

Efeito da adição de argila montmorilonita na propagação de chamas em nanocompósitos com matriz de poliestireno

(Effect of the addition of montmorillonite clay on the propagation of flames in polystyrene matrix nanocomposites)

S. S. Bartolomei¹; F. J. Esper²; E. A. B. Moura³, H. Wiebeck²

¹Faculdade de Tecnologia de Sorocaba - FATEC Sorocaba
Av. Eng. Carlos Reinaldo Mendes, 2015, Sorocaba - SP

²Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - POLI - USP
Av. Professor Mello Moraes, 24632, São Paulo - SP

³Centro de Química e Meio Ambiente - CQMA - IPEN

Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, São Paulo - SP

suellen.signer@gmail.com

Resumo

O poliestireno é amplamente utilizado na construção civil, em materiais automotivos, isolantes térmicos e indústrias de aplicação elétrica, devido às suas propriedades, como baixa densidade, resistência térmica, durabilidade e facilidade de processamento e moldagem. Porém, é altamente inflamável, libera grande quantidade de calor e fumaça tóxica quando exposto a uma chama, limitando suas aplicações devido a normas de proteção contra incêndio. Retardantes de chamas halogenados têm sido utilizados para reduzir a propagação de chamas, porém são tóxicos e poluentes, assim estão sendo desenvolvidos produtos mais amigáveis ambientalmente. Os nanocompósitos poliméricos, formados por nanopartículas inorgânicas, apresentam muitas vantagens no retardamento de chama, como baixa taxa de liberação de calor, baixa produção de fumaça e de gases tóxicos. A nanoargila montmorilonita é frequentemente usada em nanocompósitos poliméricos devido à sua estrutura de nanofolhas. Este trabalho traz uma revisão da literatura sobre o efeito retardante de nanoargila montmorilonita em matriz de poliestireno.

Palavras chave: poliestireno, montmorilonita, retardante de chamas, degradação térmica

Abstract

Polystyrene is widely used in civil construction, automotive materials, thermal insulation and electrical application industries, due to its properties such as low density, thermal resistance, durability and ease of processing and molding. However, it is highly flammable, releases large amounts of heat and toxic smoke when exposed to a flame, limiting its applications due to fire protection standards. Halogenated flame retardants have been used to reduce the spread of flames, but are toxic and polluting, so more environmentally friendly products are being developed. Polymeric nanocomposites, formed by inorganic nanoparticles, have many advantages in flame retardancy, such as low rate of heat release, low smoke production and toxic gases. The montmorillonite nanoargila is often used in polymer nanocomposites because of its nanosheet structure. This work presents a review of the literature on the retarding effect of montmorillonite clay in polystyrene matrix.

Keywords: polystyrene, montmorillonite, flame retardant, thermal degradation

INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos estão presentes em diversos setores industriais e em diferentes aplicações, mas no Brasil o principal consumidor de polímeros é a construção civil, sendo que algumas das funções dos polímeros é o acabamento interno de construções. Porém, para que um material possa ser aplicado em ambientes internos habitáveis, é preciso que se enquadre em normas de segurança contra incêndio, que preveem o comportamento dos materiais durante sua queima [1–4]. Para o poliestireno (PS) atender a essas normas é preciso adicionar a sua composição retardantes de chamas que muitas vezes são tóxicos e poluentes. Como alternativa pode-se usar a argila montmorilonita (MMT) organofilizada, esfoliada ou intercalada com o polímero, formando um nanocompósito com maior resistência a chamas. Essa propriedade pode ser caracterizada por calorimetria de cone, onde são registrados dados que definem a perda de massa, a taxa de liberação de calor, a taxa de geração de fumaça e a taxa de liberação de gases voláteis e tóxicos [5–10]. Porém para que a argila atinja resultados exigidos pelas normas é preciso adicionar grande quantidade de partículas, o que gera aglomerados na material e perdas nas propriedades mecânicas. Portanto, o uso das argilas, para conferir resistência a propagação de chamas ao material, deve ser acompanhada do uso de outros retardantes de chamas Assim a argila fornecerá a redução na inflamabilidade e o retardante de chamas secundário fornecerá a resistência à ignição [5–10].

