

COMPORTAMENTO TÉRMICO DE COMPÓSITOS PS/HDL(Zn-Al) QUIMICAMENTE MODIFICADOS COM DBS E SDS.

Juliani Pereira Batista¹, Maria Júlia Andreazza Brunel², Marcelo Dal Bó³, Grazielle Vefago Boaventura Possenti⁴, Ana Paula Figueiredo⁵, Lucas Domingui⁶

¹Instituto Federal de Santa Catarina; Bolsista/Estudante; Criciúma, Santa Catarina; julipbatistaa@gmail.com; ²Instituto Federal de Santa Catarina; Bolsista/Estudante; Criciúma, Santa Catarina; mariajuliabrunel@hotmail.com; ³Instituto Federal de Santa Catarina; Professor; Criciúma, Santa Catarina; marcelo.dalbo@ifsc.edu.br; ⁴Instituto Federal de Santa Catarina; Técnico de Laboratório/Química; Criciúma, Santa Catarina; graziele.vefago@ifsc.edu.br; ⁵Instituto Federal de Santa Catarina; Técnico de Laboratório/Química; Criciúma, Santa Catarina; ana.figueiredo@ifsc.edu.br; ⁶Instituto Federal de Santa Catarina; Professor; Criciúma, Santa Catarina; lucas.domingui@ifsc.edu.br.

Resumo: Muitos retardantes de chama para materiais poliméricos foram desenvolvidos nos últimos anos. Uma categoria de materiais retardantes de chama são os hidróxidos duplos lamelares (HDL), composto por um cátion de carga 2+ e outro de 3+. Sua estrutura inorgânica polar dificulta a sua interação com o material polimérico de característica apolar. Uma das formas de superar esse problema é a intercalação de íons híbridos orgânico-inorgânico, como o dodecilsulfato de sódio (SDS) e o dodecilbenzenosulfonato (DBS). Nesse contexto, o presente trabalho visa modificar quimicamente o HDL(Zn-Al) com SDS e DBS e analisar seu comportamento térmico. Os compósitos foram preparados pela aditivção do poliestireno (PS) com HDL(Zn-Al), quimicamente modificado com SDS e DBS. A síntese dos HDLs será feita pelo método de coprecipitação e inseridos no PS, via solubilização em clorofórmio. Os compostos foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho (FTIR). As propriedades térmicas foram analisadas por análise termogravimétrica (TGA). Os resultados mostraram que os compósitos PS-HDL(ZnAl-SDS) apresentaram os melhores efeitos térmicos quando analisados por TGA.

Palavras-Chave: poliestireno; estabilidade térmica; hidróxido duplo lamelar; híbridos orgânico-inorgânico.

1 INTRODUÇÃO

O poliestireno (PS) possui uma fórmula molecular $(C_8H_8)_x$ sendo um termoplástico duro, amorfo, brilhante e incolor, que é formado pela adição sucessiva de monômeros do estireno (também chamado de vinil benzeno) a partir de polimerização (MANO, 1999). Por ser um material de fácil acessibilidade, possui uma alta taxa de consumo e produção, o que se deve as suas propriedades, as quais possibilitam seu uso na fabricação de produtos descartáveis, na construção civil e indústrias automotivas ou produtos que necessitem de alta transparência (CANEVAROLO Jr., 2002).

O PS é altamente inflamável, sendo um grande emissor de fumaça. Quando exposto a uma fonte de calor sob temperaturas maiores que 90°C ocorre um amolecimento e sob temperaturas superiores a 150°C sofre sua degradação térmica, formando gases inflamáveis (ALMEIDA, 2015). A combustão do poliestireno produz toxinas que apresentam riscos à saúde dos seres vivos (MANO, 1999). Assim, nos dias de hoje é crescente a quantidade de estudos envolvendo a utilização de cargas ou aditivos para os materiais poliméricos (DOMINGUINI et.al, 2015), empregando-se a modificação química, em especial no poliestireno, a fim de aumentar sua estabilidade

térmica. Essa técnica possui vantagens, pois ao empregar o retardante nas moléculas do produto não há como este ser eliminado das mesmas. O emprego destes no processamento dos polímeros possui a possibilidade de buscar-se novos compostos para incorporá-los a moléculas.

