogramas de TGA e DTG para a amostra de s-C20A.....	43
Figura 20 – Espectros de FTIR-ATR para as amostras de Bent, s-Bent e s-Bent-POSS.	44
Figura 21 – Espectros de FTIR-ATR para as amostras de C20A e s-C20A.....	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados obtidos através das análises de TGA para as amostras de Bent, s-Bent e s-Bent-POSS.....	39
Tabela 2 – Dados obtidos através das análises de TGA para as amostras de C20A s-C20A.	42
Tabela 3 – Valor por quilograma das matérias-primas utilizadas no desenvolvimento do Projeto Tecnológico	46
Tabela 4 – Valor por quilograma das nanopartículas sintetizadas no desenvolvimento do Projeto Tecnológico.	47

LISTA DE SIGLAS

APTES – (3-Aminopropil)triétoxissilano

Bent – Bentonita

C20A – Cloisite C20A®

CBMRS – Corpo de Bombeiros Militar do Rio Grande do Sul

CMAR – Controle de Materiais de Acabamento e Revestimento

DRX – Difração de Raios-X

DSPCI – Departamento de Segurança, Prevenção e Proteção contra incêndio

DTG – Derivada da Perda de Massa

FTIR-ATR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada

IGP – Instituto Geral de Perícias

Mont – Montmorilonita

OMont – Montmorilonita Modificada Organicamente

POSS – Poli(silsesquioxano)

PU – Poliuretano

RS – Rio Grande do Sul

s-Bent – Bentonita Silanizada

s-Bent-POSS – Bentonita Modificada

s-C20A – Cloisite 20A® Silanizada

TAC – Termo de Ajustamento e Conduta

TCE – Tricloroetileno

TGA – Análise Termogravimétrica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.	14
2 OBJETIVOS.	16
2.1 OBJETIVO GERAL.....	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.	17
3.1 POLÍMEROS COMO RETARDANTES DE CHAMA.....	17
3.2 ATIVIDADE EXTENSIONISTA.....	19
3.3 O SISTEMA DE RETARDÂNCIA À CHAMA.....	20
3.4 USO DE NANOPARTÍCULAS COMO ADITIVOS RETARDANTES DE CHAMA.....	22
3.5 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS.....	25
4 MATERIAIS E MÉTODOS.	29
4.1 MATERIAIS.....	29
4.2 OBTENÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS HÍBRIDAS.....	29
4.2.1 Funcionalização da nanoargila Bent.	29
4.2.2 Funcionalização da nanoargila C20A.	30
4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS.....	31
4.3.1 Difração de raio X.....	31
4.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA).....	31
4.3.3 Espectroscopia no Infravermelho por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR).	32
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
5.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS.....	35
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS.....	36
5.2.1 Difração de Raios X (DRX)	36
5.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA)	39
5.2.3 Espectroscopia no Infravermelho por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR).	43
6 AVALIAÇÃO DO IMPACTO ECONÔMICO.	46
7 IMPACTO DA PROPOSTA NA CADEIA TECNOLÓGICA.	49
8 CONCLUSÃO.	50

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	51
--	-----------

1 INTRODUÇÃO

Com o aumento do uso de materiais poliméricos na vida cotidiana, utilizam-se aditivos que estabilizem e minimizem os processos de combustão dos polímeros, para que seu tempo de queima seja retardado ou, até mesmo, não entre no processo de decomposição. Os retardantes de chama desempenham um papel vital na sociedade ao prevenir incêndios, proteger vidas e propriedades, e quanto ao meio ambiente, minimizam a liberação de gases tóxicos, material particulado e substâncias perigosas durante a combustão. Visto isso, contataram-se alguns órgãos e departamentos responsáveis pela segurança comunitária no estado do Rio Grande do Sul e confirmou-se a importância do desenvolvimento de novas alternativas no campo dos retardantes de chama, tentando aumentar a eficiência destes no combate e prevenção de incêndios.

Dentre as estratégias mais utilizadas no desenvolvimento de novos retardantes de chama estão os compostos halogenados, que, no entanto, quando em combustão liberam gases tóxicos para a atmosfera. Como uma alternativa mais consciente, as nanopartículas derivadas de argilominerais ganham destaque nesse cenário, em que seu uso no estado natural ou modificadas organicamente vem sendo extensivamente estudado nos últimos anos para essa finalidade. Esses compostos, especialmente aqueles à base de estruturas lamelares, apresentam pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica e podem ser misturados a materiais poliméricos incrementando as suas propriedades térmicas, mecânicas e de barreira, por exemplo.

Dentro do contexto das propriedades retardantes de chama, o uso de pequenas quantidades de cargas na matriz polimérica, geralmente entre 2% e 5% em massa, revela-se suficiente para induzir melhorias substanciais nesse comportamento. No entanto, para se obter relevantes ganhos nas propriedades, é necessária uma boa esfoliação da argila e dispersão de suas lamelas preferencialmente intercaladas entre as cadeias do polímero, o que é o principal desafio no desenvolvimento de nanocompósitos.

Desse modo, a técnica de funcionalização de nanopartículas é bastante empregada e ganha destaque tanto no meio acadêmico quanto na indústria. Argilas da família das montmorilonitas (Mont), são bastante empregadas nos processos de

funcionalização, os quais propiciam o aumento da afinidade da carga com a cadeia polimérica, onde os grupos orgânicos grafizados na sua superfície, ou intercalados entre suas lamelas, têm papel fundamental nisso.

Considerando que diversos modificadores orgânicos também têm potencial retardante de chama, como no caso dos organossilanos ou poli(silsesquioxanos) alquílicos e nitrogenados, o uso dessas espécies nos processos de funcionalização das nanopartículas tem um efeito sinérgico, onde eles podem atuar tanto elevando as propriedades térmicas, mecânicas e de barreira, por exemplo, do polímero através de uma boa dispersão, quanto atuar retardando ou inibindo o mecanismo de queima desses materiais, uma vez que os grupos nitrogenados podem atuar modificando o mecanismo de combustão e dissipação de calor que ocorre durante um processo de queima do material.

Assim, este Projeto Tecnológico visa realizar a funcionalização e a caracterização de nanopartículas do tipo lamelares empregando diferentes modificadores, a fim de que possam ser utilizadas como aditivos retardantes de chama em materiais poliméricos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste Projeto Tecnológico consiste em modificar quimicamente as nanopartículas híbridas orgânica/inorgânica à base de bentonita (Bent) e Cloisite C20A[®] (C20A) com diferentes modificadores orgânicos.

2.2 Objetivos específicos

A fim de alcançar o objetivo geral deste Projeto Tecnológico, os seguintes objetivos específicos foram traçados:

- Avaliar a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias no campo dos aditivos antichama através de entrevistas com órgãos e departamentos competentes;
- Modificar nanopartículas de Bent e C20A através de reações de troca catiônica e silanização para a obtenção das nanopartículas multifuncionais;
- Avaliar os custos de obtenção das respectivas nanopartículas multifuncionais.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Polímeros como retardantes de chama

Segundo o Instituto Sprinkler Brasil (MORATO, 2022), no ano de 2021, foram registradas 2301 ocorrências de incêndios em estruturas, ou seja, aqueles que ocorrem em depósitos, hospitais, hotéis, escolas, prédios públicos, museus e outros locais. Dentro das diversas categorias de estruturas, os estabelecimentos comerciais, como lojas, shopping centers e supermercados, foram os mais mencionados na imprensa, com 418 casos relatados, seguidos por outras categorias, com 376 registros.

O ano de 2013 foi marcado pela segunda maior tragédia no Brasil em número de vítimas em um incêndio, sendo superada apenas pela tragédia do Gran Circus Norte-Americano, ocorrida em 1961 no Rio de Janeiro. O incêndio na boate Kiss, o qual foi um desastre que matou 242 pessoas e feriu 636 outras, ocorreu na cidade de Santa Maria, no estado brasileiro do Rio Grande do Sul (SCOLA, 2021). O acidente começou ao se acender um instrumento pirotécnico por uma banda musical que realizava uma apresentação artística no local. Esse artefato, conhecido como Sputnik, é um tipo de sinalizador que, segundo a Associação Brasileira de Pirotecnia (ABP), deve ser usado apenas em ambiente externo, pois solta faíscas que chegam a quatro metros de altura.

No ambiente, o sinalizador soltou faíscas que atingiram o teto da boate, incendiando a espuma de isolamento acústico à base de poliuretano (PU) (LOUTFI, 2015), exigida pelo Ministério Público em Termo de Ajustamento e Conduta (TAC) para o funcionamento da casa noturna. A referida espuma, que não tinha proteção antichamas, é um isolamento comum empregado nesses ambientes, e, mesmo após a tragédia, a propriedade antichamas desses componentes continua não sendo exigida pelas legislações vigentes. Mesmo com os esforços para apagar as chamas com água e extintores, o incêndio ocorreu rapidamente, onde, em cerca de três minutos, uma fumaça espessa se espalhou pelo ambiente.

Devido a casos como estes, a indústria da construção civil está continuamente introduzindo novos produtos que fornecem maior estabilidade estrutural e segurança, permitindo assim uma maior confiabilidade, além de construções mais

rápidas e mais econômicas. Assim, o desenvolvimento e o emprego de materiais sintéticos que sejam mecânica e termicamente mais estáveis são relevantes, em que a substituição de produtos naturais não renováveis, como a madeira, ou de polímeros facilmente inflamáveis, como as espumas de PU de isolamentos, é um tema de pesquisa cada vez mais atrativo (KERBER, 2012).

Historicamente, em meados de 1970, com o aumento do consumo de materiais poliméricos, houve uma necessidade ainda maior de prover segurança contra incêndios, sendo desenvolvidos, para tanto, novos retardantes de chamas adequados para os polímeros. Basicamente, os retardadores de chama interferem no processo de combustão do material, não necessariamente impedindo que um material queime, mas dificultando o processo de queima e propagação de chamas através da formação de uma barreira que limita a liberação de calor.

Dentre os principais aditivos, os compostos orgânicos halogenados são amplamente utilizados, sendo bastante eficazes para a maioria dos materiais poliméricos. Entre eles, os mais utilizados são os clorados e bromados, já que possuem baixo custo de produção (MONTEZIN *et al.*, 1998). No entanto, quando esses compostos entram em combustão, há liberação de ácidos halogenados, haletos metálicos e alguns produtos altamente tóxicos, como dibenzodioxinas bromadas e dibenzofuranos, os quais causam sérios problemas ambientais e riscos à saúde humana, como danos aos tecidos e membranas mucosas em exposições significativas (WANG *et al.*, 2001).

Assim, cada vez mais, as pesquisas começam a se concentrar no desenvolvimento e na aplicação de aditivos retardantes livres de halogênio, entre os quais os retardantes intumescentes vêm atraindo a atenção dos pesquisadores. Em geral, estes retardantes são constituídos por três componentes: uma fonte de ácido, como o ácido fosfórico e seus ésteres, os quais, quando liberados, auxiliam a interromper a reação em cadeia da combustão e retardam a propagação do fogo; um agente de carbonização e um agente de expansão, que, quando aquecidos em condições de incêndio, formam uma camada carbonosa que atua como uma barreira que limita a transferência de calor (LV *et al.*, 2005). Dentre estes compostos, ganham destaque os retardantes de chama à base de fósforo, nitrogênio, polifosfato de amônio, nanopartículas de silicatos, borato de zinco e de fósforo vermelho.