ARGILA MONTMORILONITA

As argilas são rochas sedimentares chamadas de argilominerais constituídos por silício, alumínio, água, ferro, metais alcalinos, alcalino-terrosos. Geralmente adquirem plasticidade quando umedecidas com água, porém quando secas adquirem dureza e resistência, se aquecidas acima de 1000 °C, podem adquirir dureza tão elevada quanto a do aço [11].

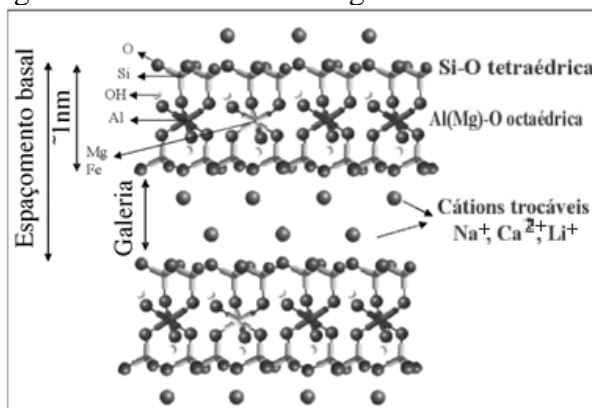
Possuem estrutura em forma de camadas, onde folhas octaédricas estão ligadas a folhas tetraédricas. Assim, é possível classificar as argilas de acordo com a composição química e com estrutura cristalina, ou seja, de acordo com a maneira que ocorre essa ligação entre as folhas octaédrica e tetraédricas, a tabela I apresenta os grupos mais importantes de argilas. As estruturas mais simples possuem organização 1:1, onde uma folha tetraédrica de sílica está ligada, pelo compartilhamento de oxigênio, a uma folha octaédrica de alumínio. Porém, as argilas mais utilizadas para preparação de nanocompósitos poliméricos possuem estrutura 2:1, como a montmorillonita (MMT), onde uma camada é formada por uma folha octaédrica entre duas folhas tetraédricas, conforme apresentado na figura 1 [11].

Tabela I: Classificação das argilas

Família	Grupo	Argilominerais
1:1	Caulinitas	Caulinita e Halóisita
1:1	Serpentinas	Amianto, Crisotila e Antigorita
2:1	Esmectitas	Montmorilonita, Saponita e Hectorita
2:1	Talco-Pirofilita	Talco e Pirofilita
2:1	Micas	Ilita, Mica Moscovita, Sericita e Lepidolita
2:1	Vermeculitas	Macro-vermiculitas
2:1	Cloritas	Clorita

Fonte: Adaptado de:[11]

Figura 1: Estrutura 2:1 da argila montmorilonita



Fonte: [12]

A MMT possui uma relação de aspecto (comprimento/espessura) acima de 1000, devido a espessura da uma camada ser de aproximadamente 1nm e o comprimento entre 300Å a vários microns, conferindo a essas argilas em alta área superficial [12, 5, 13–15].

As esmectitas são popularmente conhecidas como bentonitas, e possuem cátions trocáveis entre as camadas. As bentonitas sódicas podem inchar em água, pois possuem o cátion trocável Na^+ , já as que possuem os íons trocável Ca^+ ou Mg não incham em água pois possuem $^+$ e são classificadas como chamadas de bentonitas cálcicas, entretanto a MMT pode possuir os cátions trocáveis Na^+ , Ca^{2+} e Li^+ [12, 5, 13–15].

