

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais – PPGEM

Avaliação das Formas de Incorporação de Montmorilonita Modificada e Não
Modificada em Matrizes Termoplásticas e Termorrígidas

Luiz Fernando Rodrigues Junior

Dissertação para obtenção do título de Mestre
em Engenharia

Porto Alegre
2009

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais – PPGEM

Avaliação das Formas de Incorporação de Montmorilonita Modificada e Não
Modificada em Matrizes Termoplásticas e Termorrígidas

Luiz Fernando Rodrigues Junior
Engenheiro de Materiais

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciências dos Materiais

Porto Alegre
2009

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Dr^a Maria Madalena de Camargo Forte

Banca Examinadora:

Dr^a Ruth Marlene Campomanes Santana

Dr^a Márcia Regina Becker

Dr Carlos Arthur Ferreira

Prof Dr Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGEM

“A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original”

Albert Einstein

*Aos meus pais Luiz e Graça, meus maiores companheiros e
incentivadores*

AGRADECIMENTOS

Agradeço em especial a meus pais por todo o amor, amizade, companheirismo e incentivo dedicado a mim ao longo de todos os dias de minha vida.

Agradeço à Professora Madalena pela orientação, confiança e amizade nestes anos de convivência como orientado de mestrado, como aluno da graduação e como bolsista no LAPOL.

Agradeço ao querido amigo Franco pelos anos de pesquisa antes do mestrado, pelo incentivo durante o mestrado e pelos momentos de descontração e conversas filosóficas.

A Ana Ligia Souza da Costa, a Juliana Breda Soares e a Eva Terezinha Fernandes de Oliveira eu agradeço pela ajuda na realização de alguns experimentos, pelas risadas nos momentos difíceis, pelos cafés e doces no bar do Ildo e pela dedicação demonstrada em todos os momentos.

Agradeço ao Professor Carlos Ferreira pela oportunidade de iniciar meus trabalhos de iniciação científica no LAPOL e por me apoiar nas decisões tomadas ao longo da graduação e na pós.

Agradeço aos colegas do LAPOL em especial a Cris, a Bibis, a Ale, ao Tiago, a Michele, a Carol, a Laise e a Kátia por sempre estarem ao meu lado ao longo do curso de mestrado.

Agradeço aos amigos Marcelo, Jeferson, Xaropinho e Roselen pelos momentos de risada no Labiomat, pelas horas de conversa sobre diversos assuntos (técnicos e não técnicos) e pelos cafés de toda hora.

Aos amigos de toda hora, que estiveram sempre comigo ao longo da realização desta dissertação, e que sempre haverão de estar em meu coração.

À banca examinadora pela leitura e avaliação do trabalho.

À UFRGS, PPGEM, LAPOL, Capes pelo suporte técnico-financeiro.

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

- L. F. Jr. Rodrigues, C. D. Cordella, B. B. R. Silva, M. M. C. Forte - **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIURETANO DE ÓLEO DE MAMONA E MONTMORILONITA**. IV Congresso Brasileiro de Carbono, Gramado – Brasil, 2007 (completo).
- L. F. Jr. Rodrigues, C. Scheuermann, B. B. R. Silva, M. M. C. Forte – **OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIURETANO COM MONTMORILONITA**. XI Simpósio Latino-americano de Polímeros IX Congresso Ibero-americano de Polímeros, Lima – Peru, 2008.
- L. F. Jr. Rodrigues, E. T. F. Oliveira, A. L. S. Costa, M. M. C. Forte - **PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIURETANO COM MONTMORILONITA POR REAÇÃO IN SITU**. 18° CBECiMat, Porto de Galinhas – Brasil, 2008 (completo).
- L. F. Jr. Rodrigues, A. L. S. Costa, M. C. G. Rocha, M. M. C. Forte - **ESTUDO DE NANOCOMPÓSITOS DE PEAD/ARGILA UTILIZANDO O PECL COMO COMPATIBILIZANTE**. 18° CBECiMat, Porto de Galinhas – Brasil, 2008 (completo).

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	X
ÍNDICE DE TABELAS	XIII
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	XIV
RESUMO	XVI
ABSTRACT	XVII
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 NANOCOMPÓSITOS	3
2.1.1 Nanopartículas em camadas (unidimensionais)	5
2.1.2 Nanopartículas tubulares e fibrilares (bidimensionais)	6
2.1.3 Nanopartículas esféricas ou semi-esféricas (isodimensionais)	10
2.2 ARGILAS	12
2.2.1 Grupo das caulinitas	13
2.2.2 Grupo das ilitas (micas)	14
2.2.3 Grupo das cloritas	15
2.2.4 Grupo das vermiculitas	16
2.2.5 Grupo das esmectitas	16
2.2.6 Argilas organofílicas	19
2.3 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS	20
2.3.1 Nanocompósitos poliméricos de argilas	21
2.3.2 Preparação dos NCPA	23
2.4 CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS	25
2.4.1 Difração de Raios X (DRX)	25
2.4.2 Análise termogravimétrica (TGA)	26
2.4.3 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)	28
2.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	29
2.4.5 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	30
3 OBJETIVOS	32
4 MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1 MATERIAIS	33
4.2 PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS	34
4.2.1 Intercalação no estado fundido	34
4.2.2 Intercalação <i>in situ</i>	34

4.2.3	Intercalação em solução _____	35
4.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO _____	37
4.3.1	DRX _____	37
4.3.2	TGA _____	37
4.3.3	FTIR _____	38
4.3.4	MEV _____	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES _____	39
5.1	AVALIAÇÃO DA TÉCNICA DE INTERCALAÇÃO DE NANOCARGAS PARA PEAD NO ESTADO FUNDIDO _____	40
5.2	NANOCOMPÓSITOS DE PU OBTIDOS POR INTERCALAÇÃO <i>IN SITU</i> _____	46
5.3	NANOCOMPÓSITOS DE PU OBTIDOS POR INTERCALAÇÃO EM SOLUÇÃO _____	56
5.4	CONSIDERAÇÕES FINAIS _____	62
6	CONCLUSÕES _____	64
7	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS _____	65
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS _____	66

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração da forma dos três tipos principais de nanocargas_____	4
Figura 2: Diferentes morfologias dos nanotubos de carbono _____	7
Figura 3: Representação da estrutura de uma nanofibra de imogolite _____	8
Figura 4: Ilustração da formação de nanofibrilas de celulose por processo químico (método 1), mecânico (método 2) e combinado (método 3) _____	9
Figura 5: Esquema da obtenção de nanocompósitos de ABS/SiO ₂ _____	10
Figura 6: Tipos de estruturas do POSS utilizado como nanopartícula _____	11
Figura 7: Esquema da estrutura tipo T:O (1:1) do grupo das caulinitas, onde em (a) temos a gibsita, em (b) a sílica, em (c) a montagem ideal da estrutura da caulinita e em (d) a estrutura final da caulinita _____	14
Figura 8: Esquema representativo da estrutura da illita _____	15
Figura 9: Esquema representativo da estrutura das argilas tipo cloritas _____	15
Figura 10: Ilustração da estrutura química da montmorilonita _____	18
Figura 11: Esquema mostrando a síntese do primeiro NCPA _____	21
Figura 12: Tipos de morfologias observadas em NCPA com nanoargilas _____	22
Figura 13: Esquema ilustrativo dos métodos de preparação de NCPA. (A) intercalação em solução; (B) <i>in situ</i> e (C) no estado fundido _____	23
Figura 14: Esquema do processo de extrusão para obtenção de NCPA por intercalação no fundido _____	25
Figura 15: DRX de diferentes amostras de nanocompósitos _____	26
Figura 16: Termogramas de TGA de NCPA esfoliados em atm de N ₂ (A) e de ar sintético(C), e intercalados em atm de N ₂ (B) e ar sintético(D) _____	27
Figura 17: Espectros de FTIR de NCPA de TPU com Cloisite [®] 30B _____	29
Figura 18: Micrografias de MEV da superfície de fratura (aumento de 1.000X) da PA 12 pura (A), com 1% e 5% de argila (B) e (C), respectivamente. E com aumento de 10.000X e 5% de argila (D) _____	30
Figura 19: Fotomicrografias de MET de três tipos de nanocompósitos _____	31

Figura 20: Esquema das rotas de obtenção dos nanocompósitos de PU. ____	35
Figura 21: Difratomogramas dos nanocompósitos de PEAD com Cloisite® 20A. ____	42
Figura 22: Difratomogramas dos nanocompósitos de PEAD com Cloisite® Na ⁺ . ____	43
Figura 23: Difratomogramas dos nanocompósitos de PEAD com Cloisite® 20A e compatibilizante (PECI). _____	44
Figura 24: Difratomogramas dos nanocompósitos de PEAD com Cloisite® Na ⁺ e compatibilizante (PECI). _____	44
Figura 25: Difratomogramas dos nanocompósitos de PU com Cloisite® Na ⁺ . ____	47
Figura 26: Difratomogramas dos nanocompósitos de PU com Cloisite® 20A. ____	48
Figura 27: Difratomogramas dos nanocompósitos de PU com Cloisite® 30B. ____	49
Figura 28: Espectros de FTIR da Cloisite® 30B, do nanocompósito de PU com Cloisite® 30B obtido pela rota 1 e do PU puro. _____	50
Figura 29: Espectros de FTIR referente à banda de estiramento da ligação C=O do PU puro e do nanocompósito de PU com Cloisite® 30B. _____	51
Figura 30: Espectros de FTIR dos nanocompósitos de PU com Cloisite® 30B obtido pelas duas rotas de síntese. _____	52
Figura 31: Espectros de FTIR da Cloisite® 30B inchada em MDI a temperatura ambiente e seca em estufa a 60° C por 72 h. _____	53
Figura 32: Esquema do produto da reação entre o MDI e as hidroxilas do sal quaternário da MMT. _____	53
Figura 33: Termogramas dos nanocompósitos de PU <i>in situ</i> obtidos a partir da Cloisite® Na ⁺ (A e B), Cloisite® 20A (C e D) e Cloisite® 30B (E e F). _____	54
Figura 34: Micrografias de MEV, das superfícies em fratura, dos nanocompósito de PU <i>in situ</i> obtidos a partir da Cloisite® Na ⁺ (A), Cloisite® 20A (B) e Cloisite® 30B (C). _____	56
Figura 35: Espectros de FTIR da resina hidrocarbônica (RH) tal qual e sulfonada (RHS). _____	58
Figura 36: Curva da perda de massa por TGA do PU emulsificado. _____	59