3.2 Atividade extensionista

Para compreender a abrangência e a necessidade do uso de retardantes de chama no Brasil, foi necessário entrar em contato com alguns órgãos e departamentos responsáveis pela segurança comunitária, como o Corpo de Bombeiros Militar do Rio Grande do Sul (CBMRS), o Instituto Geral de Perícias (IGP) e o Departamento de Segurança, Prevenção e Proteção contra incêndio (DSPCI).

A fim de se obter dados estatísticos quanto às principais ocorrências de incêndios em estruturas relacionadas a materiais poliméricos, contatou-se presencialmente o CBMRS, em Porto Alegre (RS), onde o Sargento Jorge Luiz da Silva Nunes informou que o comando é responsável por todo o Estado do Rio Grande do Sul, tendo sido, inclusive, acionado para a operação da tragédia do caso da Boate Kiss, e que a corporação trabalha em conjunto com o IGP e o DSPCI.

Em contato com o Chefe da Assessoria de Operações e Defesa Civil, Luiz Gustavo da Silva Lock, este informou que o detalhamento de “causas de incêndios” relacionadas aos polímeros não consta como filtro no atual sistema de registro de atendimentos de incêndios, existindo apenas no detalhamento textual de seus históricos, motivo pelo qual não é possível aferir um valor quantitativo solicitado, e que tão logo seja implementado um novo sistema de registro de ocorrências, estes e outros detalhes periciais serão detalhados, possibilitando a melhor análise de dados.

Como segunda alternativa de obtenção de dados relacionados ao uso de materiais retardantes de chamas, especialmente os nanocompósitos com essa característica, contatou-se o Instituto Geral de Perícias. O perito criminal chefe da divisão de engenharia do IGP do Rio Grande do Sul (RS), Valmor Gomes de Oliveira, informou que a função do Instituto é investigar, em incêndios, o tipo de queima e o caminho percorrido pelo fogo, a fim de determinar se a ignição foi planejada pelo agente causador, configurando um crime, conforme dispõe o art. 250 do Código Penal.

Através da consulta, verificou-se que os dados referentes aos incêndios ocorridos no estado do RS não são contabilizados especificamente conforme a sua causa, mas sim arquivados em histórico textual. O perito criminal pontuou que, mesmo sem ter tais dados contabilizados, é de extrema importância que haja novas alternativas retardantes de chama, uma vez que, em inúmeros casos, os incêndios

residenciais se iniciam por falhas elétricas, gerando um curto-circuito. Apontou, ainda, que o ventilador é um eletrodoméstico grande causador de incêndios, devido à má qualidade das capas de isolamentos dos fios.

Por fim, em contato com o Soldado Especialista em Segurança Contra Incêndio, Wagner Luís, do DSPCI, verificou-se a ausência de legislação reguladora, ou qualquer espécie de normatização, para materiais retardantes de chama em matrizes poliméricas no estado do RS. Entretanto, o CBMRS utiliza como parâmetro a Instrução Técnica 10/2019, mais conhecida como Controle de Materiais de Acabamento e Revestimento (CMAR), redigida pelo Corpo de Bombeiros do Estado de São Paulo.

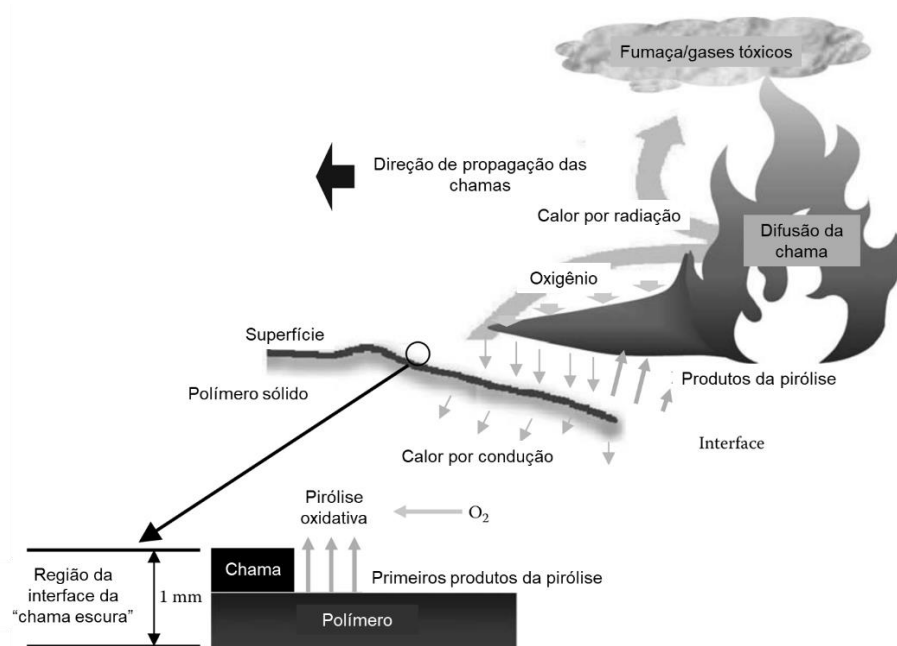
Assim como o Sargento Jorge Luiz da Silva Nunes do CBMRS e o perito criminal Valmor Gomes de Oliveira do IGP, ele também pontuou quanto à necessidade de novas alternativas de retardantes de chama para serem aplicados nessa classe de materiais.

3.3 O sistema de retardância à chama

O termo “retardante de chama” não significa que o material não irá queimar, mas que este irá apresentar certa resistência à queima. O material, resistente as chamas, pode extinguir a queima automaticamente após ser inflamado ou, alternativamente, pode queimar de maneira lenta. Este termo é aplicável a qualquer aditivo que confira resistência à chama a um polímero ou a qualquer polímero capaz de retardar o crescimento da chama quando inflamado (HULL; KANDOLA, 2009).

A Figura 1 apresenta o ciclo do fogo, no qual a chama é alimentada por produtos da pirólise que escapam da superfície do polímero pelo calor que é conduzido da chama em contacto com a superfície do polímero e pelo calor irradiado pela chama. Em seguida, várias partículas sólidas escapam da chama na forma de fumaça acompanhada por espécies gasosas, algumas das quais podem ser tóxicas. As principais reações de degradação ocorrem dentro de um milímetro da interface entre a chama e o polímero, onde as espécies voláteis formadas escapam para a chama, enquanto as espécies mais pesadas permanecem para sofrer reações adicionais e podem eventualmente degradar-se, deixando uma camada carbonosa.

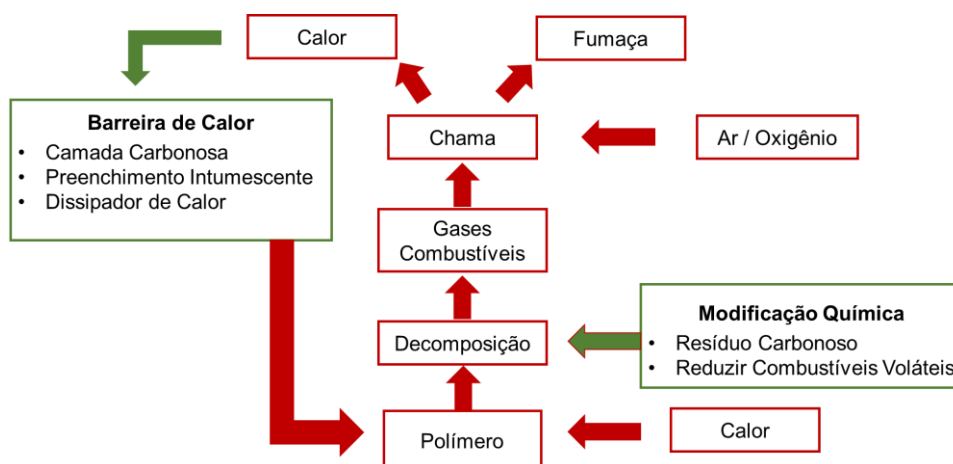
Figura 1 – Seção transversal esquemática de um incêndio de um polímero, indicando as zonas de reação mais importantes.



Fonte: Hull; Kandola, 2009 (adaptado).

Já a Figura 2 apresenta um esquema que ilustra onde os retardadores de chama podem agir no polímero, a fim de que esse ciclo do fogo seja interrompido ou que ocorra em menor velocidade, como, por exemplo, realizando a modificação química desses materiais.

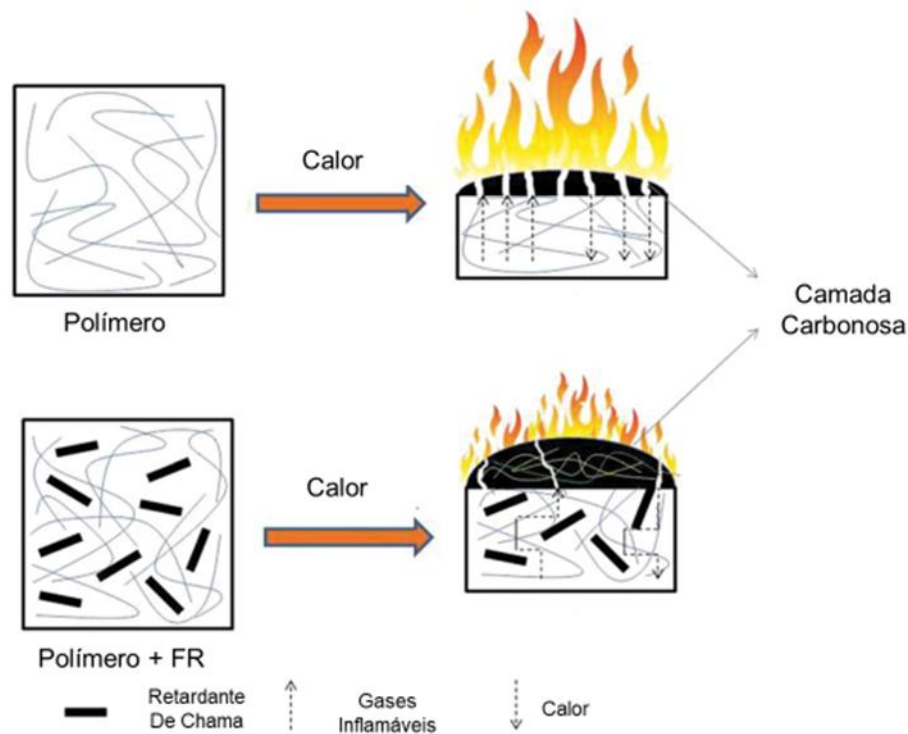
Figura 2 – Esquema do ciclo da combustão em um material polimérico.



Fonte: Hull; Kandola, 2009 (adaptado).

A Figura 3 apresenta um esquema com as diferenças entre a ação do fogo em matrizes poliméricas sem e com a presença de retardantes de chama, onde podemos observar o notável aumento da camada carbonosa na superfície do polímero quando adicionado o retardante de chama.