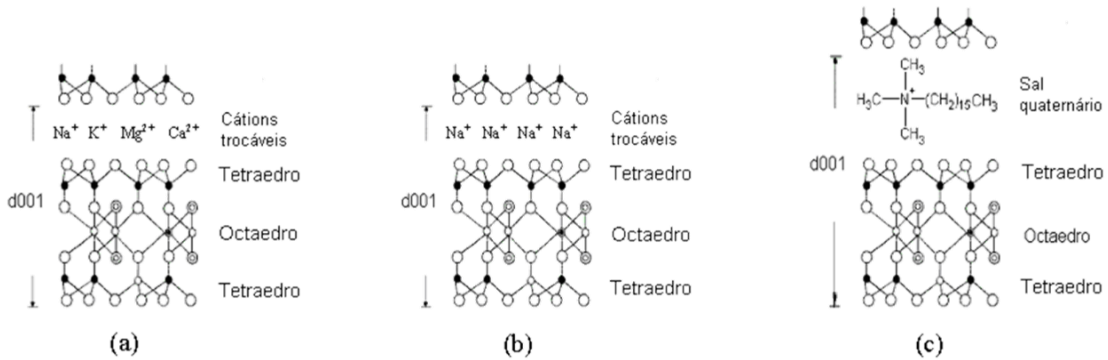
Estudos anteriores mostram que ao adicionar MMT a uma matriz polimérica ocorre a melhoria de propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e químicas, além da redução de peso e custo. Porém para que esses resultados sejam atingidos as camadas de argila deverão estar intercaladas com o polímero, porém as camadas de montmorilonita possuem tendência de segregarem devido à alta energia superficial intrínseca da alta razão de aspecto. Então, é necessário fazer a organofilização da argila, o que reduz a energia superficial, transformar a argila originalmente hidrofílica em organofílica tornando-a mais compatível com polímeros e, ainda, aumenta o espaçamento basal entre as camadas 2:1, todas essas características facilitam a intercalação das cadeias poliméricas com as camadas de argila. O processo de organofilização será discutido a seguir [10, 12, 13, 15].

Organofilização da argila montmorilonita

Para transformar uma argila MMT hidrofílica em MMT organofílica, primeiramente deve-se fazer a troca dos cátions presentes em sua estrutura por íons Na^+ e, em seguida, fazer a modificação de superfície com um surfactante catiônico orgânico, que poderá ser um sal quaternário de amônio. A capacidade de troca catiônica das argilas pode ser medida em miliequivalentes (meq) e a MMT apresenta valores elevados, entre 80 a 150 meq a cada 100 g de argila [12, 5].

A troca catiônica insere íons Na^+ na estrutura da argila MMT, o que possibilita o inchamento em água de até 20 vezes o volume inicial, facilitando a entrada do surfactante entre as camadas da argila. Quando o surfactante consegue se ligar à superfície da argila, ocorre o aumento do espaçamento entre as camadas, ou espaçamento basal, facilitando a exfoliação da argila em polímeros. Esse comportamento está ilustrado na figura 2 [12, 5].

Figura 2: Obtenção de argilas organofílicas. (a) estrutura de argila policatiônica; (b) Estrutura de argila monocatiônica; (c) argila organofílica.



Fonte:[16]

Esse fenômeno pode ser interpretado pelo ensaio de difração de raio X (DRX), que é capaz de detectar mudanças no ângulo de difração, da argila original em comparação com a argila organofílica, devido ao aumento do espaçamento basal do plano d_{001} . A distância entre as camadas de argila pode ser calculada em função do ângulo de difração de raio X, de acordo com a lei de Bragg, dada pela equação A, onde n representa a ordem de reflexão, λ é o comprimento de onda, d_{hkl} é a distância entre dois planos adjacentes e θ é o ângulo de difração.[14, 16, 17]

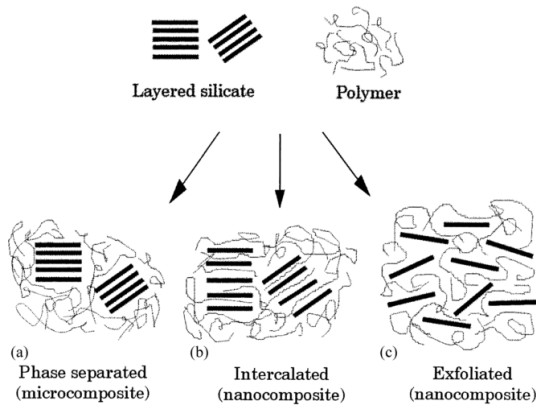
$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{A})$$

Exfoliação da montmorilonita em nanocompósitos poliméricos

Após a comprovação da organofilização da argila é possível preparar compósitos onde a MMT esteja esfoliada na matriz polimérica, garantindo uma morfologia fina e homogeneia das nanopartículas e um melhor desempenho nas propriedades do nanocompósito [18].