Figura 37: Difratoformas de RX da Cloisite[®] Na⁺ e 10A, do *masterbacth* preparado por mistura mecânica e de um dos *masterbacths* preparados por solução (A) e dos *masterbacths* em solução e da Cloisite[®] Na⁺ (B). _____ 60

Figura 38: Curvas de perda de massa (A) e derivada (B) da resina RHS e *masterbacths* com a Cloisite[®] 10A (MM) e Na⁺ (MS). _____ 61

Figura 39: Difratoforma de RX do *masterbacth* (MS20) e dos nanocompósito deste com PU emulsificado (PU MS20). _____ 62

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades melhoradas e desvantagens apresentadas pela utilização de nanocargas com polímeros _____	5
Tabela 2: Exemplo de nanocargas com aplicação em NCP _____	6
Tabela 3: Exemplos de algumas aplicações de NTC em NCP _____	7
Tabela 4: Tipos de argilominerais do grupo das esmectitas _____	17
Tabela 5: Tipos de Cloisites® comerciais segundo o tipo de sal de amônio usado como modificador _____	20
Tabela 6: Exemplos de nanocompósitos poliméricos _____	21
Tabela 7: Principais absorções de FTIR identificados em NCPA de PU _____	28
Tabela 8: Tipos de argilas aplicadas no estudo e seus modificadores orgânicos _____	40
Tabela 9: Composições das misturas PEAD – MMT e velocidade da rosca utilizada na técnica de intercalação no estado fundido _____	41
Tabela 10: Valores de 2θ e distância interlamelar das MMT puras e nos nanocompósitos de PEAD _____	45
Tabela 11: Formulação e rota de síntese dos nanocompósitos de PU obtidos por intercalação <i>in situ</i> _____	46
Tabela 12: Valores de 2θ e distância interlamelar das MMT e dos nanocompósitos de PU. _____	49
Tabela 13: Formulação e rota de síntese dos <i>masterbatches</i> e do nanocompósito de PU obtidos por intercalação em solução _____	57

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AcOEt – Acetato de Etila
d – Diâmetro das nanopartículas tubulares e fibrilares
 d_{001} – Distância entre as lamelas
DRX – Difração de Raios X
DSC – Calorimetria diferencial exploratória
HDMA – Polietileno de alta densidade modificado com anidrido maleico
HDPE – Polietileno de alta densidade
IF – Índice de fluidez
IPDI – 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato
l – Comprimento das nanopartículas tubulares e fibrilares
L/D – Razão entre o comprimento e o diâmetro da rosca de uma extrusora
MDI – 4,4' difenilmetano diisocianato
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
MET – Microscopia eletrônica de transmissão
MMT – Montmorilonita
NCC – Nanocompósito de matriz cerâmica
NCM – Nanocompósito de matriz metálica
NCP – Nanocompósito de matriz polimérica
NCPA – Nanocompósito polimérico com argila
NTC – Nanotubos de carbono
NTCM – Nanotubos de carbono de parede múltipla
NTCS – Nanotubos de carbono de parede simples
O – Estrutura octaédricas presentes nas lamelas das argilas
OM – Óleo de mamona
PA – Poliamida
PCL – Policaprolactona
PE – Polietileno
PEAD – Polietileno de alta densidade
PECl – Polietileno clorado
POSS – Silsesquioxanos poliédricos oligoméricos
PP – Polipropileno
PU – Poliuretano
T – Estrutura tetraédrica presente nas lamelas das argilas

T:O – Razão entre as estruturas tetraédricas e octaédricas

TGA – Análise termogravimétrica

RESUMO

Neste trabalho foram desenvolvidos nanocompósitos de matriz termoplástica e termorrígida com argilas modificadas e não modificada com o intuito de avaliar as diferentes formas de incorporação da argila na matriz polimérica. Para tanto foi utilizado um grade comercial de PEAD como matriz termoplástica e dois tipos de PU termorrígidos. Sendo que, um deles foi preparado a partir de óleo de mamona com MDI e o outro uma emulsão comercial. Os nanocompósitos com matriz de PEAD foram preparadas em extrusora de rosca dupla utilizando as argilas Cloisite[®] 20A e Cloisite[®] Na⁺, na proporção de 1 e 5% em massa. Algumas amostras receberam a aditivação de 5% em massa de PECl que atuou como agente compatibilizante. Os nanocompósitos de PU foram preparados por duas rotas diferentes sendo utilizadas três diferentes argilas (Cloisite[®] 30B, Cloisite[®] 20A e Cloisite[®] Na⁺) na proporção de 1 e 3% em massa. Uma emulsão de PU foi preparada com *masterbacth* em resina hidrocarbônica (Unilene B-120) sulfonada misturada em razão 1:1 com Cloisite Na⁺. As amostras foram avaliadas por espectroscopia de infravermelho, TGA, raios-X e MEV para se avaliar a morfologia das argilas dispersas nas diferentes matrizes e a sua influência na estrutura dos polímeros. Os resultados mostraram a importância da interação argila-matriz quanto aos grupos funcionais presentes nas argilas e também quanto a organofilicidade das mesmas. Os parâmetros de processamento dos polímeros ou de preparação dos nanocompósitos tiveram influência significativa na determinação das estruturas intercaladas e/ou esfoliadas. O método de preparação *in situ* mostrou ser altamente efetivo na preparação de nanocompósito de PU com morfologia esfoliada.

ABSTRACT

In this work thermoplastic and thermoset nanocomposites without and with modified clays had been prepared aiming to evaluate the different forms of clay incorporation in the polymers matrix. For this, high density polyethylene (HDPE) was used as an thermoplastic matrix and two polyurethanes (PU) as thermoset matrixes, prepared by using castor oil and MDI or a commercial emulsion. HDPE nanocomposites were prepared in a twin-screw extruder with two nanoclays (Cloisite[®] 20A and Cloisite[®] Na⁺) with 1 and 5 wt%. In some samples was added 5 wt% of PECl as compatibilizer agent. The PU nanocomposites were prepared by two different routes using three nanoclays (Cloisite[®] 30B, Cloisite[®] 20A and Cloisite[®] Na⁺) in the ratio of 1 and 3 wt%. The PU emulsion was prepared using a masterbatch of sulfonated hydrocarbon (Unilene B-120) resin and Cloisite[®] Na⁺ mixed in the ratio of 1:1. The samples were characterized by FTIR, TG, DRX and MEV in order to evaluate the nanoclays morphology in the polymeric matrixes and their influence in the polymers structure. The results showed the relationship between matrix and clays and its importance how functional groups inside of clays and its organophilicity for a good morphology. The polymer processing or nanocomposite preparation parameters had strong influence on the attainment of intercalated and/or exfoliated structures. The in situ methodology showed be the most effective method for preparation of PU nanocomposite with esfoliated morphology.

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos o uso das denominações nanomateriais, nanocompósitos e nanosistemas tem se tornado corriqueiro tanto no meio acadêmico como industrial, bem como no cotidiano das pessoas. O uso do prefixo “*nano*” para designação de alguns materiais significa que estes apresentam pelo menos uma dimensão em escala nanométrica, sendo esta inferior a 100 nm. Os nanomateriais têm demonstrado serem materiais altamente promissores para diversas aplicações tecnológicas. Atualmente materiais nano-estruturados têm sido aplicados ou são focos de pesquisas na área médica, farmacêutica, automotiva, aeroespacial, engenharia computacional dentre outras.

Na área de engenharia, dentre os materiais nano-estruturados pode se destacar os nanocompósitos, que formam uma nova classe de materiais compósitos, nos quais uma nanocarga ou uma carga com dimensões nanométricas se encontra dispersa numa matriz, em baixa concentração mássica ou volumétrica. As nanocargas mais comuns são argilas. Nos nanocompósitos, as nanocargas em quantidades inferiores a 5% causam um aumento significativo nas propriedades destes, tais como, propriedades mecânicas, ópticas, magnéticas, de barreira, e principalmente permeabilidade e inflamabilidade, dentre outras, não observado com o uso de cargas convencionais com dimensões micrométricas, como negro-de-fumo, óxidos inorgânicos, talco, sílica, etc., utilizadas em quantidades que variam de 10 a 60%. Para que a nanocarga tenha efeito nas propriedades do compósito, esta deve apresentar no mínimo uma de suas dimensões nanométrica. No caso de argilas lamelares, a dimensão nanométrica é obtida através da dispersão efetiva da nanocarga na matriz, acompanhada pela delaminação desta passando a apresentar uma morfologia intermediária intercalada e finalmente esfoliada.

Dentre os diferentes nanocompósitos, os de matriz polimérica, denominados nanocompósitos poliméricos, são os que mais têm sido pesquisados e estudados. O aumento do número de pesquisas em

nanocompósitos poliméricos se deu após a descoberta do primeiro nanocompósito com matriz polimérica carregado com argila, há mais de 20 anos, no Laboratório de P&D da empresa Japonesa Toyota em Nagakute. Desde então, diferentes cargas e matrizes poliméricas têm sido utilizadas por diversos grupos de pesquisas em nível mundial. Muito já se sabe a respeito destes materiais quanto as suas propriedades e métodos de obtenção, porém, muitos pontos necessitam ainda serem mais bem compreendidos e esclarecidos, quanto à interação interfacial matriz-carga, incorporação e distribuição da nanocarga no polímero, e principalmente uma esfoliação efetiva desta na matriz polimérica durante o processamento do polímero. Somente os nanocompósitos com a nanocarga com morfologia esfoliada apresentam propriedades significativamente superiores as dos compostos poliméricos convencionais.