Figura 3 – Esquema da combustão de um polímero com e sem a presença de retardantes de chama.



Fonte: Xu, 2017 (adaptado).

3.4 Uso de nanopartículas como aditivos retardantes de chama

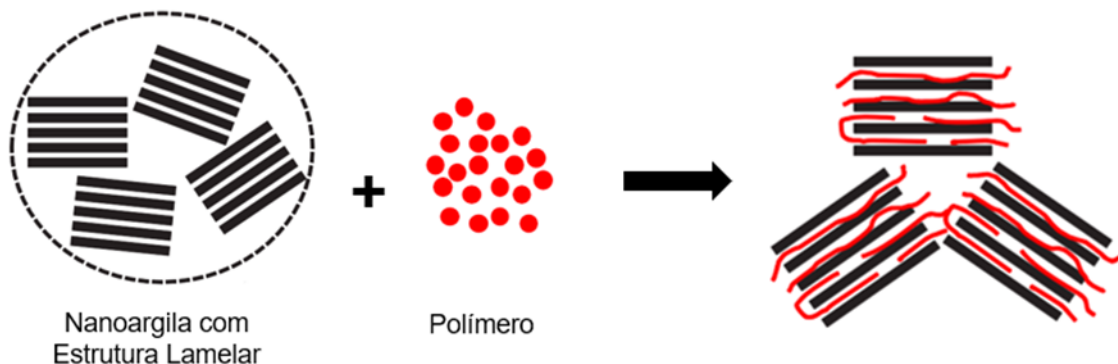
Devido a sua composição multicomponente, os efeitos sinérgicos dos aditivos retardantes de chama precisam ser particularmente levados em consideração, uma vez que o seu bom funcionamento depende também da interação entre as diferentes espécies que o compõem. Basicamente, é necessário que um componente não atue diminuindo ou anulando o efeito do outro, de modo que cada um exerça a sua função com eficiência. Dentre os diversos componentes possíveis para comporem um retardante de chama intumescente, as nanoargilas ganham destaque, uma vez que apresentam características propícias para a aplicação e costumam não interferir negativamente no desempenho dos demais componentes.

Além disso, uma vez que estes agentes precisam ser termicamente estáveis, o uso de nanoargilas se mostra bastante promissor, já que estas apresentam elevada resistência à queima. Adicionalmente, as nanoargilas são facilmente encontradas na natureza, não são tóxicas e não requerem destinação especial de resíduos.

Existem dois processos principais pelos quais o retardamento de chama é alcançado a partir do uso de nanoargilas. O primeiro ocorre através da formação de uma barreira física, que impede que o polímero passe da fase sólida ou viscosa para a fase vapor, reduzindo a vaporização do material através da minimização do fluxo de calor da chama para as cadeias poliméricas. Já o segundo ocorre através da captura radicais formados durante o processo de combustão, os quais criam sucessivas reações de degradação em cadeia que levam à decomposição do material.

Dentre os materiais nanoestruturados existentes, os nanocompósitos à base de polímero e aluminossilicatos lamelares, como a Bent e a C20A, costumam apresentar os melhores resultados (MA *et al.*, 2008). Isso se deve ao fato de que essas argilas apresentam uma estrutura do tipo lamelar, sendo as mais indicadas para essa aplicação, uma vez que as lamelas estruturais podem atuar como camadas de barreira contra a dissipação de calor e gases (Figura 4).

Figura 4 – Representação esquemática da preparação de nanocompósitos poliméricos.



Fonte: do Nascimento, 2016.

A bentonita (Bent) é um mineral constituído principalmente pelo argilomineral do tipo filossilicato Mont, anteriormente denominada esmectita ou material com alto teor de esmectitas. Existem dois tipos de argilas bentoníticas para uso industrial, sendo aquelas que possuem predominantemente o cálcio como cátion trocável e não

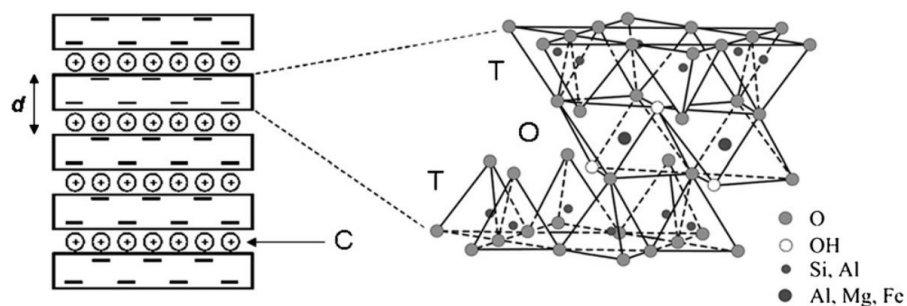
apresentam expansão na presença de água, ou aquelas que, ao contrário, incham em contato com a água, sendo o sódio o cátion interlamelar predominante na estrutura.

Deste modo, as Bent cálcicas têm dificuldade em serem esfoliadas, apresentando um inchamento pequeno e sendo rapidamente precipitadas, o que limita a sua aplicabilidade como nanocarga. Por outro lado, as partículas sódicas apresentam elevada capacidade de adsorção de água, atingindo grandes níveis de esfoliação de suas lamelas e proporcionando usos tecnológicos característicos e exclusivos, principalmente na área de formação de nanocompósitos poliméricos (SILVA; FERREIRA, 2008a).

Estes filossilicatos possuem uma estrutura composta por lamelas cristalinas bidimensionais empilhadas em escala nanométrica. Cada lamela tem uma espessura próxima a 1 nm e um diâmetro médio de algumas centenas de nanômetros, organizando-se em dois tipos de folhas cristalinas, que apresentam estruturas tetraédricas ou octaédricas (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009).

A Bent possui cerca de 70-90% de sua composição composta pelo argilomineral Mont, sendo que este possui fórmula química $C_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$, onde C são os cátions trocáveis, geralmente Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , Li^+ ou Fe^+ , localizados no espaço basal entre as lamelas, e X é o grau de substituição isomórfica, geralmente entre 0,5 e 1,3. Suas partículas são organizadas na forma de placas ou lâminas constituídas por uma folha octaédrica de alumina localizada entre duas folhas tetraédricas de sílica, sendo as três folhas unidas por átomos de oxigênio, enquanto as folhas adjacentes estão unidas por forças de Van der Waals, conforme mostra a Figura 5 (SILVA; FERREIRA, 2008b).

Figura 5 – Estrutura cristalina da argila Mont, onde d é a distância basal, C são os cátions trocáveis, T são as folhas tetraédricas e O são as folhas octaédricas.



Fonte: Silva; Ferreira, 2008b.

Muitos estudos mostraram que, além de tornar o caminho mais tortuoso para os processos de troca de calor, este tipo de nanopartícula aumenta naturalmente a estabilidade térmica e mecânica do polímero ao qual estão misturadas. Geralmente, adições entre 3% e 5% em massa de nanopartículas já servem como reforço e são capazes de atuar como retardantes de chama. Entretanto, frequentemente estas nanopartículas não apresentam uma afinidade desejável com a matriz polimérica, sendo necessária uma etapa de modificação química estrutural nestas para que uma maior compatibilidade entre polímero e carga seja alcançada e, conseqüentemente, melhores efeitos sejam atingidos.

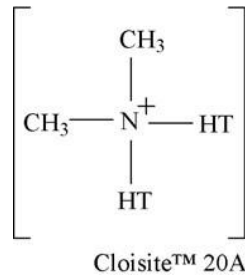
3.5 Modificação química de nanopartículas

Para a aplicação em obtenção de nanocompósitos com melhores propriedades, as argilas Mont frequentemente precisam passar por um processo de funcionalização orgânica, levando à formação de um híbrido orgânico/inorgânico (OMont). Nesta estrutura, os seus cátions metálicos interlaminares são substituídos por cátions orgânicos, que podem ser de amônio, fosfônio, imidazol, anilina ou líquidos iônicos e oligômeros (SANTOS, 2007).

A troca catiônica é essencial devido à natureza naturalmente hidrofílica da argila, o que a torna incompatível especialmente com polímeros apolares. Além disso, o espaçamento basal impede a difusão eficaz do polímero entre as lamelas, dificultando a esfoliação e a dispersão uniforme da argila no polímero, resultando em sua aglomeração e podendo levar a falhas estruturais catastróficas (PAVLIDOU; PAPASPYRIDES, 2008).

Os cátions orgânicos mais empregados derivam de sais de amônio quaternário, como, por exemplo, o sal contido na argila C20A (Figura 6), uma das argilas do tipo Mont mais comercializadas e aplicadas na formação de nanocompósitos poliméricos. Nestes compostos geralmente estão presentes uma ou mais cadeias que atuam como surfactantes, como cadeias carbônicas longas ligadas ao átomo de nitrogênio.

Figura 6 – Estrutura química do modificador orgânico da argila C20A, onde HT se refere ao dialquildimetil amônio



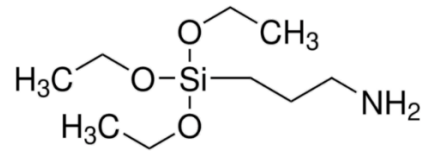
Fonte: BYK.

A fim de melhorar ainda mais a dispersão das nanopartículas, deixando as mais uniformemente distribuídas na matriz polimérica, estudos indicaram que a modificação da superfície de argilominerais com substratos orgânicos, como os organossilanos, tem mostrado resultados promissores na área de nanocompósitos de polímeros com argila (BISCHOFF *et al.*, 2015).

Além disso, os materiais contendo organossilanos exibem taxas relativamente baixas de liberação de calor e podem atuar na criação de barreiras protetoras no material, impactando positivamente na formação de compostos com propriedades antichama. Isso se deve principalmente ao acúmulo de uma camada de sílica na superfície do material quando ele entra em combustão. Assim, uma barreira física é criada e limita a volatilização das cadeias do polímero, fazendo com que a ignição não se propague ou seja propagada de maneira mais lenta (HULL; KANDOLA, 2009).

Além da sílica constitucional destes organossilanos, os grupamentos orgânicos presentes em sua estrutura também têm influência no processo de controle da queima do material. Em especial, grupamentos do tipo tiol e amina têm a capacidade de auxiliar no processo de controle da propagação da chama. Devido à nucleofilicidade destes grupos, eles podem interagir com os componentes formados no processo de combustão e impedem que as reações em cascata, típicas de uma combustão, ocorram livremente. Sendo assim, o organossilano escolhido para realizar a modificação das nanopartículas foi o (3-aminopropil)trietoxissilano (APTES), cuja estrutura pode ser visualizada na Figura 7.

Figura 7 – Estrutura molecular do organossilano APTES empregado na funcionalização das nanopartículas de Bent e C20A.