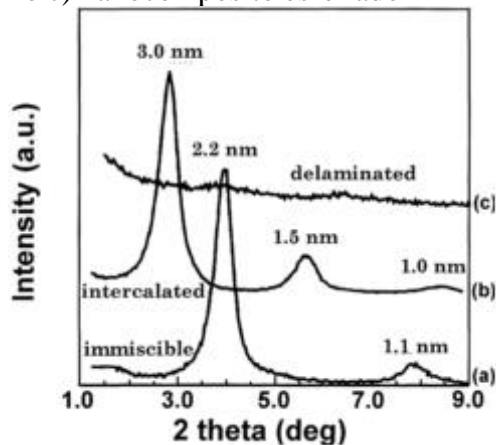
A figura 3 mostra possíveis morfologias de polímero processado com argila. Quando o polímero não se intercala com a argila as propriedades do material serão as tradicionais de compósitos em escala micrométrica. O polímero também pode estar intercalado com as partículas de argila que ainda mantem uma ordem dentro da matriz, mas quando a argila está esfoliada no polímero é que o material apresentará as melhores propriedades devido a boa interação entre a argila e as cadeias poliméricas [5, 15, 18].

Figura 3: Morfologia de compósitos de acordo com a interação das camadas de argila com as cadeias poliméricas.



A esfoliação das camadas de argila em matriz polimérica pode ser comprovada por imagens de microscópio ou pela análise de DRX, sendo que o compósito com morfologia esfoliada não apresentará o pico característico da argila, conforme ilustrado na figura 4 [18].

Figura 4: DRX de a) microcompósito com fase separada; b) nanocompósito intercalado e c) nanocompósito esfoliado



Fonte: Adaptado de [18]

DEGRADAÇÃO TÉRMICA

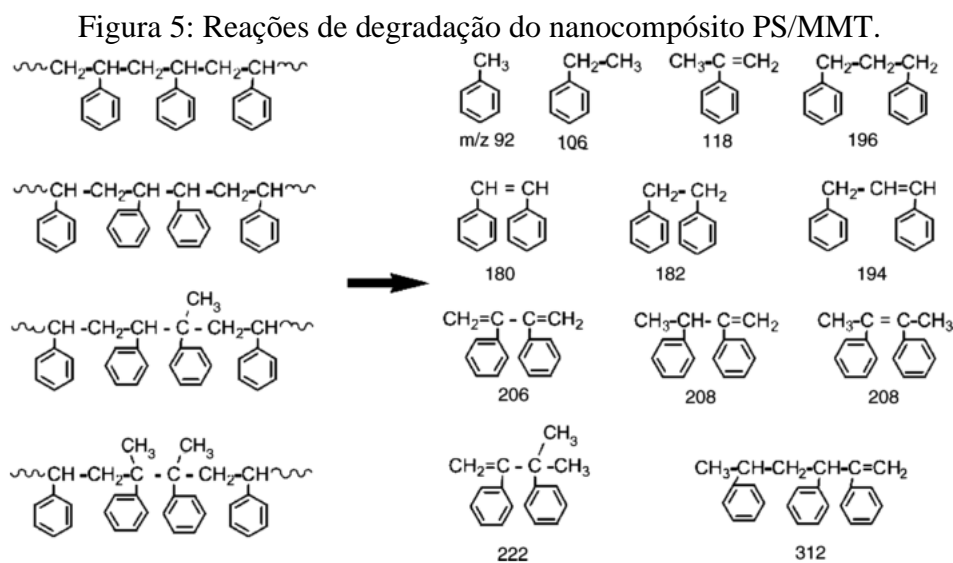
Durante o processamento e vida útil do nanocompósito, ou até mesmo em caso de um incêndio, o nanocompósito polimérico será submetido a altas temperaturas que podem causar a sua degradação térmica. A adição de MMT organofilizada pode retardar o início da degradação térmica em diversos polímeros, como também no PS, devido a diversos fatores. Porém, esse efeito se intensifica quando há uma alta interação das cadeias poliméricas com nanoargila, assim, mais uma vez a organofilização da MMT é um processo indispensável pois aumenta a estabilidade térmica do nanocompósito devido ao aumento da compatibilidade entre o polímero e a nanoargila [7].