Neste trabalho foram estudados os três tipos de processos de preparação de nanocompósitos poliméricos, no estado fundido, em solução e *in situ* ou na síntese do polímero, avaliando-se a possibilidade de incorporação e utilização de uma nanocarga lamelar (montmorilonita) em uma matriz termoplástica e outra termorrígida, acompanhando-se a eficiência do processo na esfoliação da nanocarga.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este trabalho apresenta uma breve revisão sobre o tipo de nanocompósitos em geral, e aborda principalmente os tipos de argilas existentes, as argilas utilizadas como nanocargas na obtenção de nanocompósitos, os compósitos poliméricos principalmente com nanoargilas, e as principais técnicas de caracterização de nanocargas.

2.1 NANOCOMPÓSITOS

Tradicionalmente, os polímeros ou materiais poliméricos têm sido modificados com cargas inorgânicas naturais ou sintéticas, seja para modificar ou melhorar propriedades bem como reduzir custos de produção. As cargas convencionalmente utilizadas na produção destes compósitos são particuladas (ex. carbonato de cálcio), ou fibrosas (ex. fibra de vidro) e/ou laminares ou na forma de plaquetas (ex. mica). Embora, as cargas e materiais utilizados como reforço em polímeros sejam largamente aplicados em diferentes quantidades, muitas vezes ocorre um decréscimo nos valores de algumas propriedades do material, quando estas são utilizadas em demasia, o que delimita o percentual de uso das mesmas nos compostos.

Os nanocompósitos, uma nova classe de compósitos, por outro lado utilizam somente uma baixíssima quantidade de carga, comparativamente aos compósitos convencionais, e as cargas utilizadas se caracterizam ou se diferenciam das demais por apresentarem pelo menos uma das dimensões inferior a 100 nm [1]. A matriz do nanocompósito pode ser formada por um material ou mais materiais, e estas podem ser de natureza metálica, cerâmica ou polimérica. Conforme a natureza da matriz os nanocompósitos são classificados em uma das três categorias a seguir [2, 3]:

- Matriz Metálica – Nanocompósito metálico (NCM)
- Matriz Cerâmica – Nanocompósito cerâmico (NCC)

- Matriz Polimérica – Nanocompósito polimérico (NCP)

Quanto a nanocarga, estas podem ser classificadas segundo o número de dimensões que apresentem tamanho inferior a 100 nm, podendo ser de três tipos, a saber, conforme mostradas figurativamente na Figura 1 [1 - 3]:

I. Nanopartículas isodimensionais: As partículas possuem as três dimensões em escala nanométrica, por exemplo, óxido de silício (SiO_2) e silsesquioxanos poliédricos oligoméricos (POSS).

II. Nanopartículas bidimensionais: As partículas apresentam forma tubular ou fibrilar, sendo que duas dimensões são nanométrica e a terceira tendo comprimento de centenas de nanômetros, por exemplo, nanotubos de carbono e imogolite.

III. Nanopartículas unidimensionais: As partículas apresentam forma lamelar, sendo que uma das dimensões é inferior a 2,5 nm, e as demais dimensões da ordem de centenas de nanômetros, podendo chegar a alguns micrometros, por exemplo, algumas argilas.

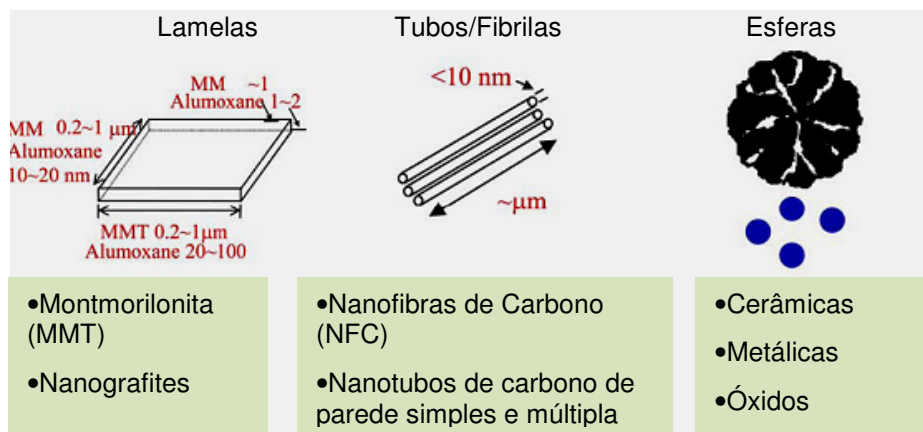


Figura 1: Ilustração da forma dos três tipos principais de nanocargas [1].

As diferentes formas das nanocargas, conforme mostrado na Figura 1, conferem diferentes propriedades aos nanocompósitos. Estruturas do tipo

lamelar, pela sua elevada anisotropia, são mais adequadas quando o material deve apresentar maior resistência mecânica e melhores propriedades de barreira. Por outro lado, para nanocompósitos funcionais, tendo, por exemplo, propriedades ópticas e elétricas diferenciadas, cargas esféricas são as mais adequadas.

A Tabela 1 relaciona as principais vantagens e desvantagens do uso de nanocargas em materiais nanocompósitos, sendo que resistência mecânica, propriedades de barreira e de retardante de chama tem sido as vantagens com maior destaque em relação às demais [2]. Como principais desvantagens tem-se o aumento da viscosidade do composto e dificuldade de dispersão das nanopartículas.

Tabela 1: Propriedades melhoradas e desvantagens apresentadas pela utilização de nanocargas com polímeros [2]

Propriedades melhoradas	Desvantagens
Propriedades mecânicas	Aumento da viscosidade
Barreira contra gases	Dificuldades de dispersão
Sinergismo com aditivos retardadores de chama	Problemas ópticos
	Sedimentação
Estabilidade dimensional	Coloração preta, quando utilizado nanopartículas de carbono
Expansão térmica	
Condutividade térmica	
Resistência química	

2.1.1 NANOPARTÍCULAS EM CAMADAS (UNIDIMENSIONAIS)

Os materiais formados por camadas ou placas lamelares de interesse no desenvolvimento de nanocompósitos com matriz polimérica apresentam espessura média das placas que os compõem entre 0,7 e 2,5 mm. A Tabela 2 apresenta os principais tipos de nanocargas lamelares ou em camadas com aplicações no desenvolvimento de diferentes nanocompostos poliméricos (NCP) [3].

Tabela 2: Exemplo de nanocargas com aplicação em NCP [3]

Esmectitas	Montmorilonita; Bentonita; Hectorita; Saponita; Sauconita
Outras argilas	Vermiculita; Ilita; Mica
Argilas sintéticas	$MgO(SiO_2)_5(Al_2O_3)_3(AB)_6(H_2O)_x$ (Onde AB é um par iônico, ex. NaF); Fluorohectarita
Hidróxidos	$Mg_6Al_3(OH)_{18.8}(CO_3)_{1.7}H_2O$
Clorados	$FeCl_3$; $FeOCl$
Calcôgenidos	TiS_2 ; MoS_2 ; MoS_3
Cianetos	$Ni(CN)_2$
Oxidos	$H_2Si_2O_5$; V_6O_{13} ; $HTiNbO_5$
Outros	Grafita; nanotalco

2.1.2 NANOPARTÍCULAS TUBULARES E FIBRILARES (BIDIMENSIONAIS)

As nanopartículas fibrilares apresentam um diâmetro (d) de 1 a 20 nm e comprimento (l) entre 30 e 200 nm, e algumas dimensões na faixa dos micrômetros. Os materiais mais utilizados nesta aplicação são os nanotubos de carbono, imogolite, óxido de vanádio, nanotubos inorgânicos e nanofibrilas de celulose.

Nanotubos de carbono:

Os nanotubos de carbono (NTC) foram descobertos por Sumio Iijima do Instituto NEC no Japão, em 1991 [3]. Os NTCs são tubos concêntricos com espessura de parede de 0,07 nm e espaçamento entre tubos de 0,34 nm. Os NTCs são classificados como nanotubos de parede simples (NTPS) e nanotubos de parede múltipla (NTPM), sendo que, os NTPMs podem apresentar até 30 tubos concêntricos.

A Figura 2 mostra esquemática e figurativamente os diferentes tipos de morfologias existentes para os nanotubos de carbono. Estes materiais apresentam elevado módulo elástico ($E = 1-1,5$ TPa) e resistência mecânica ($\sigma = 11-63$ GPa), que é cerca de 100 vezes maior que o mais forte dos aços, e densidade ($d_{NT} = 1,4$ g/cm³) 5 vezes menor que a deste ($d_{aço} = 7,86$ g/cm³) [3, 4].

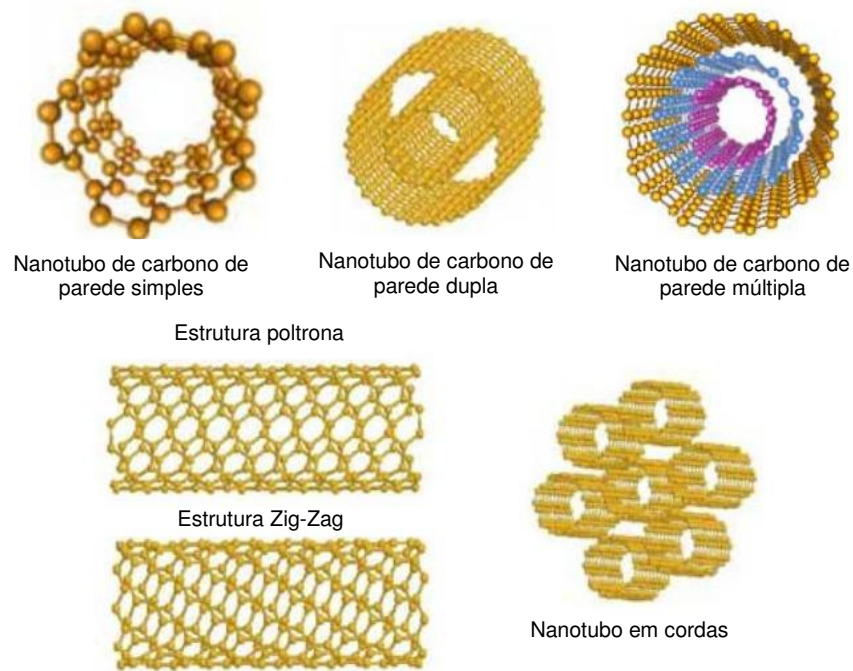


Figura 2: Diferentes morfologias dos nanotubos de carbono [4].