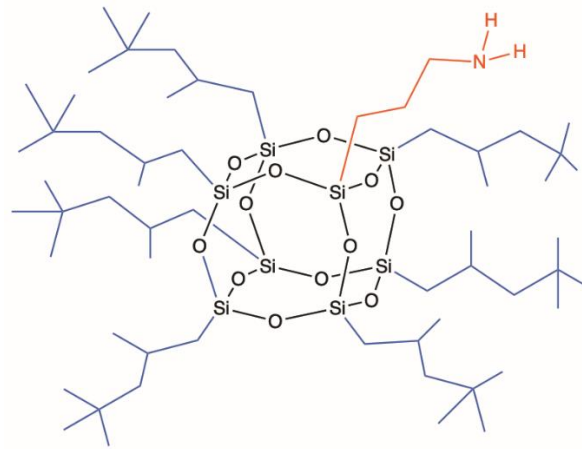


Fonte: Sigma Aldrich.

Além do processo de enxerto na superfície da nanopartícula, se o modificador orgânico puder ser transformado em um sal, ele pode ser incorporado na estrutura através de reações de troca catiônica. Um exemplo de classe de compostos que podem atuar deste modo são os nitrogenados, que em meio ácido podem ser transformados em sais de amônio quaternários. Dentro dessa ideia, estruturas do tipo (aminopropil)isooctil-POSS (POSS) que contenham grupos amina são especialmente úteis na perspectiva do uso de modificadores orgânicos para o desenvolvimento de aditivos antichama.

Conforme mostrado na Figura 8, sua estrutura apresenta uma base de silício e oxigênio, que é termicamente estável e de composição química flexível, com uma variedade de substituintes orgânicos que podem ser anexados a cada átomo de silício das extremidades (ARKLES, 1983; TOMANEK, 1992, p. 173). Assim como os organossilanos, as moléculas de POSS podem ser incorporadas em sistemas poliméricos por meio de mistura, sendo que estudos recentes relatam propriedades mecânicas, térmicas e de inflamabilidade reforçadas com o uso dessas espécies (WEI *et al.*, 2019).

Figura 8 – Estrutura molecular do POSS (aminopropil)isooctil-POSS empregado na funcionalização da nanopartícula de Bent.



Fonte: Hybrid Plastics Inc.

Dentro do exposto, melhorar o comportamento retardador de chama dos polímeros é um grande desafio para estender seu uso a cada vez mais aplicações. Deste modo, este projeto realizará a modificação de nanopartículas de Bent e C20A com o organossilano APTES e o aminopropil(isooctil)- POSS, de modo a obter estruturas híbridas multifuncionais que possam posteriormente ser aplicadas no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos com propriedades retardantes de chama.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Todos os reagentes utilizados no desenvolvimento do Projeto Tecnológico foram obtidos de fontes comerciais, sendo alguns utilizados sem purificação prévia. Os procedimentos de purificação dos demais reagentes estão descritos ao longo da sessão experimental.

- Aminopropil(isooctil)-POSS, fornecido por Hybrid Plastics Inc;
- APTES, fornecido por Sigma Aldrich;
- Argila Bent Argel T, fornecida por Bentonit União Nordeste Ind. e Com. Ltda., composta predominantemente por Mont na forma sódica (Mont-Na⁺);
- Argila Mont modificada organicamente C20A, fornecida pela Southern Clay Products, contendo um surfactante polar [(CH₃)₂N⁺(CH₂CH₂OH)₂];
- Hidróxido de sódio, fornecido por Dinâmica Química Contemporânea Ltda.;
- Peróxido de hidrogênio 30% (v/v) P.A., fornecido por Nuclear;
- Tetraidrofurano, fornecido por Neon Comercial Ltda;
- Tolueno, fornecido por Neon Comercial Ltda.

4.2 Obtenção das nanopartículas híbridas

4.2.1 Funcionalização da nanoargila Bent

A funcionalização da nanopartícula Bent foi baseada em diferentes métodos apresentados na literatura (DAITX *et al.*, 2015; ARSLAN; DOGAN, 2018). Inicialmente, de modo a aumentar a pureza da nanopartícula e a densidade de grupos hidroxila disponíveis para a reação de silanização, a massa de 15 g de Bent foi dispersa em 400 mL de peróxido de hidrogênio 30%, a suspensão resultante foi agitada durante 12 h a temperatura ambiente. Após, as nanopartículas foram

centrifugadas, lavadas com água e novamente dispersas em uma solução de hidróxido de sódio 2 M, sendo mantidas em agitação durante 12 h a temperatura ambiente. Após o período, a argila foi centrifugada e lavada com água até neutralização do pH, sendo posteriormente seca em estufa a 70 °C até peso constante.

Após a purificação e ativação, a massa de 9 g de Bent foi dispersa em 100 mL de tolueno seco e a suspensão ficou sob agitação por 1 h a temperatura ambiente e atmosfera inerte de nitrogênio. Após o período, 2 mL de APTES foram adicionados à suspensão e a reação foi mantida sob agitação durante 16 h a 120 °C. Após, a argila silanizada (s-Bent) foi lavada com tolueno, filtrada e seca em estufa a 70 °C até peso constante.

Após a primeira etapa de funcionalização, realizou-se uma etapa de modificação da nanopartícula através de um mecanismo de troca catiônica. Para isso, a massa de 4,4 g de s-Bent foi dispersa em 44 mL de água deionizada e a suspensão resultante ficou sob agitação por 1 h. Simultaneamente, a massa de 5,28 g de aminopropil(isooctil)-POSS foi solubilizada em uma mistura de 50 mL de tetraidrofurano e 1 mL de ácido clorídrico concentrado para a formação do sal de amônio quaternário correspondente a partir do grupo amina estrutural do POSS. Após o período de 1 h, a solução de POSS foi vertida na suspensão de s-BENT e a mistura resultante ficou sob agitação por 12 h em temperatura ambiente. Após o período, a argila modificada (s-Bent-POSS) foi lavada com tetraidrofurano, filtrada e seca em estufa a 70 °C por cerca de 48 h.

4.2.2 Funcionalização da nanoargila C20A

A funcionalização da nanopartícula C20A foi baseada em diferentes métodos apresentados na literatura (DAITX *et al.*, 2015; ARSLAN; DOGAN, 2018). Inicialmente, de modo a aumentar a densidade de grupos hidroxila disponíveis para a reação de silanização, a massa de 15 g de C20A foi dispersa em uma solução de hidróxido de sódio 2 M, sendo mantidas em agitação durante 12 h a temperatura ambiente. Após o período, a argila foi centrifugada e lavada com água até neutralização do pH, sendo posteriormente seca em estufa a 70 °C por cerca de 48 h.

Após a ativação, a massa de 10 g de C20A foi dispersa em 100 mL de tolueno seco e a suspensão ficou sob agitação por 1 h a temperatura ambiente e atmosfera inerte de nitrogênio. Após o período, 2 mL de APTES foram adicionados à suspensão e a reação foi mantida sob agitação por 16 h a 120 °C. Após, a argila silanizada (s-C20A) foi lavada com tolueno, filtrada e seca em estufa a 70 °C por cerca de 48 h.

4.3 Caracterização das nanopartículas

4.3.1 Difração de Raios-X

As análises de DRX foram realizadas para as nanopartículas de Bent e C20A puras e modificadas. As medições foram realizadas em um equipamento Siemens D-500 operando à temperatura ambiente no modo de reflexão. As medidas foram realizadas usando uma radiação incidente de Cu K α de $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ com um passo de $0,05^\circ \text{ min}^{-1}$ de 3° a 45° . O espaçamento basal (espaçamento d) dos argilominerais foi estimado a partir da reflexão (001) usando a lei de Bragg, conforme descrito na Eq. 1. Todos os padrões de difração foram normalizados para a reflexão da maior intensidade.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (1)$$

Onde, n corresponde à ordem de difração, λ ao comprimento de onda da radiação incidente, d corresponde ao espaço interlamelar e θ ao ângulo de difração (CANEVAROLO JR., 2004).

4.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA foram realizadas para as nanopartículas de Bent e C20A puras e modificadas. As medidas foram realizadas utilizando um equipamento TA Instruments Q50. As amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ da temperatura ambiente até $700 \text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de nitrogênio com um fluxo de 60 mL min^{-1} .

4.3.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)

As análises de FTIR-ATR foram realizadas para as nanopartículas de Bent e C20A puras e modificadas. As medidas foram realizadas utilizando um equipamento FTIR Bruker Alpha operando no modo ATR e equipado com cristal de seleneto de zinco. As medidas foram realizadas utilizando 64 varreduras com uma resolução de 4 cm^{-1} e operando em uma faixa de 4000 cm^{-1} a 850 cm^{-1} .

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

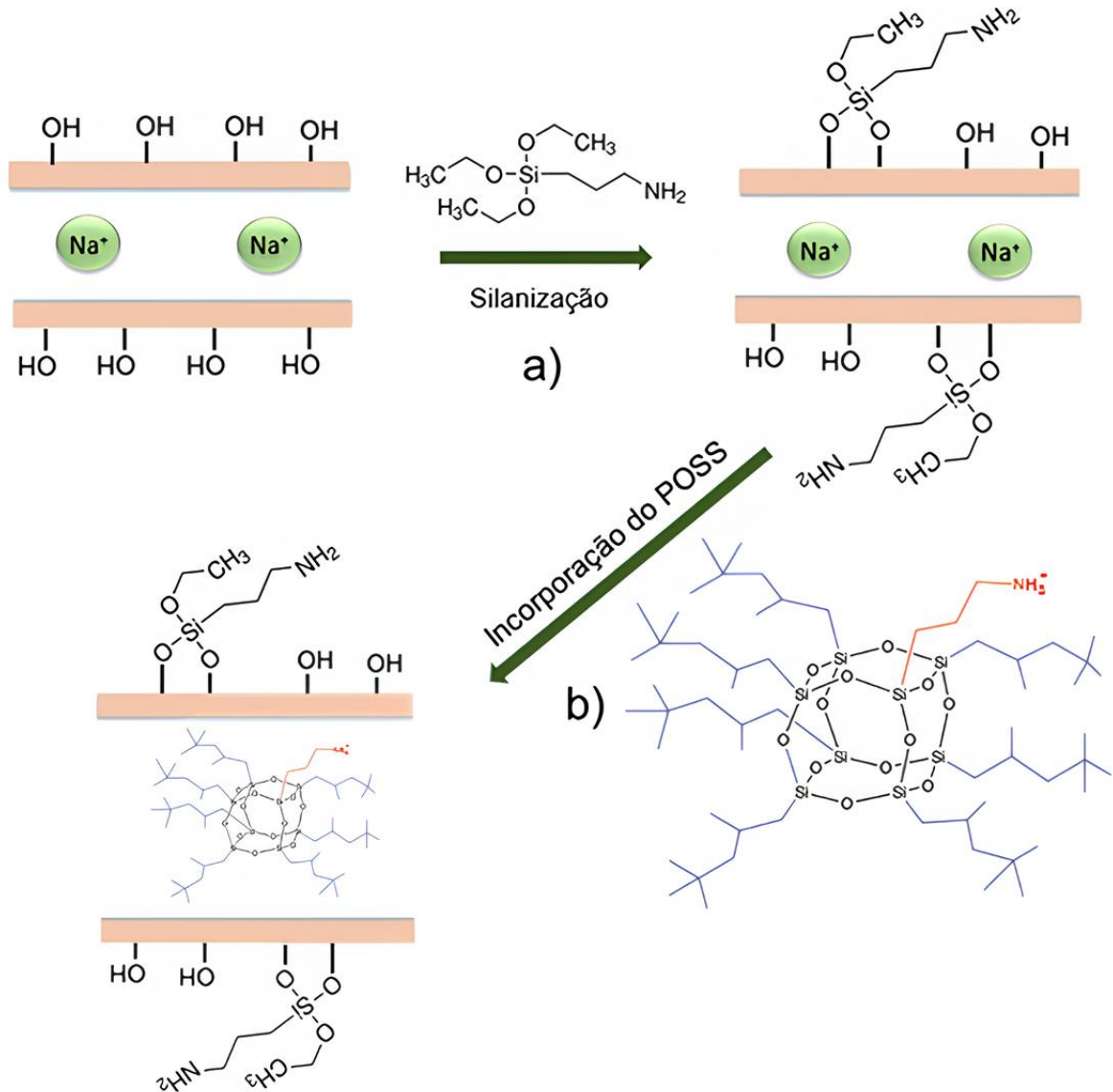
Uma nanopartícula híbrida multifuncional é uma estrutura de base orgânica/inorgânica, geralmente contendo um núcleo inorgânico, e que apresenta pelo menos dois distintos grupos orgânicos ligados à sua estrutura. Assim, estes compostos têm por característica desempenhar mais de um comportamento, onde cada um dos grupos inseridos agrega uma característica diferente. Este tipo de estrutura é especialmente interessante, pois estes grupos orgânicos podem atuar em sinergismo, permitindo assim que a nanopartícula desempenhe uma função ainda mais específica.