Um dos agentes retardantes de chamas empregados em polímeros são os compostos de hidróxidos duplos lamelares (HDL). Os HDL's possuem fórmula geral do tipo $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2](A^{n-})_{x/n} \cdot zH_2O$, onde M^{2+} representa um cátion bivalente, M^{3+} representa um cátion trivalente, A^{n-} representa um ânion e n representa o número de moléculas de água. Estes podem ser representados pela estrutura da brucita ($Mg(OH)_2$), devido à semelhança.

Por possuírem estruturas cristalinas lamelares e facilidade de realização da troca iônica, os HDL's tornam-se agentes promissores na obtenção de compósitos poliméricos resistentes à queima. Essas características dos HDL's simplificam as interações de sua estrutura inorgânica com o polímero e assim, admitem decomposição térmica quando resignados ao aquecimento. Os HDL's se decompõem em forma de vapor de água e óxidos metálicos quando calcinados sofrendo uma reação endotérmica (BOTAN et.al, 2015).

Com o objetivo de retardar a combustão do PS, três fatores atuam em sinergismo nesse procedimento, sendo eles: absorção de calor pela reação endotérmica, liberação de água em forma de vapor que dilui a concentração de oxigênio do ar e formação de uma camada de óxidos que atuam como barreira térmica e química do calor e do oxigênio gasoso com a matriz polimérica, respectivamente. Através deste protetor térmico formado é possível ter um tempo de ignição maior, possibilitando o resgate de pessoas expostas na maioria das vezes e ao risco de combustão, diminuindo a velocidade de propagação das chamas. Para melhorar o acoplamento da matriz orgânica com o aditivo inorgânico, sabendo que a matriz orgânica apresenta baixo acoplamento com a matriz polimérica, são feitas reposições de íon hidroxila (OH^-) por um íon com terminações hidrofóbicas, para atuarem como agentes surfactantes.

O dodecilsulfato de sódio (SDS-Na) e o dodecilbenzenosulfonato de sódio (DBS-Na) são compostos que se adéquam a tais características. Através da troca iônica, íons de hidroxilas presentes na estrutura do HDL podem ser substituídos por íons SDS ou DBS, pois a longa calda orgânica apolar e a extremidade iônica presente nos compostos facilitam a interação entre o polímero e o HDL, gerando uma diminuição na tensão superficial e otimizando a compatibilidade entre a matriz polimérica e o agente (DING; QU, 2005). Desse modo, modifica-se a estrutura do HDL, facilitando o seu acoplamento

com a matriz polimérica. Vários fatores influenciam a estrutura intercalada do HDL na matriz polimérica e, por consequência, as características do processo de combustão do polímero (FELIX, 2010).

Neste trabalho, o HDL foi sintetizado contendo SDS e DBS e adicionado em PS via solubilização em clorofórmio e mistura mecânica dos componentes. Os HDL's utilizados foram do tipo ZnAl, com e sem ânions de SDS e DBS intercalados nas suas lamelas. Isso posto, foi avaliada a estabilidade térmica dos compósitos do tipo PS/HDL(ZnAl), PS/HDL(ZnAl-SDS) e PS/HDL(ZnAl-DBS), comparados com do poliestireno puro.

2 METODOLOGIA

Para a preparação dos HDL's quimicamente modificados, usou-se como reagentes o dodecilsulfato de sódio [$C_{12}H_{25}NaO_4S$] (Sigma, 99% de pureza), dodecilbenzeno sulfonato de sódio, [$C_{18}H_{29}NaO_3S$] (Sigma, 99% de pureza), nitrato de zinco hexa-hidratado [$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$] (Vetec, 98% de pureza), nitrato de alumínio nona-hidratado [$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$] (Vetec, 98% de pureza), hidróxido de sódio (NaOH) (Vetec, 99,6% de pureza). O PS utilizado para obtenção dos compósitos foi o GPPS 535 da marca Videolar. Como solubilizante da resina polimérica utilizou-se clorofórmio (Alphatec, 99,8% de pureza).