A Tabela 3 mostra alguns exemplos da aplicação de NTC do desenvolvimento dos NCP [5].

Tabela 3: Exemplos de algumas aplicações de NTC em NCP [5]

Aplicações	Características para uso	Méritos	Nível de desenvolvimento
Condutividade elétrica em matriz polimérica	Formação de uma rede com alta condutividade Tamanho nanométrico	Alta condutividade elétrica com baixa aditivção –Aumento da reciclagem do polímero e se mantém as propriedades da base metálica	Comercializado
Fonte emissora de elétrons para FED	Alta condutividade Extra fino (fácil emissão de elétrons)	Possibilidade de emissão de elétrons em baixas voltagens e temperatura –Redução do consumo de energia	Testes piloto
Eletrodo de baterias	Formação de uma rede de alta condutividade	Baixa resistência e temperatura de operação	Atualmente em uso (baterias Li-ion)
Transistor de efeito de campo	Elevada área superficial (para suporte de catalisadores) Elevada mobilidade dos elétrons (10 vezes superior ao Si)	Aumento da tensão da bateria Alta velocidade, elevada densidade de corrente,	Testes piloto (células a combustível) Fase inicial de desenvolvimento

Imogolite:

A imogolite é uma nanofibra de aluminossilicato hidratado, que foi encontrado em solos formados por cinza vulcânica em Kyushu, Japão, em

1962. A imogolite apresenta a fórmula genérica $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sendo formada por nanotubos ocos com diâmetro externo de 2,5 nm e diâmetro interno inferior a 1 nm, conforme pode ser visualizado na Figura 3. O comprimento destas nanofibras pode variar de centenas de nanômetros até alguns micrometros [6].

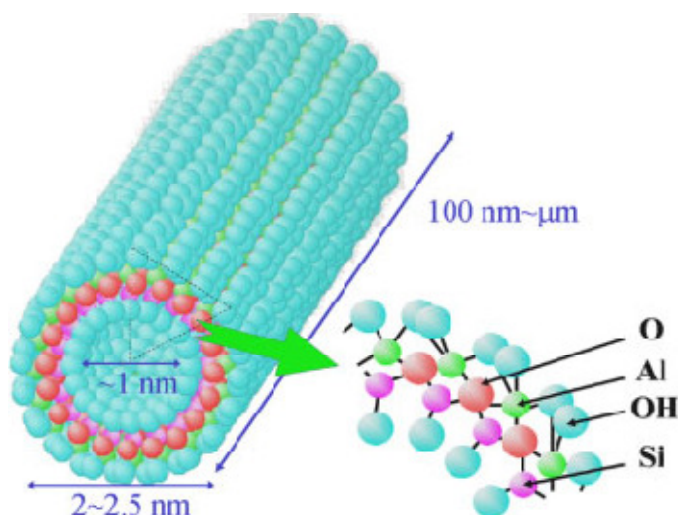


Figura 3: Representação da estrutura de uma nanofibra de imogolite [6].

Por possuir as paredes externas compostas por grupos Al-OH, a imogolite pode apresentar-se carregada quando em soluções com diferentes pHs. Imogolites com uma estrutura de parede única tem sido estudado para aplicação como membranas, catalisadores e adsorventes. Além disso, nanocompósitos com imogolite podem apresentar um aumento nas propriedades térmicas e mecânicas, devido a sua elevada razão de aspecto e sua grande área superficial.

Nanofibrilas de celulose:

As nanofibrilas de celulose podem ser geradas por tratamentos químicos ou mecânicos, cuja morfologia pode ser verificada na Figura 4 [7]. Os métodos químicos, tal como a hidrólise por meio de ácidos forte, remove a região amorfa das fibras de celulose, produzindo fibrilas de tamanho nanométrico.

Fibras de eucalipto, de algodão e de beterraba foram usadas para a produção de fibrilas por métodos químicos. Os métodos mecânicos incluem refino por altas-pressões, moagem, homogeneização por altas-pressões e tratamento com ultrassom de alta intensidade. Estes tratamentos permitem a obtenção das fibrilas dispostas emovelos de microfibras ou nanofibras de celulose [7].

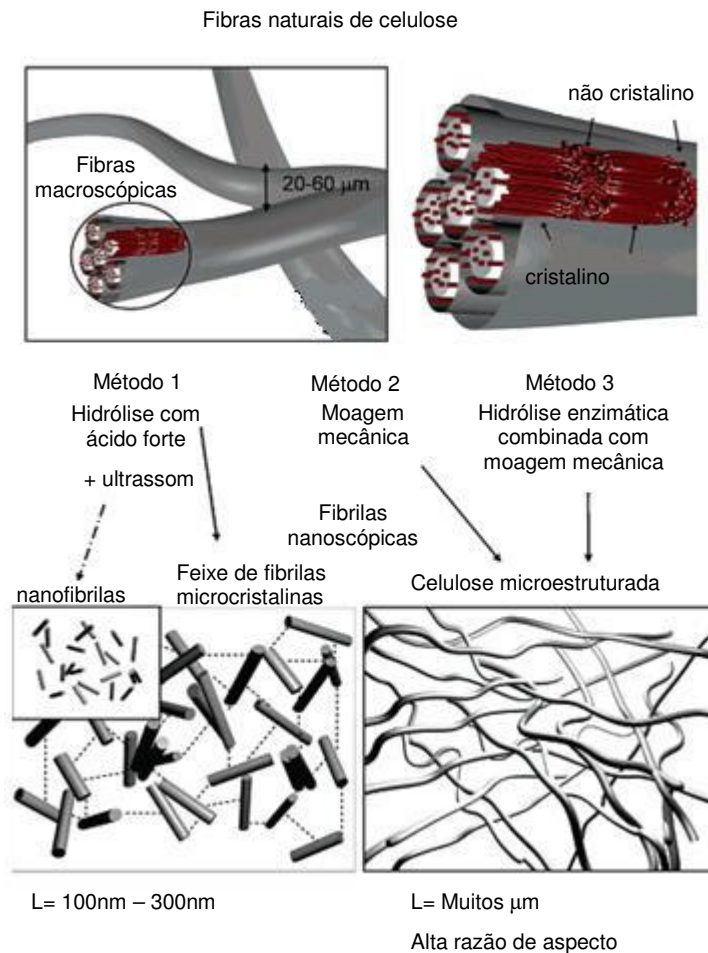


Figura 4: Ilustração da formação de nanofibrilas de celulose por processo químico (método 1), mecânico (método 2) e combinado (método 3) [7].

2.1.3 NANOPARTÍCULAS ESFÉRICAS OU SEMI-ESFÉRICAS (ISODIMENSIONAIS)

As nanopartículas esféricas ou semi-esféricas são utilizadas em nanocompósitos com o intuito de aumentar ou alterar as propriedades óticas, elétricas, magnéticas, biológicas, etc. [8, 9], sendo as mais importantes aquelas de negro de fumo e silício.

Negro-de-fumo:

Há várias décadas o negro de fumo, com partículas de tamanho inferior a 50 nm, tem sido utilizado na fabricação de pneus, tubos e outros materiais poliméricos. A adição do negro-de-fumo a estes materiais proporciona ao produto final uma maior resistência a radiação UV, quando em quantidades maiores que 2,5% em massa [10].

Nanopartículas de silício:

Nos últimos anos vários trabalhos foram desenvolvidos utilizando partículas de óxido de silício dispersas em soluções aquosas e com um diâmetro na ordem de 20 nm. Kim e Colab [11] descreveram a obtenção de nanocompósitos com SiO₂ pela mistura em solução da nanosilica com uma emulsão de látex e a posterior mistura com ABS em uma extrusora de rosca dupla (Figura 5).

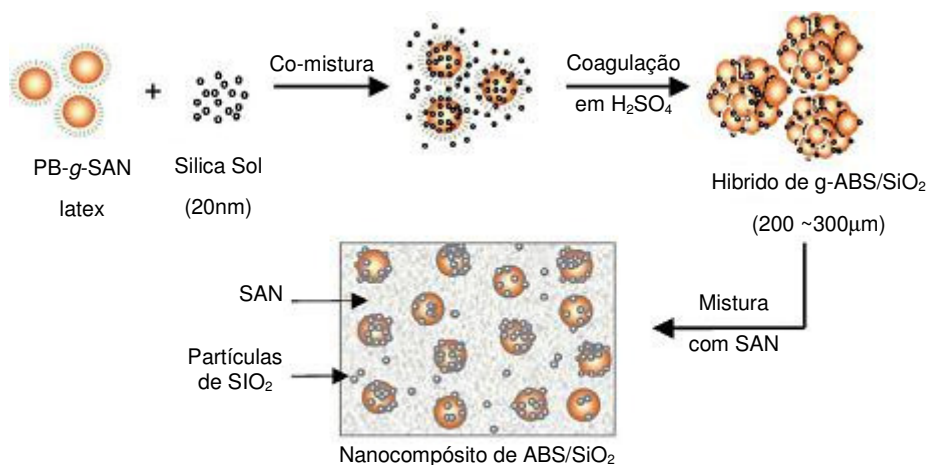


Figura 5: Esquema da obtenção de nanocompósitos de ABS/SiO₂ [11].