Apesar de apresentarem uma estrutura complexa, os métodos de obtenção dessas nanopartículas são relativamente simples de serem conduzidos. Diferentemente das nanopartículas do tipo Janus, que apresentam faces bem específicas e contendo apenas um tipo de grupo orgânico enxertado em cada uma delas (DAITX *et al.*, 2019), as nanopartículas multifuncionais não precisam ter uma distribuição dos seus grupos funcionais tão rigorosa, sendo que estes podem ser adicionados na estrutura tanto em uma única etapa, quanto em etapas separadas.

No contexto do Projeto Tecnológico, as nanopartículas do tipo lamelares têm características que permitem a obtenção desse tipo de estrutura. Uma vez que a nanopartícula de Bent apresenta uma estrutura inorgânica contendo apenas íons de sódio trocáveis interlamelares, o desenvolvimento da nanopartícula proposta passa pela substituição do íon sódio interno por um grupo orgânico catiônico e pela inserção de um composto orgânico na sua superfície externa.

A Figura 9 apresenta o esquema de formação das nanopartículas s-Bent-POSS, onde a primeira etapa realizada é a reação de silanização em atmosfera inerte, necessária para evitar que o organossilano se aglomere devido a reações de oligomerização, garantindo assim uma distribuição mais homogênea do modificador pela superfície da argila; seguida pela etapa de troca catiônica, onde o derivado de POSS protonado é trocado pelos íons de Na⁺ presentes na argila.

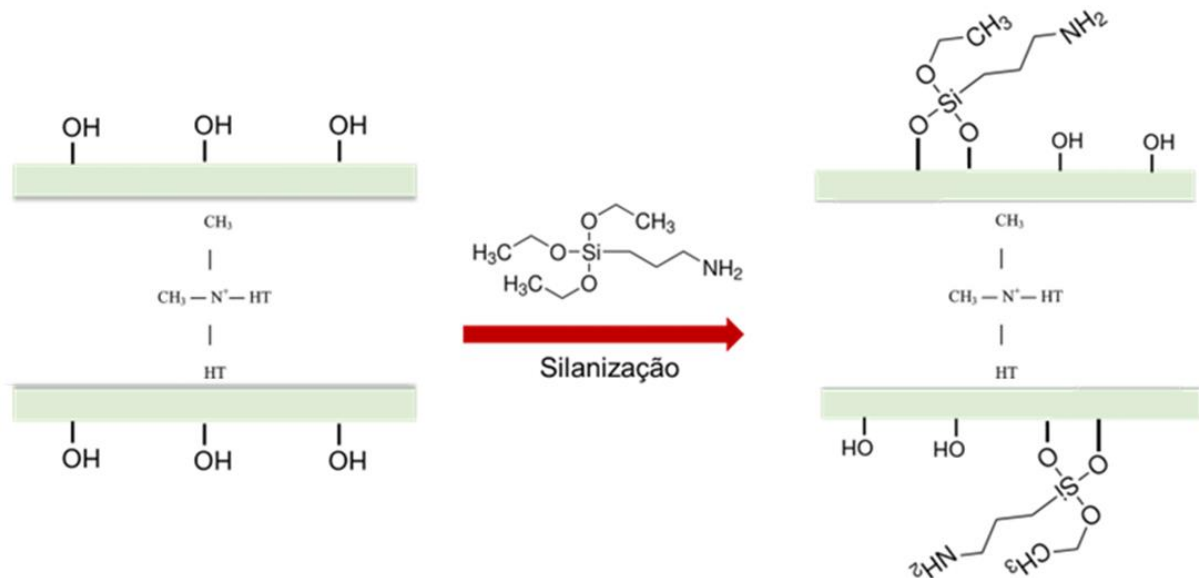
Figura 9 – Esquema de formação das nanopartículas s-Bent (a) e s-Bent-POSS (b).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Já para a nanopartícula de C20A, que apresenta cátions orgânicos em sua estrutura interna, a etapa de troca catiônica utilizada para a Bent não se faz necessária. Assim, apenas a silanização da superfície externa em atmosfera inerte foi executada para gerar a nanopartícula multifuncional. A Figura 10 abaixo apresenta o esquema de formação das nanopartículas s-C20A.

Figura 10 – Esquema de formação das nanopartículas s-C20A.



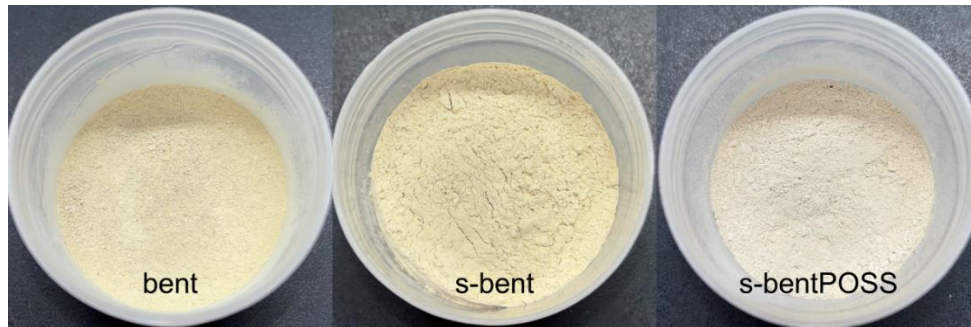
Fonte: Elaborada pelo autor.

Assim, espera-se que as diferentes nanopartículas desenvolvidas neste trabalho apresentem tanto uma afinidade com a matriz polimérica, como por exemplo poli(acetato de vinila) e o PU, ao qual poderão ser dispersas futuramente, quanto atuem mais eficientemente como retardantes de chama quando incorporadas a essas matrizes.

5.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS

Após as reações de silanização, as nanopartículas s-Bent apresentaram um aspecto amarelado muito semelhante a Bent original, conforme pode ser observado na Figura 11. Já quando a incorporação de POSS foi realizada, a amostra se apresentou na forma de um pó mais claro, indicando uma possível modificação estrutural.

Figura 11 – Fotografias nas nanopartículas de Bent, s-Bent e s-Bent-POSS.



Fonte: Elaborada pelo autor.

De modo semelhante, a nanopartícula de C20A, que se apresenta naturalmente com uma coloração branca, mudou o seu aspecto para um pó amarelado quando comparada à argila não modificada, conforme pode ser observado na Figura 12.

Figura 12 – Fotografias das nanopartículas de C20A e s-C20A



Fonte: Elaborada pelo autor.

Além disso, não foi observado aglomeração ou mudança drástica de hidrofobicidade nas nanopartículas após todas as reações de modificação, onde todas apresentaram-se na forma de um pó fino, posteriormente a maceração.

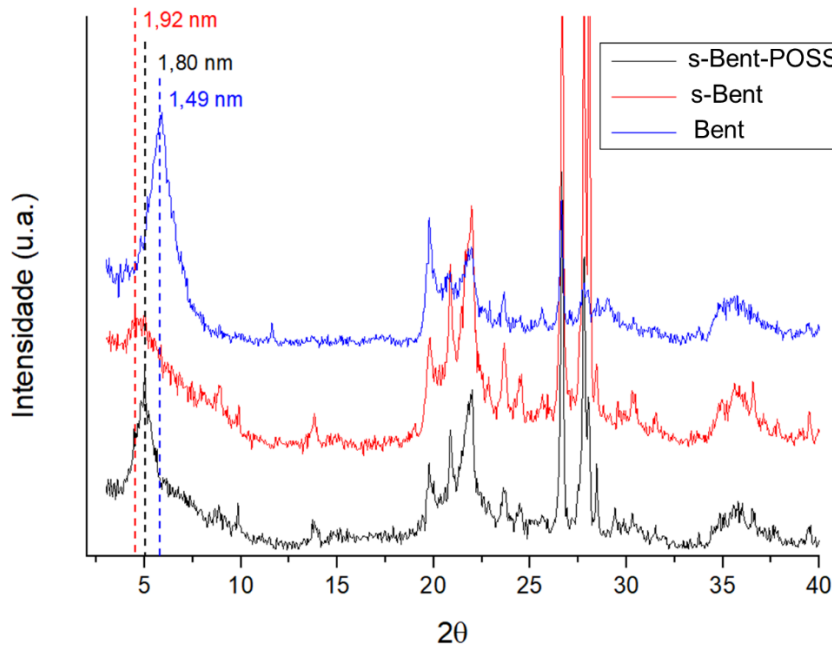
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

5.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 13 apresenta os difratogramas de DRX das nanopartículas Bent, s-Bent e s-Bent-POSS. De um modo geral, é possível observar um deslocamento dos sinais correspondentes ao plano de reflexão (001). Entretanto, devido ao maior

tamanho da molécula do modificador em comparação com o cátion trocável Na^+ , esperava-se um aumento mais significativo.

Figura 13 – Difratomogramas para as amostras de Bent, s-Bent e s-Bent-POSS.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A reflexão correspondente ao plano (001) da argila Bent, observada em $2\theta = 5,9^\circ$, apresentou modificação tanto para a amostra de s-Bent quanto para a s-Bent-POSS, indicando que já na primeira etapa ocorreu a inserção de grupos orgânicos nos espaçamentos basais. Nesta etapa, o espaçamento sofreu uma alteração de 1,49 nm para 1,92 nm, sugerindo a incorporação do APTES entre as lamelas da argila.