2.1 Síntese dos HDL(ZnAl), HDL(ZnAl-SDS) e HDL(ZnAl-DBS)

Os HDL's foram sintetizados pelo método de coprecipitação. Adicionou-se lentamente uma solução de nitrato de zinco, 0,066 mol/L, de nitrato de alumínio, 0,033 mol/L e, simultaneamente, a solução básica de NaOH, 1,2 mol/L em um reator de vidro contendo uma solução aquosa de SDS-Na, 0,033 mol/L. Em todo tempo o pH foi monitorado e mantido com valor igual a 10 no meio reacional. Durante seis horas os reagentes mantiveram-se em agitação para a precipitação e o crescimento dos cristais do HDL(ZnAl) modificado com SDS.

Para evitar o aparecimento de contaminantes no momento da caracterização do material, a suspensão foi repetidamente lavada com água deionizada até a remoção dos reagentes em excesso. Obteve-se um sólido que foi seco em estufa com temperatura controlada de 60 °C e macerado após a secagem.

A obtenção do HDL(ZnAl-DBS) foi realizada de forma semelhante, com a substituição do SDS-Na pelo DBS-Na.

2.2 Caracterização dos HDL(ZnAl), HDL(ZnAl-SDS) e HDL(ZnAl-DBS)

Para comprovação do aparecimento de grupos próprios dos compostos intercalados no HDL(ZnAl), foi aplicada a técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Shimadzu, IR Prestige21), com avaliação do número de onda na região de 4000 a 145 cm^{-1} , utilizando pastilhas de KBr.

2.3 Produção dos compósitos PS/HDL(ZnAl), PS/HDL(ZnAl-SDS) e PS/HDL(ZnAl-DBS)

Para produzir os corpos de forma, utilizaram-se as quantidades de HDL(ZnAl), HDL(ZnAl-SDS) e HDL(ZnAl-DBS) na proporção de 3:7 em relação ao PS. O PS acompanhado do respectivo aditivo foi solubilizado em clorofórmio, nas proporções mássicas descritas anteriormente, com o auxílio de um agitador magnético com aquecimento (SL 91 Solab), em banho ultratermostato (Nova Ética, 521-5D), até a obtenção de uma solução homogênea.

Em seguida, os corpos de prova repousaram durante três dias em placas de Petri para a secagem. Logo após foi feito o recorte em tiras de cada amostra, identificando-as com os seus respectivos aditivos.

2.4 Caracterização dos compósitos PS/HDL(ZnAl), PS/HDL(ZnAl-SDS) e PS/HDL(ZnAl-DBS)

Foi reconhecida a aditivação do PS com os HDLs quimicamente modificados através das análises de FTIR (Shimadzu, IR Prestige-21) com apreciação de número de onda na região de 4.000 a 500 cm^{-1} . Através dos espectros adquiridos foram comparadas as bandas dos HDL's modificados, do PS e dos compósitos de PS/HDL(ZnAl), PS/HDL(ZnAl-SDS) e PS/HDL(ZnAl-DBS).

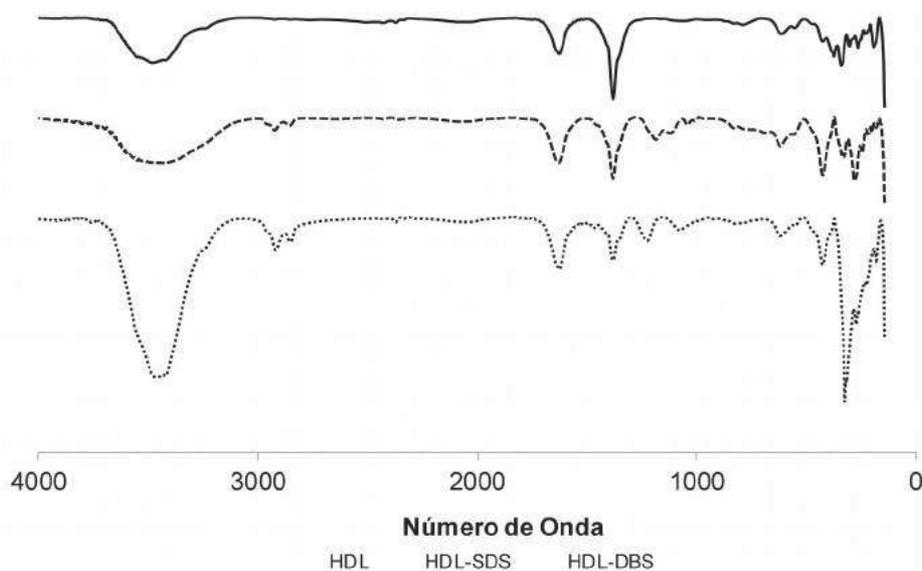
Para avaliar a estabilidade térmica dos compósitos em relação ao PS puro, foi empregada a técnica de TGA (Shimadzu TGA-50). Com intenção de caracterizar as modificações mássicas das amostras, através do aumento controlado da temperatura, os ensaios partiram de aproximadamente 30 °C até 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ e em atmosfera inerte de nitrogênio de alta pureza de 50 mL·min⁻¹.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos HDL(ZnAl), HDL(ZnAl-SDS) e HDL(ZnAl-DBS)