O autor Bourbigot e parceiros [19] realizaram o estudo da degradação térmica de nanocompósito de PS com 3 % em massa de MMT, através da análise termogravimétrica (TG) foi constatado uma perda de 1,5% em massa antes dos 200 °C, que foi atribuída à degradação do surfactante utilizado para organofilização da argila. Em atmosfera de nitrogênio, houve um aumento de 50 °C na temperatura de início da degradação quando a MMT foi adicionada ao PS, chegando a 370 °C sem degradação. Na presença de ar, o início da degradação do PS puro e do nanocompósito ocorreram mais rapidamente e na mesma temperatura (270 °C), porém o resíduo presente à 400°C aumentou de 6 para 15 % quando foi adicionado MMT, assim pode-se afirmar que a argila promoveu a formação de carvão durante a degradação oxidativa [19].

O mecanismo de cisão térmica da cadeia polimérica ocorre durante a degradação do PS produzindo monômeros de estireno, alguns oligômeros de estireno e hidroperóxidos no início da degradação e a baixas temperaturas. Na segunda etapa de degradação, ocorrem reações de decomposição molecular dos hidroperóxidos por desidrogenação oxidativa e são formadas sequências de ligações duplas conjugadas, produzindo estruturas carbonizadas aromatizadas termicamente estáveis que só serão degradadas a temperaturas muito altas. A presença de MMT, reduz a energia da reação de despolimerização do PS e aumenta a energia de decomposição dos hidroperóxidos, ou seja, nos nanocompósitos com MMT a reação de degradação acontece predominantemente durante a segunda etapa, aumentando assim o resíduo carbonáceo após a degradação do nanocompósito e retardando a degradação do material. Assim, a argila gera produtos carbonáceos mesmo em polímeros que puros não apresentam tendência a formação de carvão, com o PS [5, 19].

Estudos mostram que durante a degradação de um nanocompósito de PS/MMT ocorre a formação subprodutos menos combustíveis e o material tendem a queimar com menor liberação de calor. Esses subprodutos se formam via reação de recombinação de radical de estruturas cabeça-cabeça e são seguidos por cisão de cadeia aleatória. Além disso, ocorrem mudanças na coloração durante a degradação do nanocompósito de PS, conforme o teor de argila aumenta

mais escuro se torna o resíduo da degradação, sendo outro indício de que a argila aumenta a carbonização do material. A figura 5 mostra as reações que ocorrem durante a degradação do nanocompósito de PS/MMT [7, 19].



PROPAGAÇÃO DE CHAMAS

Além da degradação térmica, é importante estudar a propagação de chamas nos materiais poliméricos, pois grande parte deles são empregados na construção civil e devem se enquadrar nas normas de proteção contra incêndio para que possam ser utilizados em áreas internas habitáveis [2].

Para caracterizar as reações e os mecanismos que ocorrem durante a combustão de polímeros e nanocompósitos, normalmente são realizados experimentos de calorimetria de cone. Os resultados mostram que a presença de silicatos, estrutura presente na MMT, reduz a taxa de liberação de calor do nanocompósito comparado com o polímero puro. Isso ocorre, pois durante a combustão é formada uma estrutura de sílica carbonosa de múltiplas camadas na superfície do nanocompósito que protege o substrato do calor e do oxigênio, retarda a fuga de voláteis inflamáveis gerados durante a degradação do polímero e reduz a taxa de perda de massa. As múltiplas camadas são formadas devido a degradação do surfactante utilizado para a modificação da argila, tornando a MMT mais hidrofílica, separando-a da matriz polimérica e migrando para a superfície do nanocompósito [5].