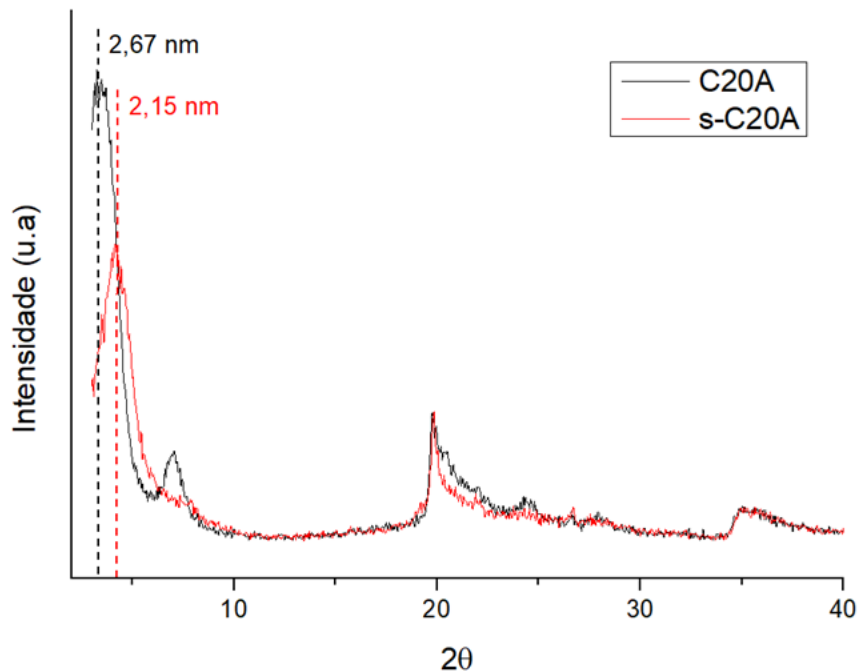
Todavia, este comportamento não era esperado, uma vez que as condições da reação de silanização favorecem a graftização na superfície externa da nanopartícula. Possivelmente, o meio reacional estivesse ácido, o que pode ter gerado a protonação do grupo NH_2 do APTES e levado à formação de um sal de amônio quaternário, que então, pode intercalar entre as lamelas da argila via troca catiônica (DAITX *et al.*, 2015).

Já quando o modificador do tipo POSS foi empregado, uma leve diminuição do espaçamento foi observada, contrariamente ao comportamento que era esperado, pois a molécula de aminopropil(isooctil)-POSS apresenta maior tamanho.

Possivelmente, por já existirem moléculas de APTES protonadas dentro das galerias, o POSS acabou encontrando uma barreira que limitou a sua incorporação. Assim, é possível que as moléculas de POSS tenham majoritariamente enxertado na superfície externa das argilas e não no espaçamento interbasal.

Como já esperado, a amostra de C20A apresentou um espaçamento basal característico para a estrutura. Comparada a amostra de C20A da Figura 14, pode-se observar um deslocamento em 2θ de $5,9^\circ$ para $3,4^\circ$.

Figura 14 – Difratogramas para as amostras de C20A e s-C20A.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Entretanto, um comportamento não esperado foi observado para a amostra silanizada, corroborando a observação realizada anteriormente para a amostra de s-Bent. Possivelmente, o APTES também tenha protonado neste processo, levando assim a algumas trocas com os sais de amônio quaternário originais da C20A. Deste modo, observa-se que o espaçamento basal passou de 2,67 nm para 2,15 nm, indicando que alguns grupos tenham sido trocados pelo organossilano possivelmente protonado.

5.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

De maneira a validar a funcionalização da argila Bent com APTES e o derivado de POSS, análises de TGA foram empregadas para cada etapa de funcionalização e para a argila pura após as etapas de pré-tratamento. As análises foram realizadas em atmosfera inerte de nitrogênio, de modo a evitar que a atmosfera oxidante interfira nas interpretações e comprovações das reações de modificação. Os dados obtidos para as amostras estão contidos na Tabela 1 e nas Figuras 15, 16 e 17, onde $T_{5\%}$ corresponde à temperatura de cinco por cento de perda em massa e T_p é a temperatura do pico máximo de degradação.

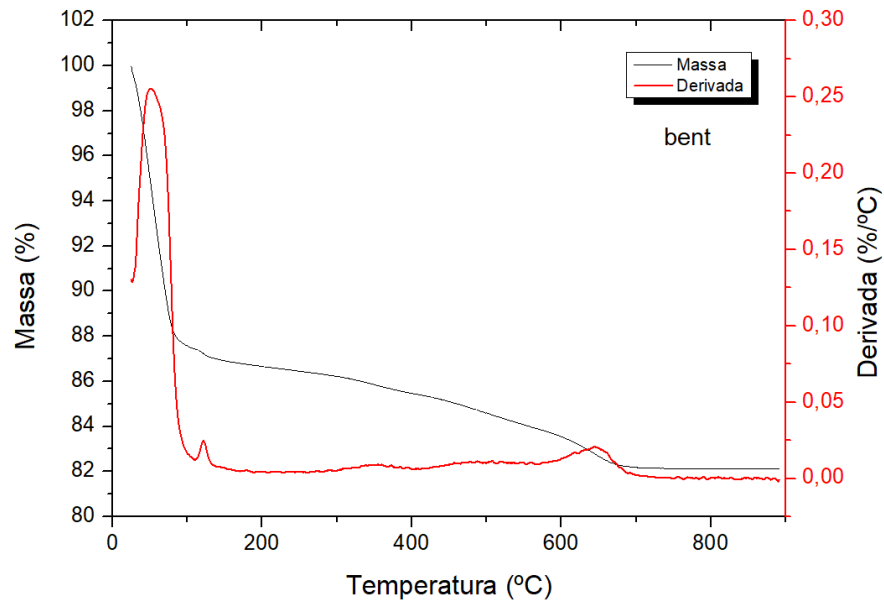
Tabela 1 – Dados obtidos através das análises de TGA para as amostras de Bent, s-Bent e s-Bent-POSS.

Amostra	$T_{5\%}$ (°C)	T_p (°C)	Resíduo (%)
Bent	80	650	87
s-Bent	463	315/460/650	90
s-Bent-POSS	330	350/480/615	77

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como pode ser observado, comparando os termogramas das Figuras 15 a 17, há indícios de incorporação tanto de APTES quanto do POSS nas estruturas. O termograma da argila não modificada (Figura 15) mostra uma perda de massa mais significativa na faixa dos 100 °C, relacionada à umidade na amostra, e uma segunda região de perda de massa em uma ampla faixa entre 430 °C e 675 °C, relacionada principalmente a uma perda de água intersticial. Maiores teores de perda de massa não são observados para esse tipo de estrutura, uma vez que seus grupos estruturais à base de óxidos de silício e alumínio apresentam elevada estabilidade térmica.

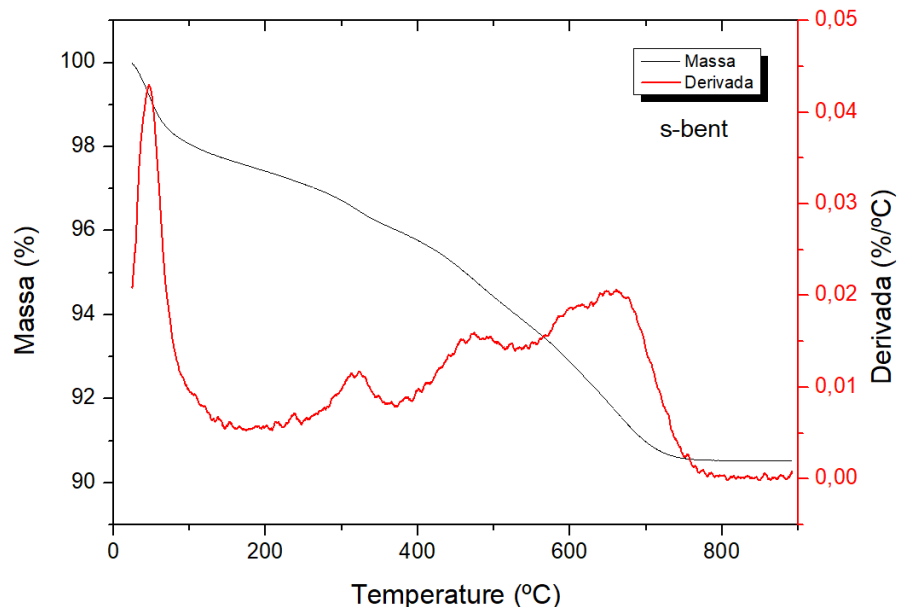
Figura 15 – Termogramas de TGA e DTG para a amostra de Bent.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Já para a amostra de s-Bent (Figura 16), novas etapas de perda de massa são observadas, indicando a possível inserção dos grupos principalmente na superfície externa da argila. Estas novas perdas são encontradas principalmente na faixa de 300 °C a 450 °C, sendo relacionadas principalmente à cadeia orgânica do APTES que se decompõe nessa faixa de temperaturas.

Figura 16 – Termogramas de TGA e DTG para a amostra de s-Bent.



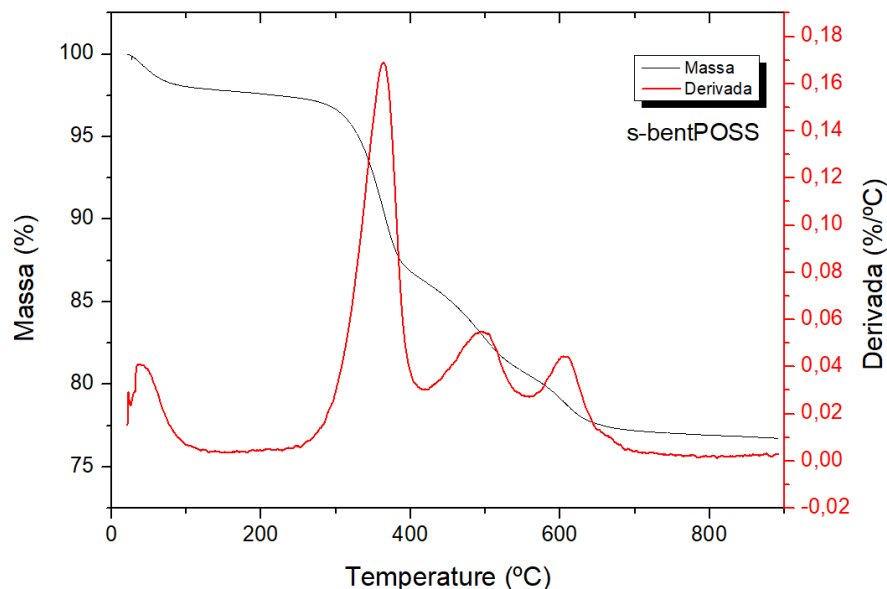
Fonte: Elaborada pelo autor.

Apesar de o DRX indicar que existe uma inserção de APTES dentro das lamelas da argila, o que ocorre quando este composto está em sua forma protonada, a menor perda de água da amostra em comparação com a argila pura é um forte indicativo de que uma porção do organossilano está grafitizada na superfície externa dessa argila (CARLI *et al.*, 2013). Isso ocorre uma vez que os organossilanos ocupam os sítios responsáveis por adsorver a umidade na superfície da amostra, diminuindo assim a hidrofiliabilidade.