A Figura 1 indica os espectros de FTIR obtidos para os compostos de HDL(ZnAl), HDL(ZnAl-SDS) e HDL(ZnAl-DBS).

Figura 1 – Espectro de infravermelho (FTIR) do HDL, HDL-SDS e HDL-DBS.



Fonte: Autores

É notória uma banda intensa e ampla na região de 3500 cm^{-1} , caracterizando o grupo hidroxila, que se encontra no HDL. As bandas entre 3000 e 2800 cm^{-1} , caracteriza o estiramento da ligação carbono-hidrogênio (C-H), as quais se fazem presentes no cátion SDS e nos compostos de HDL(ZnAl-SDS) e HDL(ZnAl-DBS). A banda em 1623 cm^{-1} caracteriza a presença de água. A presença da banda em 1370 cm^{-1} é um indicativo da presença do íon carbonato (CO_3^{2-}). A formação de íons carbonatos se deve a reação não ter sido feita em atmosfera inerte. A reação com dióxido de carbono presente no ar alterou, de forma leve, a composição do HDL. Em 1240 cm^{-1} percebe-se a presença de SO_4 , caracterizando que ocorreu a sulfonação da estrutura do HDL(ZnAl-DBS). As bandas em 647 cm^{-1} indicam a ligação entre metal e oxigênio (M-O).

A partir das análises de FTIR, os resultados revelam a formação de um composto híbrido, contendo na estrutura de HDL partes das moléculas de SDS e DBS. Os espectros resultantes do HDL(ZnAl-DBS) e do HDL(ZnAl-SDS) apresentam todas as bandas relativas aos modos de vibração da estrutura do HDL puro e das moléculas puras

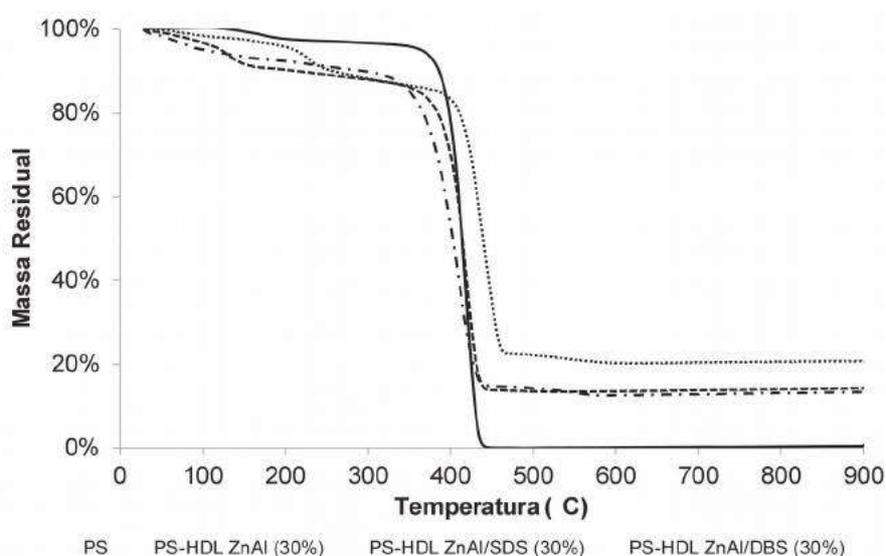
de DBS e de SDS. Essa característica demonstra que no processo de síntese aconteceram somente interações físicas, resultando apenas na intercalação das moléculas de DBS e de SDS nos espaçamentos basais da estrutura do HDL.