As partículas de argila migram para a superfície do polímero juntamente com bolhas formadas durante a fusão da matriz, porém para que a camada de argila seja uniforme é preciso controlar a viscosidade do polímero fundido, pois com baixa viscosidade a intensidade de borbulhamento é muito alta e impede a formação de uma camada carbonácea uniforme. A

viscosidade do polímero fundido pode ser influenciada pela massa molar do polímero, pela quantidade de argila e pela relação de aspecto das partículas. A argila atua como sítios de reticulação física entre as cadeias poliméricas, formando uma rede que restringe a mobilidade das macromoléculas aumentando a viscosidade do polímero mais pronunciadamente com o aumento da quantidade de argila. Além disso, a alta viscosidade contribui para redução da liberação de calor e impede a fuga dos gases da decomposição dos materiais. A alta viscosidade dos nanocompósitos contendo argila também reduzem o gotejamento do material durante a combustão, que deve ser prevenido na maioria das aplicações, como na construção civil onde as gotas quentes de polímero podem alastrar o incêndio [10, 5, 19, 8, 20]

Estudos mostram que 0,1 % de argila em matriz de PS já reduz a liberação de calor, mas 5% em massa é a quantidade ideal para que o efeito seja significativo [5, 19, 21, 9, 22]. Porém, a ignição é mais rápida nos nanocompósitos com argila do que nos polímeros puros, isso ocorre devido ao rápido aumento de temperatura na superfície do nanocompósito devido à alta viscosidade, conferida pela adição de argila nos nanocompósitos, que dificulta a difusão térmica, além disso a ignição pode ser acelerada pela liberação de voláteis gerados pela decomposição do surfactante da argila [5, 22, 6].

Outro dado preocupante durante a combustão de polímeros é a quantidade e toxicidade de fumaça. A fumaça pode impedir de as pessoas tenham visibilidade do ambiente em caso de incêndio e também pode causar morte por intoxicação. A toxicidade pode ser medida pela quantidade de CO ou CO₂ liberados durante a queima do material. Estudos por calorimetria em cone mostram que a tanto a quantidade como a toxicidade da fumaça são reduzidas na presença de argila no PS, esse fenômeno pode ser atribuído barreira dos silicatos carbonados que dificultam a difusão das moléculas de fumaça [10, 5, 21].

Conforme exposto, a MMT pode ser utilizada para melhorar a resistência a chamas do PS, porém as argilas promovem a degradação do polímero e podem aumentar a probabilidade de uma ignição antecipada, assim como não promovem a auto extinção da chama. Então, torna-se evidente que a argila deve ser combinada com retardantes de chama convencionais, a fim de desenvolver sistemas sinérgicos com alta eficiência e impacto ambiental aceitável.[5]

O autor Wang e parceiros [23] estudaram o efeito de retardancia de chamas no PS adicionando um retardante de chamas bromado e argila organofilizada. Os resultados de TG mostraram que a combinação utilizada melhorou a estabilidade térmica do nanocompósito, aumentando a temperatura de início de degradação. A análise de calorimetria de cone mostrou que a adição de retardante e argila reduzem o calor liberado durante a queima, porém, como esperado, reduzem também o tempo de ignição do material quando submetido a uma chama.

Outro dado coletado foi a quantidade de material consumido antes de ocorrer a auto extinção da chama, algumas composições ensaiadas apresentaram auto extinção instantânea quando a chama externa foi extinguida [23].

CONCLUSÕES

Pelo exposto neste trabalho, pode-se concluir que a argila MMT pode melhorar estabilidade térmica e reduzir a propagação de chamas quando adicionada em matriz de PS, desde que esteja devidamente modificada, para que seja compatível com o polímero e que esteja esfoliada ou intercalada com as cadeias poliméricas. Porém, quando se deseja a auto extinção da chama é necessário que um outro retardante de chamas esteja presente, como os bromados. O benefício de usar argila em conjunto com um retardante de chamas convencional é a redução na quantidade de retardante empregado no material polimérico.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPQ pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