Os nanocompósitos a partir de partículas de silício são obtidos *in situ* através de polimerização radicalar ou em emulsão de diferentes monômeros [12-14].

Silsesquioxanos poliédricos oligoméricos (POSS):

Os POSS apresentam uma composição híbrida, $R_n(SiO_{1,5})_n$, entre uma estrutura orgânico-inorgânica com dimensões da ordem de muitos segmentos ou novelos poliméricos. Cada molécula de POSS apresenta oito substituintes orgânicos ligados aos átomos de silício presentes em suas extremidades (Figura 6). Isto torna os POSS muito compatíveis com os polímeros e/ou monômeros, sendo facilmente incorporados a matrizes poliméricas por meio de processos de graftização, copolimerização, mistura e outros [15].

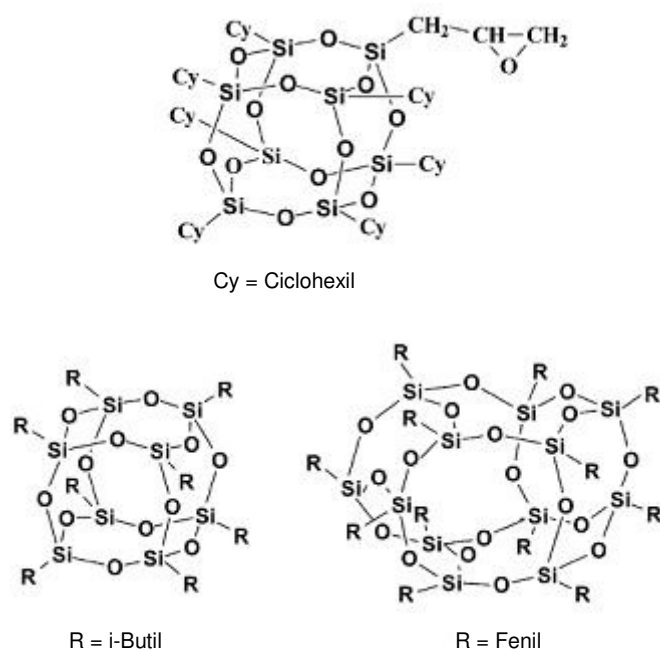


Figura 6: Tipos de estruturas do POSS utilizado como nanopartícula [15].

Nanopartículas metálicas:

Nos últimos anos o interesse por nanocompósitos utilizando partículas metálicas e polímeros condutores aumentou significativamente, devido às

novas possibilidades de aplicações tecnológicas em catálise heterogênea, microeletrônica e magnetismo [16]. Além das partículas metálicas, onde se destacam o Cu, o Ni e o Au, também têm sido aplicados como carga em nanocompósitos poliméricos, alguns óxidos, sulfetos, nitretos e carbeto. Os nanocompósitos de polímeros condutores apresentam várias maneiras de serem obtidos, tais como, dispersão coloidal, encapsulamento eletroquímico, revestimento com polímero, polimerização química, etc [16 - 18].

2.2 ARGILAS

As argilas são utilizadas pela humanidade desde tempos remotos no desenvolvimento de utensílios domésticos, decorativos, habitacional, etc. Sendo originárias do período cretáceo (8,5 – 12,5 milhões de anos atrás) e formadas por alterações hidrotérmicas de cinzas vulcânicas alcalinas. Elas são compostas por cristais extremamente finos, usualmente na forma de lamelas, com diâmetro menor que 2 μm e espessura menor que 10 nm. Quase todas são filosilicatos, ou seja, silicatos hidratados de Al, Mg, Fe e outros elementos.

As lamelas são compostas por duas, três ou quatro folhas. Estas folhas são compostas ou por estruturas tetraédricas, abreviadas como “T”, ou por estruturas octaédricas, abreviadas como “O”. Os interiores dos tetraedros e dos octaedros contêm pequenos cátions metálicos (Al, Si, Mg, Fe, etc) e suas extremidades são ocupadas por átomos de oxigênio e/ou grupos hidroxilas (OH). Todas estas estruturas básicas se arranjam em uma rede hexagonal em cada uma destas folhas.

Conforme o número e a razão das folhas organizadas em cada lamela, os cátions substituintes nos tetraedros e octaedros e a carga resultante em cada lamela, as argilas podem ser classificadas em sete grupos.

- I. Grupo das caulinitas e serpentina;
- II. Grupo das ilitas (micas);
- III. Grupo das vermiculitas;
- IV. Grupo das esmectitas;

- V. Grupo dos talcos e pirofilitas;
- VI. Grupo das cloritas;
- VII. Grupo das sepiolitas e paligorsquitas.

Os argilominerais apresentam área superficial relativa alta o que é de grande importância para a aplicação destes. Alguns argilominerais, tais como, o talco, a pirofilita, a caulinita, a illita e a clorita apresentam somente área superficial externa, o que limita as suas propriedades adsorptivas. Os argilominerais “incháveis”, especialmente as esmectitas e também as vermiculitas, apresentam além de área superficial externa uma porosidade significativa que eleva em algumas ordens a área específica destas

A maior capacidade de adsorção de uma argila está relacionada a uma maior área superficial específica, não somente com relação às moléculas de água, mas também com relação aos diferentes íons presentes na mesma. Conforme o tratamento ao qual as esmectitas e as vermiculitas são submetidas, elas podem apresentar compostos orgânicos hidrofóbicos adsorvidos em sua superfície [19].

2.2.1 GRUPO DAS CAULINITAS

Os argilominerais do grupo da caulinita envolvem quatro variedades politípicas polimórficas, a nacrita, diquita, caulinita e haloisita 0,7 nm, todas com a fórmula $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$, e a endelita com a fórmula $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8 \cdot 4H_2O$. Tipicamente os argilominerais nacrita, diquita, caulinita e haloisita 0,7 nm ocorrem na forma de cristais tabulares e a haloisita 1,0 nm na forma de tubos ou cilindros, que ocorrem pelo enrolamento das lamelas da caulinita [20].

As caulinitas são compostas por estruturas constituídas de uma folha de silicatos (SiO_4) tetraédricos e uma de folha de gibsite $Al_2(OH)_6$ octaédrica, formando uma estrutura do tipo T:O com razão 1:1 como pode ser visualizado na Figura 7. Estas argilas apresentam uma baixa capacidade de troca iônica e também uma baixa plasticidade, devido à forte ligação entre as estruturas.

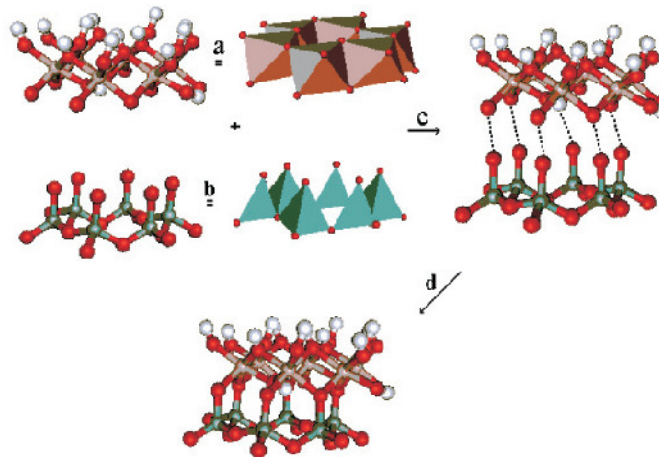


Figura 7: Esquema da estrutura tipo T:O (1:1) do grupo das caulinitas, onde em (a) temos a gipsita, em (b) a sílica, em (c) a montagem ideal da estrutura da caulinita e em (d) a estrutura final da caulinita [20].

2.2.2 GRUPO DAS ILITAS (MICAS)

As ilitas ou micas apresentam uma estrutura constituída por um par de folhas tetraédricas de silicato, com uma folha octaédrica central de gipsita, formando uma estrutura do tipo T:O com razão 2:1 (Figura 8) [21]. O balanço das cargas negativas, formadas pela substituição isomorfa das folhas tetraédricas, ocorre, em muitas das estruturas, pela presença de íons de potássio nos espaços entre os sanduíches de folhas tetraédricas e octaédricas [22].

Apesar da estrutura das micas serem semelhantes àquelas das montmorilonitas (MMT), estas apresentam um grau de inchamento limitado, o que as torna mais semelhante aos caulins, que apresentam estrutura do tipo 1:1 (Figura 7), quanto às características de absorção de água e de cátions, bem como, quanto ao seu grau de plasticidade.

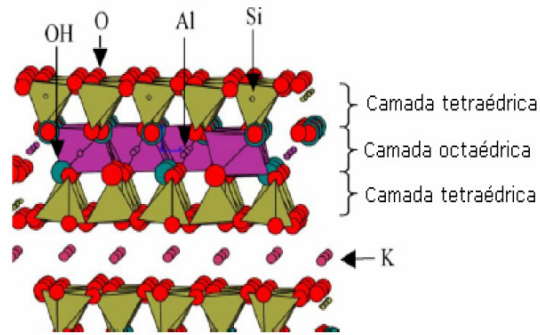


Figura 8: Esquema representativo da estrutura da illita [21].

2.2.3 GRUPO DAS CLORITAS

As cloritas apresentam uma estrutura formada por duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica, sendo que, entre estas estruturas do tipo T:O:T (razão T:O = 2:1) ocorre a formação de um segundo octaedro, formando um segundo tipo de estrutura do tipo T:O:T:O com razão T:O de 2:2 como pode ser visualizado na Figura 9 . Este grupo apresenta uma estrutura química geral do tipo $(Mg,Al,Fe)_{12}(Si,Al)_8O_{20}(OH)_{16}$ [19].