Em relação à amostra de s-Bent-POSS, que possui, além do organossilano, o sal de amônio derivado do POSS, há mudança do perfil de decomposição da amostra e, principalmente, com uma maior perda de massa na faixa dos 350 °C, sugerindo a sua incorporação. Uma vez que o POSS apresenta uma maior proporção de grupos orgânicos, que se decompõem nesta faixa de temperaturas, em relação ao APTES, a elevação na quantidade de matéria decomposta comprova a sua incorporação.

Além disso, a menor quantidade de resíduo nessa amostra em relação às demais pode indicar uma incorporação em grande proporção das moléculas de POSS, mesmo que este composto não esteja necessariamente entre as lamelas da argila, como originalmente era esperado.

Figura 17 – Termogramas de TGA e DTG para a amostra de s-Bent-POSS.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Já em relação as nanopartículas de C20A e s-C20A, os dados obtidos para as amostras estão contidos na Tabela 2 e nas Figuras 18 e 19, onde $T_{5\%}$ corresponde à temperatura de 5% de perda em massa e T_p é a temperatura do pico máximo de degradação.

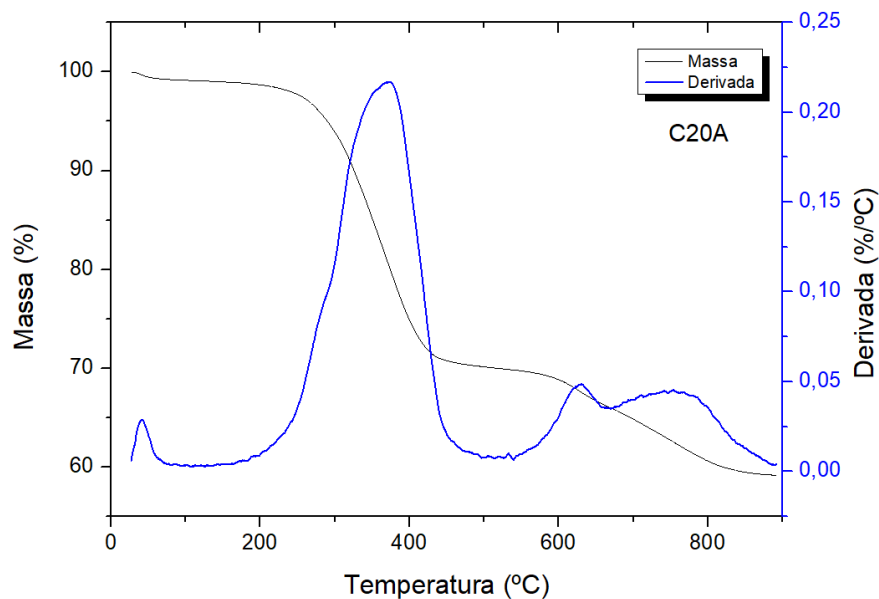
Tabela 2 – Dados obtidos através das análises de TGA para as amostras de C20A s-C20A.

Amostra	$T_{5\%}$ (°C)	T_p (°C)	Resíduo (%)
C20A	289	372/630/753	60
s-C20A	302	341/471	67

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como pode ser observado, comparando os termogramas das Figuras 18 e 19, há indícios de incorporação de APTES na amostra. O termograma da Figura 18 mostra uma perda de massa mais significativa entre 200 °C e 400 °C, relacionada principalmente à decomposição das hidroxilas e dos grupos alifáticos do modificador orgânico natural da C20A. Além destes, uma terceira perda de massa na faixa entre 550-850°C, relacionada à presença de hidroxilas intersticiais e à continuação da degradação do cátion orgânico, também pode ser observada.

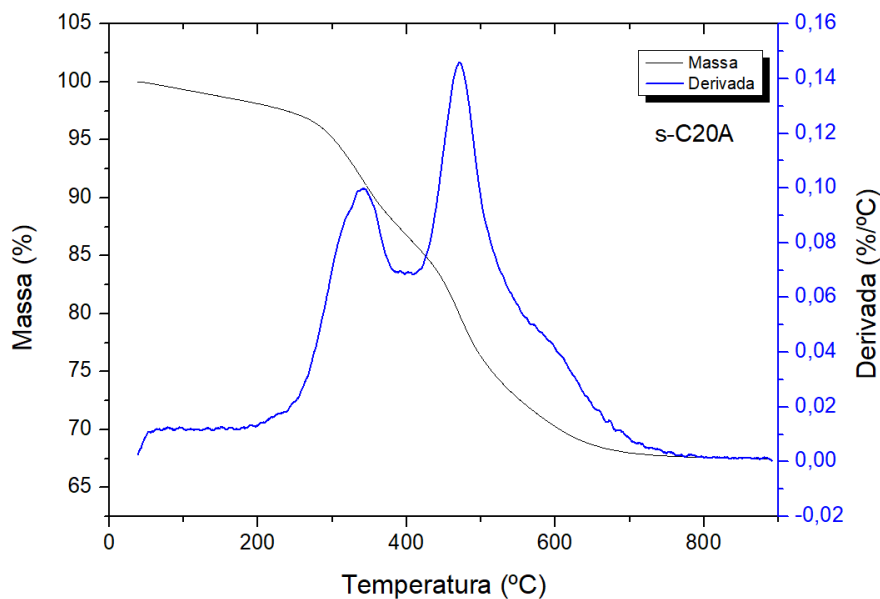
Figura 18 – Termogramas de TGA e DTG para a amostra de C20A.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Enquanto isso, para a amostra silanizada foram identificados novos sinais de perda de massa entre 300 °C e 450 °C, sendo que o sinal principal observado na argila pura agora aparece desdobrado em dois. Além disso, a perda de massa ocorre aparentemente em dois eventos contínuos de degradação entre 200-700°C. Esse grande evento corresponde principalmente às somas das degradações do aminosilano graftizado e do cátion presente nas lamelas da C20A, respectivamente.

Figura 19 – Termogramas de TGA e DTG para a amostra de s-C20A.



Fonte: Elaborada pelo autor.

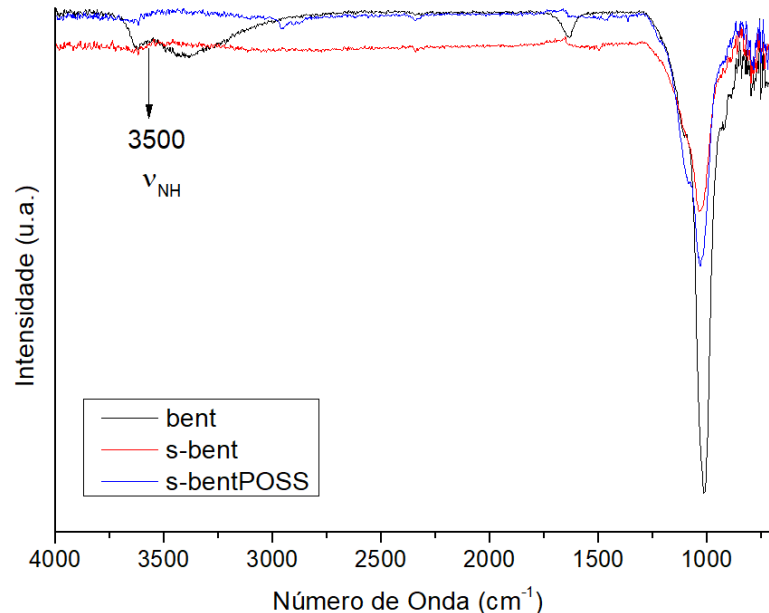
5.2.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)

De modo a confirmar as reações de graftização do APTES e a inserção do derivado de POSS nas amostras de argila, foram realizadas análises de FTIR-ATR para as amostras de Bent pura e funcionalizadas. Através dos espectros da Figura 20, é possível observar intensos picos de absorção em aproximadamente 1110 cm^{-1} relacionado às ligações R-Si-OH presentes tanto na argila quanto no organossilano hidrolisado e sinais em 2950 cm^{-1} e 2890 cm^{-1} , relacionados aos estiramentos das ligações $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$. Além destes, um sinal próximo a 3500 cm^{-1} , relacionado à deformação angular N-H, e por volta de 1550 cm^{-1} , também relacionado ao grupo -NH_2 , corroboram as demais análises.

Cabe ressaltar que essa região de 3500 cm^{-1} também é uma região típica para o aparecimento de sinais referentes as ligações do grupo O-H. Em materiais sólidos, como no caso dos argilominerais, a ausência de ligações de hidrogênio faz com que esses sinais aparecem mais bem definidos, diferente dos sinais largos comumente associados a essas ligações (DAITX *et al.*, 2015). Assim, a diminuição da intensidade dessa banda para a amostra silanizada pode também indicar uma possível funcionalização da superfície, uma vez que ocorre o consumo desses grupos hidroxila (Figuras 9 e 10).

Em relação à inserção do derivado de POSS, devido a sua estrutura ser composta predominantemente pelos mesmos grupos existentes na argila e no organossilano, nenhum sinal adicional pôde ser observado. Porém, nota-se que os sinais relacionados aos grupos orgânicos estão mais intensos do que na amostra s-Bent, o que pode estar relacionado a estes grupamentos estarem presentes tanto no APTES quanto no POSS.

Figura 20 – Espectros de FTIR-ATR para as amostras de Bent, s-Bent e s-Bent-POSS.

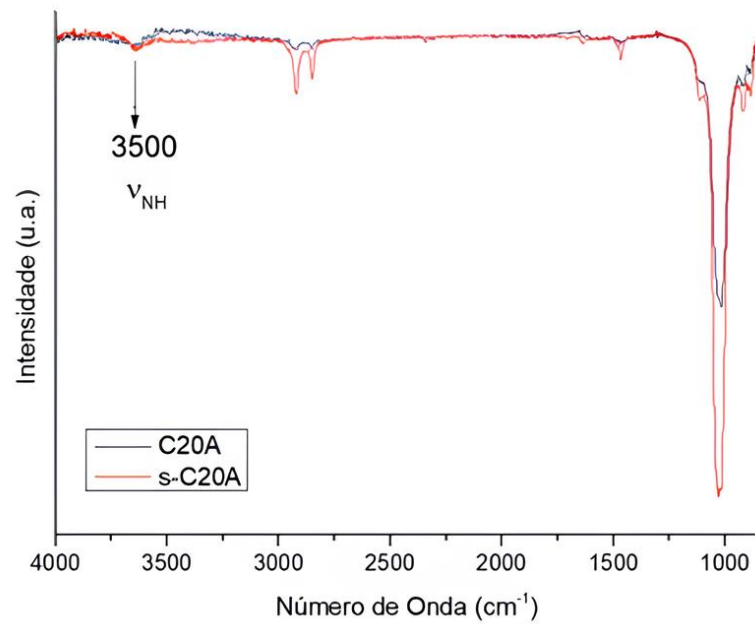


Fonte: Elaborada pelo autor.

Já em relação a amostra silanizada s-C20A, pode-se notar através da Figura 21 o surgimento dos mesmos estiramentos em comparação à amostra não modificada. Sinais característicos do grupo N-H são observados próximos a 3500 cm^{-1} , enquanto bandas em 1500 cm^{-1} e 2920 cm^{-1} indicam a presença de ligações

C-H, que são provenientes tanto da estrutura química dos surfactantes quanto do organossilano enxertado. Além disso, observa-se que a amostra contendo APTES apresenta maior intensidade nos sinais, indicando a inserção do modificador na estrutura do argilomineral.