1. INDÚSTRIA, A.-A. B. DA. **Indústria Brasileira de Transformação e Reciclagem de Material Plástico - Perfil 2017**. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2019/03/Perfil-2017.pdf>>. Acesso em: 16 maio. 2019.
2. ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR9442 - Materiais de construção - determinação do índice de propagação superficial de chama pelo método do painel radiante**. Rio de Janeiro, 1986.
3. SECRETARIA DO ESTADO DOS NEGÓCIOS DA SEGURANÇA PÚBLICA. POLÍCIA MILITAR. Instrução Técnica nº 08 - Resistência ao fogo dos elementos de construção. **Corpo de Bombeiros**, p. 191–202, 2011.
4. SECRETARIA DO ESTADO DOS NEGÓCIOS DA SEGURANÇA PÚBLICA. POLÍCIA MILITAR. Instrução Técnica nº 10 - Controle de materiais de acabamento e de revestimento. **Corpo de Bombeiros**, p. 217–226, 2011.
5. KILIARIS, P.; PAPASPYRIDES, C. D. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 35, n. 7, p. 902–958, 2010.
6. LAOUTID, F. et al. New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites. **Materials science & engineering**, v. 63, n. 3, p. 100–125, 2009.
7. LESZCZYŃSKA, A. et al. Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties. **Thermochimica Acta**, v. 453, n. 2, p. 75–96, 2006.
8. MORGAN, A. B. Flame retarded polymer layered silicate nanocomposites: A review of commercial and open literature systems. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 17, n. 4, p. 206–217, 2006.
9. MORGAN, A. B. et al. Flammability of polystyrene layered silicate (clay) nanocomposites: Carbonaceous char formation. **Fire and Materials**, v. 26, n. 6, p. 247–253,

2003.

10. NING, W.; JIUGAO, Y.; XIAOFEI, M. Review New developments in flame retardancy of styrene thermoplastics and foams. **Polymer international**, v. 57, p. 431–448, 2008.

11. SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2. ed. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1992.

12. PAIVA, L. B. DE; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, p. 213–226, 2008.

13. VOSSSEN, C. A. **Nanocompósitos de ABS / PA e argilas Organofílicas**. [s.l: s.n.].

14. LEILA VERÔNICA DA ROCHA GOMES; PREPARAÇÃO. **Preparação e caracterização de nanocompósitos de polipropileno reforçados com argila verde lodo e fibra da castanha-do-brasil**. [s.l: s.n.].

15. HUSSAIN, F. et al. Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview. **Journal of COMPOSITE MATERIALS**, v. 40, n. 175, p. 1511–1575, 2006.

16. PEREIRA, K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F.; DIAZ, F. R. V. Síntese e caracterização de argilas organofílicas : comparação no uso de dois métodos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, n. 2, p. 1–8, 2007.

17. CALLISTER, W. D. J. A Estrutura de Sólidos Cristalinos. In: **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5 Ed. ed. Rio de Janeiro: LTC, 200AD. p. 20–44.

18. ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer layered silicate nanocomposites preparation properties. **Materials Science and Engineering**, v. 28, n. March, p. 1–63, 2000.

19. BOURBIGOT, S.; GILMAN, J. W.; WILKIE, C. A. Kinetic analysis of the thermal degradation of polystyrene-montmorillonite nanocomposite. **Polymer Degradation and Stability**, v. 84, n. 3, p. 483–492, 2004.

20. LU, H.; WILKIE, C. A. Study on intumescent flame retarded polystyrene composites with improved flame retardancy. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 12, p. 2388–2395, 2010.

21. LI, T. et al. Polyaniline/montmorillonite nanocomposites as an effective flame retardant and smoke suppressant for polystyrene. **Synthetic Metals**, v. 221, p. 28–38, 2016.

22. ZHU, J.; WILKIE, C. A. Thermal and fire studies on polystyrene-clay nanocomposites. **Polymer International**, v. 49, n. 10, p. 1158–1163, 2000.

23. WANG, D.; ECHOLS, K.; WILKIE, C. A. Cone calorimetric and thermogravimetric analysis evaluation of halogen-containing polymer nanocomposites. **Fire and Materials**, v. 29, n. 5, p. 283–294, 2005.