3.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 2 descreve os termogramas para o poliestireno puro (PS) e também para os compósitos PS/HDL, PS/HDL(ZnAl-DBS) e PS/HDL(ZnAl-SDS), todos com 30% de aditivo. Os resultados indicam a decomposição térmica do poliestireno puro a partir de 380 °C, finalizando-se aproximadamente 430 °C, sendo a massa residual resultante do PS em seu procedimento de queima praticamente nula.

Ao integrar o HDL(ZnAl) puro ao PS, oportuniza uma diminuição da temperatura de partida da degradação térmica do PS e um aumento da massa residual após o processo de combustão para aproximadamente 18% em massa. Já a incorporação de HDL(ZnAl-DBS) e do HDL(ZnAl-SDS) no PS resulta em uma degradação térmica com maior temperatura e maior massa residual após o processo de queima. A primeira etapa de perda de massa situa-se na região de menos de 50 a 100 °C, em razão da perda de água fisicamente absorvida nas camadas intercaladas.

Figura 2 – Termogramas para PS puro e compósitos de PS/HDL, PS/HDL(ZnAl-SDS) e PS/HDL(ZnAl-DBS).



Fonte: Autores

A taxa de degradação é prolongada para os compostos que possuem o HDL do que o PS puro. Este efeito está associado com a dificuldade proporcionada pelas camadas de HDL para a difusão de oxigênio e os produtos voláteis no compósito, havendo como resultado a diminuição da cinética do processo de combustão.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados das sínteses de compósitos de PS/HDL(ZnAl) e PS/HDL(ZnAl-DBS) e PS/HDL(ZnAl-SDS) mostraram-se formas eficazes para produção de compósitos com propriedades térmicas melhoradas em relação ao PS puro.

O compósito PS/HDL(ZnAl-SDS) se destaca dentre os outros compósitos modificados, pois foi onde se obteve um aumento de aproximadamente 50 °C na temperatura de decomposição de 50% do material. Desse modo, a técnica de inserção do HDL quimicamente modificado na matriz orgânica apresentou resultados satisfatórios em relação aos demais métodos, especialmente por não necessitar de aquecimento para a sua realização.

AGRADECIMENTOS

Ao IFSC, pelo financiamento do projeto e concessão das bolsas de estudo.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, Gustavo S. G. de.; SOUZA, W. B. de. **Engenharia dos Polímeros. Tipos de aditivos, propriedades e aplicações**. 1.ed. São Paulo: Érica Editora, 2015.

[BOTAN, Rodrigo](#); [GONCALVES, Núria Angelo](#); [MORAES, Samara Boaventura de](#) and [LONA, Liliane Maria Ferrareso](#). Preparação e avaliação de nanocompósitos de poliestireno - hidróxido duplo lamelar HDL de ZnAl – organofuncionalizado com laurato/palmitato. *Polímeros*. 2015, vol.25, n.1, pp.117-124.

CANEVAROLO Jr., Sebastião V. **Ciência dos polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2002.

Ding, P., & Qu, B. (2005). Synthesis and characterization of exfoliated polystyrene/ZnAl layered double hydroxide nanocomposite via emulsion polymerization. **Journal of Colloid and Interface Science**, 291(1), 13-18.

DOMINGUINI, L. et al. Comportamento térmico de compósitos PS/HDL (Mg-Al) modificados com DBS e SDS. **Polímeros**. 2015, vol. 25, n.spe, pp. 25-30.

FELIX, Taís. **Produção de compósitos e nanocompósitos de poliestireno de alto impacto com propriedades anti-chamas**. 2010. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2010.

MANO, Eloisa Biasotto; MENDES, Luís Cláudio. **Introdução a polímeros**. 2.ed. São Paulo: E. Blücher, 1999.