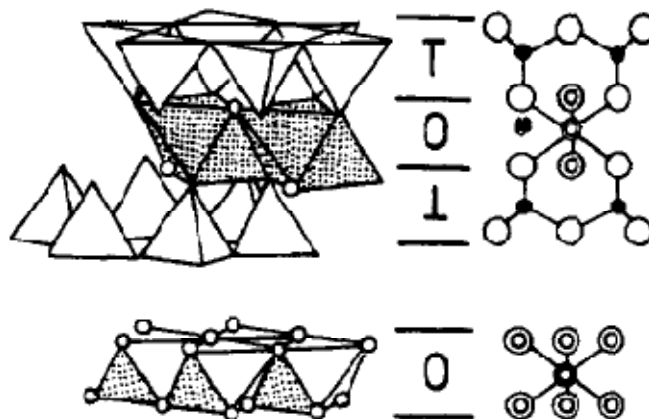


Figura 9: Esquema representativo da estrutura das argilas tipo cloritas [19].

2.2.4 GRUPO DAS VERMICULITAS

As vermiculitas, assim como as ilitas, são compostas por duas folhas tetraédricas com uma folha octaédrica entre elas, formando uma estrutura tipo sanduíche com T:O = 2:1. Contudo, diferentemente das ilitas, as vermiculitas apresentam um alto grau de inchamento em água, só inferior ao das esmectitas. Esta característica é explicada pela menor densidade de cargas apresentada pelas vermiculitas, quando comparadas com as ilitas. [19, 23].

2.2.5 GRUPO DAS ESMECTITAS

As esmectitas são as argilas mais freqüentemente utilizadas em aplicações que não envolve a sua utilização como materiais cerâmicos propriamente ditos.

Este grupo de argilas apresenta uma estrutura T:O de razão 2:1, constituída por um sanduíche de duas folhas tetraédricas de silicatos e uma folha octaédrica de alumina, unidas entre si por oxigênios comuns a ambas as estruturas. Dentre os argilominerías, as esmectitas apresentam o maior grau de inchamento, ou seja, a maior capacidade de expansão das suas lamelas quando em contato com água ou com alcoóis [3].

Substituições isomórficas podem ocorrer nas estruturas tetraédricas, em que o silício presente é trocado por ferro ou alumínio. Substituições isomórficas também são observadas nas estruturas octaédricas, onde o alumínio pode ser trocado por magnésio e ferro. Estas podem ocorrer isoladamente ou em combinação e a sua ocorrência gera um desbalanço de cargas negativas dentro das estruturas de folhas tetraédricas e octaédricas. Este desbalanço de cargas é equilibrado pela presença de cátions (Na^+ , Ca^{2+} e K^+) adsorvidos entre as lamelas, contudo, apesar de estarem presentes de forma estequiométrica, eles podem ser trocados, facilmente, por outros cátions.

Conforme o tipo de substituição isomórfica e a presença dos diferentes cátions adsorvidos entre as lamelas, as esmectitas podem ser classificadas em diferentes argilominerais nomeados na Tabela 4.

Tabela 4: Tipos de argilominerais do grupo das esmectitas [3].

Mineral	Composição química de ½ célula cristalina
Montmorilonita (MMT)	$[Al_{1,67}Mg_{0,33}(Na_{0,33})]Si_4O_{10}(OH)_2$
Hectorita	$[Mg_{2,67}Li_{0,33}(Na_{0,33})Si_{3,67}]O_{10}(H_2O)_2$
Beidelita	$Al_{2,17}[Al_{0,33}(Na_{0,33})Si_{3,17}]O_{10}(OH)_2$
Nontronita	$Fe(III)[Al_{0,33}(Na_{0,33})Si_{3,67}]O_{10}(OH)_2$
Saponita	$Mg_3[Al_{0,33}(Na_{0,33})Si_{3,67}]O_{10}(OH)_2$
Sauconita	$[Zn_{1,48}Mg_{0,14}Al_{0,74}Fe(III)_{0,40}][Al_{0,99}Si_{3,01}]O_{10}(OH)_2X_{0,33}$
Volkhonscoita	Contém Cr^{2+}
Medmontita	Contém Cu^{2+}
Pimelita	Contém Ni^{2+}

Nota: $Na_{0,33}$ ou $X_{0,33}$ refere-se ao cátion trocável na galeria interlamelar

Dentre as espécies de esmectitas as que apresentam maior valor comercial são as montmorilonitas e as heceteritas, sendo a primeiro o objeto de estudo desta dissertação.

Montmorilonita:

A denominação Montmorilonita (MMT) dada ao argilomineral encontrado por Knight em 1896 se deve ao fato deste estar nas cercanias da cidade de Montmorillon na França. A MMT é a espécie ou tipo mais comum dos filosilicatos utilizados na produção de nanocompósitos poliméricos (NCP) comerciais. A MMT também é conhecida por outros nomes como: esmectita; montmorilonita sódica; bentonita sódica; montmorilonita cálcica; montmorilonita de magnésio, de potássio e lítio, etc.

A composição das MMT varia através de uma faixa relativamente larga, não somente em função da região geográfica, mas também com relação aos tipos de camadas encontradas nas jazidas. Dados percentuais fornecem a seguinte faixa de composição com relação ao número de amostras:

- Folhas octaédricas: Al_{3-4} ; $Mg_{0-1,4}$; Fe^{3+}_{0-1}
- Folhas tetraédricas: $Al_{0-0,8}$; $Si_{7, 2-8}$

A análise química de uma MMT típica indica uma composição contendo os seguintes percentuais mássicos: $SiO_2 = 51,14\%$; $Al_2O_3 = 19,76\%$; $Fe_2O_3 = 0,83\%$; $ZnO = 0,1\%$; $MgO = 3,22\%$; $CaO = 1,62\%$; $K_2O = 0,11\%$; $Na_2O_5 = 0,42\%$; $H_2O = 22,8\%$.

Quando seca a $150^\circ C$ há eliminação de $14,81\%$ de água, permanecendo ainda na sua estrutura $7,99\%$ desta. Outras análises químicas mostram que a MMT é formada por: $Al = 9,98\%$; $Si = 20,78\%$; $H = 4,10\%$ e $O = 65,12\%$ em massa. A coloração da MMT varia de vermelha telha (devido ao Fe^{3+}) a amarela pálida ou azul acinzentada conforme a sua composição [3]. Na Figura 10 é possível visualizar um esquema da estrutura apresentada pela MMT [24].

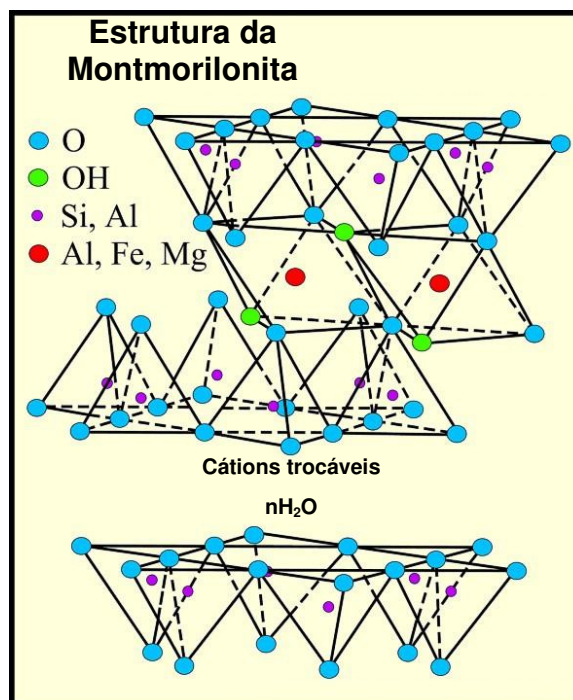


Figura 10: Ilustração da estrutura química da montmorilonita [24].

2.2.6 ARGILAS ORGANOFÍLICAS

As argilas organofílicas são as nanoargilas comerciais mais utilizadas no preparo de nanocompósitos poliméricos, cerca de 70% do volume de NCP produzidos [25]. A organofilização da argila foi um passo chave para uma completa esfoliação desta em uma matriz polimérica, uma vez que este processo causa uma redução da energia superficial de suas lamínas ou placas tornando-a um material mais compatível com a matriz orgânica polimérica [26]. Várias técnicas podem ser aplicadas para a modificação das argilas, tais como: adsorção; troca iônica com cátions orgânicos e inorgânicos; ligação de anions orgânicos e inorgânicos; reação com ácidos; graftização de compostos orgânicos; polimerização interlamelar e intralamelar; etc. Dentre estas, a modificação por troca de cátions orgânicos de alquilamônio é a mais conhecida e a mais aplicada no desenvolvimento das argilas organofílicas [26 - 28].

Montmorilonitas organofílicas:

Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos sobre modificação de MMT visando a sua utilização em compósitos poliméricos empregados em diferentes aplicações [26, 27, 29, 30]. Atualmente, diversas empresas multinacionais comercializam montmorilonitas modificadas. A Tabela 5 mostra os tipos de argilas comercializadas pela *Southern Clay Products* como Cloisite[®], o correspondente sal quaternário de amônio usado como modificador orgânico e a sua estrutura química.

Dentre as empresas que se destacam na produção e domínio da tecnologia de modificação de argilas organofílicas estão as empresas *NanoCor Corporation* e a *Southern Clay Products* [2]. A *NanoCor Corporation* comercializa montmorilonitas modificadas com nome comercial Nanomer[®] I.X, onde X representa o código interno da empresa referente as aplicações das diferentes argilas. Tanto as argilas Nanomer[®] como as Cloisite[®] são modificadas com diferentes grupos orgânicos visando diferentes aplicações.

Tabela 5: Tipos de Cloisites[®] comerciais segundo o tipo de sal de amônio usado como modificador [2].