Figura 21 – Espectros de FTIR-ATR para as amostras de C20A e s-C20A.



Fonte: Elaborada pelo autor.

6 AVALIAÇÃO DO IMPACTO ECONÔMICO

Os retardantes de chama livres de halogênios têm sido objeto de pesquisa e desenvolvimento devido às preocupações ambientais e de saúde associadas aos retardantes de chama convencionais que contêm halogênios, como bromo ou cloro. Esses compostos halogenados podem liberar substâncias tóxicas e persistentes quando submetidos a altas temperaturas, como em incêndios ou durante o descarte inadequado de produtos eletrônicos contendo esses retardantes de chama. Além disso, as partículas são mais sustentáveis quando comparadas às que possuem aditivos halogenados. Sendo assim, esses materiais se encontram dentro dos protocolos de segurança e da química verde, uma vez que têm baixa empregabilidade de reagente e não necessitam de tratamentos específicos para o descarte.

Em relação ao impacto econômico, os custos fixos de produção devem ser relacionados com a operação, e os custos variáveis com a obtenção de matéria-prima (Tabela 3). Entretanto, cabe ressaltar que os custos fixos dependem diretamente da realidade de cada empresa, não sendo explorados no contexto deste Projeto Tecnológico.

Tabela 3 – Valor por quilograma das matérias-primas utilizadas no desenvolvimento do Projeto Tecnológico.

Custos de produção	Preço da matéria-prima	Abreviação
Hidróxido de sódio	R\$ 17,65	A
Peróxido de Hidrogênio	R\$ 16,96	B
Bent	R\$ 31,50	C
Tolueno	R\$ 18,09	D
APTES	R\$ 5.250,00	E
THF	R\$ 61,25	F
HCl	R\$ 48,90	G
POSS	R\$ 1.850,00	H
C20A	R\$ 9,26	I

Fonte: Elaborada pelo autor.

Deste modo, através da Tabela 4 pode ser observado que o custo da matéria prima, calculada apenas considerando-se os custos variáveis, varia entre R\$ 1.239,26 e R\$ 6.508,71. Em comparação com os aditivos retardantes de chama halogenados, como o tricloroetileno (TCE), um composto clorado amplamente utilizado e cujo valor médio é de R\$ 400,00 por quilograma, o investimento nas nanopartículas desenvolvidas neste Projeto Tecnológico resultará em um aumento significativo no custo de produção dos nanocompósitos poliméricos a serem desenvolvidos.

Tabela 4 – Valor por quilograma das nanopartículas sintetizadas no desenvolvimento do Projeto Tecnológico.

Abreviação	Preço		
	s-Bent 1 kg	s-Bent-POSS 1 kg	s-C20A 1 kg
A	R\$ 0,50	R\$ 0,50	-
B	R\$ 452,26	R\$ 452,26	-
C	R\$ 31,50	R\$ 31,50	-
D	R\$ 182,72	R\$ 182,72	R\$ 180,09
E	R\$ 1.060,60	R\$ 1.060,60	R\$ 1050,00
F	-	R\$ 696,02	-
G	-	R\$ 11,11	-
H	-	R\$ 4.074,00	-
I	-	-	R\$9,26
TOTAL	R\$ 1.727,58	R\$ 6.508,71	R\$ 1.239,26

Fonte: Elaborada pelo autor.

Entretanto, visto que o aditivo desenvolvido proporciona benefícios adicionais para a vida humana e o meio ambiente, investir conscientemente em sustentabilidade e segurança é uma decisão estratégica que pode impulsionar o uso deste tipo de nanopartícula. Embora o custo inicial possa ser mais elevado, a conformidade com possíveis futuras regulamentações, a contribuição para a

preservação do ecossistema e os benefícios a longo prazo, como a reputação da marca, faz dessa escolha uma abordagem economicamente sensata e socialmente responsável.

7 IMPACTO DA PROPOSTA NA CADEIA TECNOLÓGICA

Este Projeto Tecnológico possui um baixo impacto na produtividade, uma vez que não existem etapas complexas que precisem ser desenvolvidas ou incorporadas em um processo industrial de modificação de nanopartículas já existente. Entretanto, é sempre preciso levar em consideração que ajustes experimentais precisarão ser realizados quando a escala de produção for aumentada, onde novas barreiras experimentais podem surgir.

Por outro lado, o impacto deste trabalho no quesito tecnológico é maior, visto que as partículas multifuncionais têm potencial de promover um ganho sinérgico entre a atividade antichamas e a compatibilidade entre a carga e a matriz polimérica. Assim, acredita-se que o desenvolvimento dessas nanopartículas e sua aplicação, estimada ser na faixa de entre 3% e 5% em massa de polímero, sejam suficientes para obter um produto eficiente e de maior valor agregado.

8 CONCLUSÃO

No desenvolvimento deste Projeto Tecnológico, foram realizadas funcionalizações das nanopartículas Bent e C20A, através de modificações com APTES e POSS, de modo a obter diferentes aditivos híbridos orgânico/inorgânicos multifuncionais com potenciais propriedades retardante de chama para futura aplicação no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos. Todas as etapas empregadas foram caracterizadas através das análises de DRX, TGA e FTIR-ATR, as quais, mesmo não apresentando características comumente relatadas na literatura, sugerem as incorporações dos respectivos modificadores.

Para a nanopartícula Bent, a modificação com o organossilano APTES e derivado de POSS se mostraram eficientes, visto que ambas apresentaram sinais referentes aos seus compostos, indicando a inserção dos grupamentos orgânicos na superfície da argila, ou entre as suas lamelas. Já para a nanopartícula de C20A, é possível também observar a inserção do organossilano, porém é provável que a organização estrutural da argila tenha sido alterada. Em relação a estabilidade térmica, a s-C20A mostrou o melhor resultado, com uma perda de massa contínua e aumento da $T_{5\%}$, além disso apresentou aumento da porcentagem de resíduo, o qual é um grande indicativo da formação da camada carbonosa. Entretanto, será necessário realizar a análise de TGA em atmosfera oxidativa, afim de avaliar como será o seu comportamento.

Em resumo, devido ao êxito das funcionalizações e visto que estas nanopartículas apresentam um potencial para este tipo de aplicação e o seu processo de obtenção em larga escala poderia ser aplicado em uma indústria especializada sem maiores problemas, as próximas etapas de pesquisa envolvendo estes compostos estariam relacionadas principalmente a incorporação em matrizes poliméricas, como o poli(acetato de vinila) e o PU, por exemplo, de modo a avaliar o comportamento retardante de chama.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARKLES, B. Look what you can make out of silicones. **Chemtech**, v. 13, p. 542-555, 1983.

ARLSAN, C.; DOGAN, M. The effects of silane coupling agents on the mechanical properties of basalt fiber reinforced poly(butylene terephthalate) composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 146, n. 1, p. 145-154, 1 ago. 2018.

BISCHOFF, E.; DAITX, T.; SIMON, D. A.; SCHREKKER, H. S.; LIBERMAN, S. A.; MAULER, R. S. Organosilane-functionalized halloysite for high performance halloysite/heterophasic ethylene-propylene copolymer nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 112-113, p. 68-74, ago. 2015.

CARLI, L.N.; DAITX, T. S.; SOARES, G. V; CRESPO, J.S; MAULER, R. S. The effects of silane coupling agents on the properties of PHBV/halloysite nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 117, p. 65-69, nov. 2013.

CORPO DE BOMBEIROS. **Instrução técnica nº 10/2019**. Controle de materiais de acabamento e de revestimento. São Paulo 4 de jul. de 2020.

DAITX, T. S.; CARLI, L. N.; CRESPO, J. S.; MAULER, R. S. Effects of the organic modification of different clay minerals and their application in biodegradable polymer nanocomposites of PHBV. **Applied Clay Science**, v. 115, p. 157-164, out. 2015.

DAITX, T. S.; JACOBY, C. G.; FERREIRA, C. I.; SCHNEIDER, P. H.; MAULER, R. S. Kaolinite-based Janus nanoparticles as a compatibilizing agent in polymer blends. **Applied Clay Science**, v. 182, p. 10, dez. 2019.

KERBER, S. Analysis of Changing Residential Fire Dynamics and Its Implications on Firefighter Operational Timeframes. **Fire Technology**, n. 48, p. 865-891, 2012.

HIBRID PLASTIC INC. The creators of POSS. Disponível em: < <https://shre.ink/rr11> >. Acesso em 11 fev. 2024

HULL, T. R.; KANDOLA, B. K. **Fire Retardancy of Polymers: New Strategies and Mechanisms**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2009.

LOUTFI, M. **Investigação do Acidente da Boate Kiss, Santa Maria/RS**: Análise do acidente para ampliação do espaço de discussão e retorno da experiência aprendida. 2015. Dissertação (Mestrado em Ambiente, Saúde e Sustentabilidade) – Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

LV, P.; WANG, Z.; HU, K.; FAN, W. Flammability and thermal degradation of flame retarded polypropylene composites containing melamine phosphate and

pentaerythritol derivatives. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, 3^a ed., p. 523-534, dez. 2005.

MA, H.; TONG, L.; XU, Z.; FANG, Z. Intumescent flame retardant-montmorillonite synergism in ABS nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 238-245, dez. 2008.

MONTEZIN, F.; LOPEZ CUESTA, J.-M.; CRESPIY, A.; GEORLETTE, P. Flame retardant and mechanical properties of a copolymer PP/PE containing brominated compounds/antimony trioxide blends and magnesium hydroxide or talc. **Fire and Materials**, v. 21, n. 6, p. 245-252, dez. 1998.

MORATO, R. Estatísticas 2021. **Instituto Sprinkler Brasil**, 2022. Disponível em: <<https://shre.ink/2S0n>>. Acesso em: 7 jul. 2023.

PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C. D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, Greece, v. 33, p. 1119–1198, 2008.

SCOLA, D. Definido local do julgamento do caso da boate Kiss. **Zero Hora**, 2021. Disponível em: <<https://shre.ink/2SEf>>. Acesso em: 21 jul. 2023.

CANEVAROLO JR., S. V. Técnicas de caracterização de polímeros. 1^a ed. São Carlos: Artliber, 2004.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, n. 2, p. 26–35, 2008.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Esmeclitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, n. 3, p. 01–11, 2008.

TEIXEIRA-NETO, É.; TEIXEIRA-NETO, Â. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 809–817, 2009.

TOMANEK, A. **Silicones and Industry**: A compendium for practical use, instruction and reference. Hanser: Munich, 1992.

WANG, Z.; BAOJUN, Q.; WEICHENG, F.; HUANG, P. Combustion Characteristics of Halogen-Free Flame Retarded Polyethylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 1, n. 81, p. 206-214, jul. 2001.

WEI, S.; MENG, L.; LIU, W.; GUO, S.; ZHANG, X. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) as Reinforcing Agent for Waterborne Polyurethane Coatings on Wood. **Materials Research**, v. 22, n. 2, 2019.