MMT argilas orgânicas: modificador/estrutura química	Modificador Orgânico	Estrutura Química
Cloisite Na ⁺	Nenhum	Nenhum
Cloisite 15A	(1) 2M2HT: amônio quaternário de dimetil talow dehidrogenado,	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array}$ <p>Onde HT é Talow Hidrogenado (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14) Anion: Cloro</p>
Cloisite 20A	O mesmo da Cloisite 15A	O mesmo da Cloisite 15A
Cloisite 30B	(2) MT2EtOH: amônio quaternário de metil talow, bis-2-hidroxiethyl	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{N}^+ - \text{T} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ <p>Onde T é Talow (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14) Anion: Cloro</p>
Cloisite 93A	(3) M2HT: amônio de metil dehidrogenado talow	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{HT} \\ \\ \text{H} \end{array}$ <p>Onde HT é Talow Hidrogenado (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14) Anion: HSO₄</p>
Cloisite 25A	(4) 2MHTL8: amônio quaternário de dimetil talow hidrogenado, 2-etilhexil	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3) \\ \\ \text{HT} \end{array}$ <p>Onde HT é Talow Hidrogenado (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14) Anion: Sulfato de metil</p>
Cloisite 10A	(5) 2MBHT: amônio quaternário de dimetil benzil talow hidrogenado	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{HT} \end{array}$ <p>Onde HT é Talow Hidrogenado (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14) Anion: Cloro</p>

2.3 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Nos últimos anos, muitos polímeros têm sido utilizados no desenvolvimento de diferentes nanocompósitos empregando nanocargas para uma grande variedade de aplicações. Dentre os diversos tipos de nanocargas aplicadas no desenvolvimento dos NCP, pode-se dizer que atualmente os filossilicatos são os de maior utilização tanto em pesquisas acadêmicas quanto na indústria. A Tabela 6 mostra alguns exemplos de NCP que foram desenvolvidos nos últimos anos.

Tabela 6: Exemplos de nanocompósitos poliméricos [3].

Polímero	Nanopartícula	Processo e/ou Característica principal	Referência
Poli(ácido acrílico)	Sulfeto de Cobre	Propriedades ópticas de filmes	[Gotoh <i>et al</i> , 2001]
Poli(2-oxazolona)	Nanopartículas de Au	Polimerização sobre Au funcionalizado	[Jordan <i>et al</i> , 2001]
PS, PMMA, SAN	Argilas esmectitas liofilizadas	Polimerização por radical livre em emulsão ou solução	[Hoffman <i>et al</i> , 2000a,b]
PVAI	Nanopartículas de Fe ₂ O ₃ amorfo	Nanopartículas superparamagnéticas uniformemente dispersas	[Kumar <i>et al</i> , 2000]
PAni	TiO ₂	Polimerização na presença de nanopartículas	[Su e Kuramoto, 2000]
Poli(estireno-b-ácido acrílico)	Nanoclusteres esféricos de organo-prata e organo-platina	A ligação metal-organo é reduzida por hidrogênios	[Brown <i>et al</i> , 2000]
Poliacrilonitrila ou Poliacrilamida	CdS	Síntese por radiação gama	[Qiao <i>et al</i> , 2000a,b,c,d]
Polimina	NiO	Para propriedades magnéticas	[Castro <i>et al</i> , 2000]
Polímero A	α -RuCl ₃		[Wang <i>et al</i> , 2000]
Poliacrilamida	Ni	Síntese por radiação gama	[Liu <i>et al</i> , 2000]
PVAc	PbS	Síntese por radiação gama	[Qiao <i>et al</i> , 2000]
PE	Nanopartículas de Au ou Ag	Anisotropia óptica	[Dirix <i>et al</i> , 1999a,b]

2.3.1 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE ARGILAS

O primeiro nanocompósito polimérico com nanoargila (NCPA), desenvolvido pelo grupo de pesquisadores do Laboratório de P&D da Toyota em Nagakute, Japão, o qual remonta a mais de 20 anos, foi o nanocompósito de náilon 6, preparado durante a síntese deste a partir da caprolactama, conforme ilustrado na Figura 11. [31, 32]. Desde então, inúmeras pesquisas têm sido feitas na busca de novos nanocompósitos visando aplicações destes em diversas áreas, como na indústria automobilística, aero espacial, biotecnologia, esporte, entre outras [33, 34].

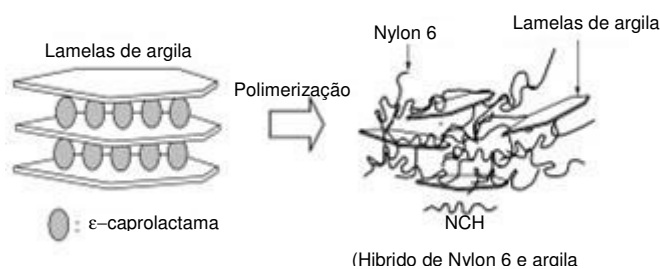


Figura 11: Esquema mostrando a síntese do primeiro NCPA [32].

O grande interesse nos nanocompósitos poliméricos por parte da indústria e do meio acadêmico se deve a grande melhoria de diversas propriedades dos materiais, quando comparados com aquelas dos polímeros e de seus compósitos convencionais [35]. Entre estas propriedades pode-se citar o elevado módulo elástico, a alta resistência térmica e mecânica [36], redução significativa da permeabilidade a gases [37], aumento da biodegradabilidade [38] e propriedades antimicrobianas [34].

Em função da tensão interfacial entre a matriz polimérica e a nanocarga (modificada ou não), três diferentes tipos de morfologia, termodinamicamente possíveis de ocorrer, podem ser observadas nos NCPA (Figura 12).

- **NCPA Intercalados**: Ocorre a dispersão das lamelas da argila na matriz polimérica, contudo, a forma cristalográfica da argila ainda é mantida. Não há presença significativa das macromoléculas entre as lamelas.
- **NCPA Floculados**: Estrutura igual a da intercalada, porém, as lamelas das argilas se encontram floculadas devido à interação entre as lamelas.
- **NCPA Esfoliados**: Neste tipo de morfologia há uma perda total da estrutura cristalográfica da argila, pois, as lamelas da argila estão dispersas na forma de “folhas” na matriz polimérica.



Figura 12: Tipos de morfologias observadas em NCPA com nanoargilas [35].

2.3.2 PREPARAÇÃO DOS NCPA

A intercalação das argilas lamelares tem provado ser uma abordagem bem sucedida no desenvolvimento dos NCP. Os métodos utilizados para preparação dos NCPA podem ser divididos em três tipos principais, conforme a técnica aplicada na mistura do polímero com a argila. A Figura 13 mostra um esquema ilustrativo da preparação de NCPA segundo os três tipos de métodos mais utilizados; intercalação em solução, *in situ* e no estado fundido.

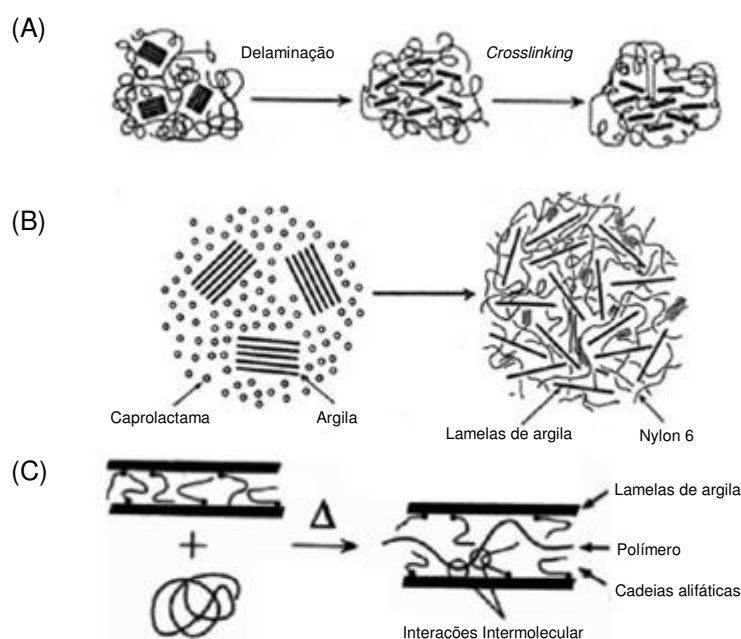


Figura 13: Esquema ilustrativo dos métodos de preparação de NCPA. (A) intercalação em solução; (B) *in situ* e (C) no estado fundido [35].

(A) Intercalação em solução:

Este método se baseia no uso de um sistema de solvente(s) em que o polímero ou um pré-polímero é solúvel e a argila é inchável. Primeiramente a argila é inchada em um solvente, água e/ou outros solventes orgânicos, seguido da adição do polímero.

Quando o polímero é misturado com a solução de argila as cadeias poliméricas ocupam os espaços interlamelares, deslocando as moléculas de

solvente. Após a extração do solvente esta morfologia se mantém, formando um nanocompósito intercalado ou esfoliado [35].

(B) Intercalação *in situ*:

Neste método a argila é inchada no monômero ou numa solução contendo o monômero e a partir desta mistura é efetuado o processo de polimerização. Este processo possibilita a formação das macromoléculas entre as lamelas da argila, o que pode acarretar em um alto de grau de esfoliação. Contudo, os métodos de polimerização usuais devem ser possíveis de serem aplicados na presença das cargas, sem prejuízos da estrutura da macromolécula. Também se pode promover a polimerização através de catalisadores ou iniciadores presentes entre as lamelas, previamente incorporados na etapa de inchamento desta [35].

(C) Intercalação *no fundido*:

Neste método a mistura nanocarga e polímero é feita em temperaturas acima do ponto de fusão ou amolecimento do polímero. Este método apresenta vantagens em comparação aos anteriores, pois, não há à utilização de solventes tóxicos ao ambiente e também é compatível com as principais técnicas de processamento de polímeros utilizadas pela indústria de transformação (extrusão e injeção). A Figura 14 mostra esquematicamente, a adição da nanoargila no polímero, após estar no estado amorfo viscoso [23, 35, 39].

Além disso, muitos polímeros comercialmente importantes, tais como as poliolefinas, apresentam dificuldades para o uso dos outros tipos de metodologias (intercalação *in situ* ou por solução) [40]. Neste caso, o método de intercalação no fundido apresenta-se como o processo mais adequado para o preparo dos NCPA [41]. Para melhorar a dispersão da nanocarga e a interação com o polímero, a argila deve ser modificada quimicamente com sais de amônio quaternário contendo grupos funcionais polares ou alifáticos.

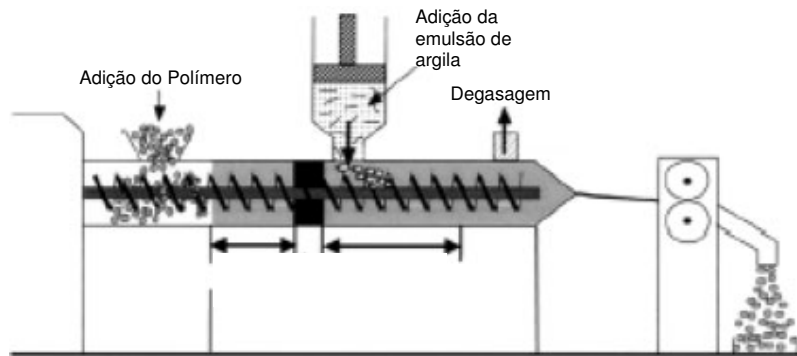


Figura 14: Esquema do processo de extrusão para obtenção de NCPA por intercalação no fundido [39].

2.4 CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS

2.4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

O sucesso do desempenho dos NCPA depende da presença de uma estrutura intercalada e/ou esfoliada da argila na matriz polimérica, e a análise de DRX é a principal técnica utilizada para examinar qualquer modificação na estrutura da nanoargila. Através do princípio da lei de Bragg ($\lambda = 2d \sin \theta$) é possível avaliar o aumento da distância interplanar (d_{001}), o grau de intercalação alcançado no nanocompósito e a perda total da regularidade cristalina [3, 35].

A Figura 15 mostra alguns exemplos de difratogramas de DRX de diferentes nanocompósitos, onde se pode observar um deslocamento do pico de difração para valores de 2θ inferiores, tanto para as amostras de NCPA com morfologia intercalada, quanto para as amostras com morfologia floculada. O deslocamento do pico é característico em estruturas que apresentam um aumento da distância d_{001} , sem perder a regularidade cristalográfica. Já a ausência de picos de difração, caso do NCPA esfoliado, mostra que a nanocarga deixou de possuir uma regularidade cristalográfica e encontra-se dispersa em forma de lamelas nanométricas ao longo da matriz polimérica.

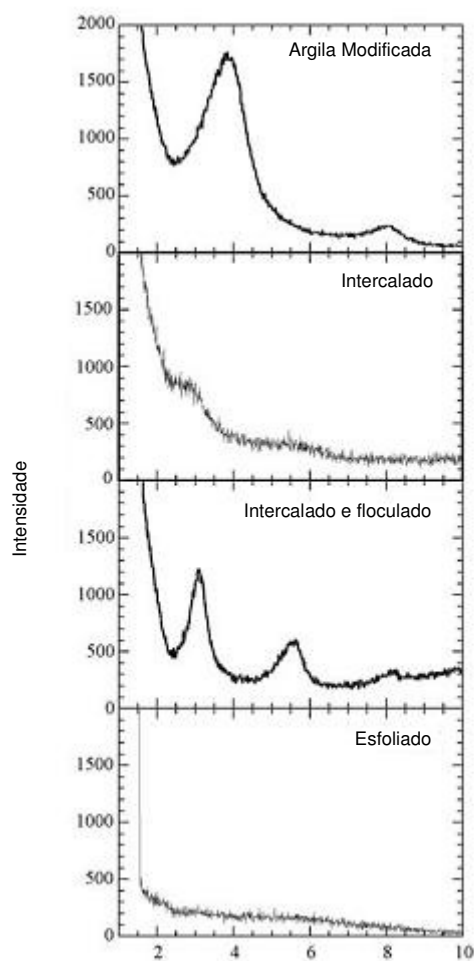


Figura 15: DRX de diferentes amostras de nanocompósitos [35].

2.4.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Através da análise de TGA, Marazzato e Colab [42] avaliaram a cinética de degradação e estabilidade térmica de nanocompósitos de polietileno de alta densidade (HDPE) funcionalizado com anidrido maleico (HDMA) e com 5% de Cloisite[®] 15A, obtidos pela técnica de intercalação no estado fundido. A Figura 16 mostra termogramas de TGA de NCPA com morfologia esfoliada e intercalada em atmosfera de nitrogênio e ar sintético.

Eles observaram que em atmosfera de N_2 (Figura 16 A e B), a presença da argila na matriz do polímero causou uma redução da estabilidade térmica da mesma. Este comportamento dos nanocompósitos em uma

atmosfera inerte se deve ao fato de que as partículas de argila atuaram como sítios catalíticos de degradação do polímero. Sendo que, para as amostras esfoliadas houve uma maior redução da estabilidade térmica que para as amostras intercaladas (Figura 16 A).

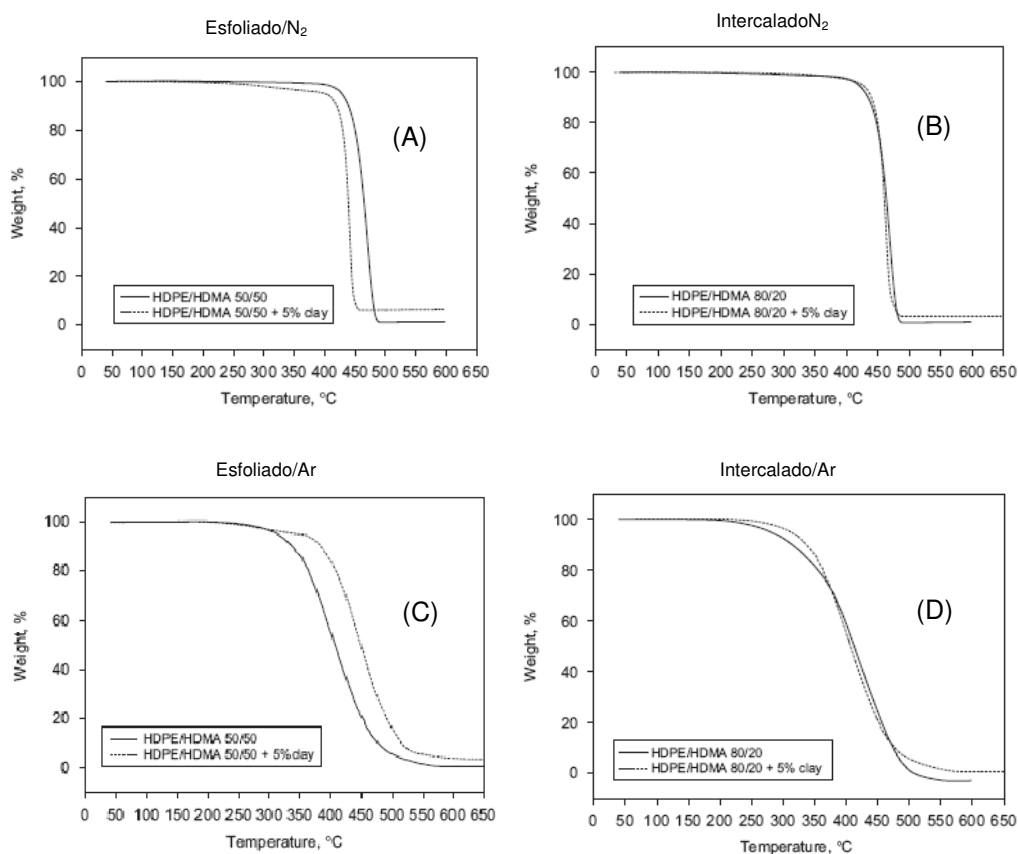


Figura 16: Termogramas de TGA de NCPA esfoliados em atm de N₂ (A) e de ar sintético(C), e intercalados em atm de N₂ (B) e ar sintético(D) [42].

As Figura 16 C e D mostram os termogramas para as amostras submetidas a uma atmosfera oxidante (ar sintético). Diferentemente das ensaiadas em atmosfera de N₂ (atmosfera inerte), estas apresentaram uma maior estabilidade térmica quando carregadas com argila, sendo este efeito melhor observado na amostra que apresentou uma morfologia esfoliada (Figura 16 C). Estes resultados podem ser justificados pelo efeito barreira apresentado pelas argilas dentro da matriz de HDPE/HDMA. Neste caso, a argila aumenta o caminho livre das moléculas de O₂ dentro da matriz polimérica, deslocando a curva de degradação para níveis maiores de energia.

2.4.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR)

A identificação de grupos funcionais presentes e a interação entre estes têm sido feitas por espectroscopia de infravermelho, sendo esta uma das principais técnicas utilizada no desenvolvimento de materiais poliméricos

A Tabela 7 mostra as principais bandas encontradas por Kuan e colab. (2005) nos nanocompósitos de poliuretano (PU) obtidos por intercalação *in situ* de saponite sódica em policaprolactona (PCL) e posterior reação com 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato (IPDI) [43].

Tabela 7: Principais absorções de FTIR identificados em NCPA de PU [43].

Grupo Funcional	Tipos de Vibrações	Número de Onda (cm ⁻¹)	Intensidade
-N=C=O	Estiramento do isocianato	2275 cm ⁻¹	Largo e muito forte
-C=O	Estiramento da uretana	1750-1700 cm ⁻¹	Muito forte
-C=O	Estiramento da urea	1670-1640 cm ⁻¹	Muito forte
-C-O	Estiramento do éter	1310-1000 cm ⁻¹	Estreito e forte
-O-H	Estiramento do álcool	3500-3200 cm ⁻¹	Muito largo e muito forte
-CO-H	Estiramento do ácido carboxílico	3300-2500 cm ⁻¹	Largo
-N-H	Estiramento da amina	1650-1500 cm ⁻¹	Estreito e forte
-C-H	Estiramento do hidrocarboneto	3000-2800 cm ⁻¹	Estreito e médio
Si-O-Si	Estiramento assimétrico	1000-1200 cm ⁻¹	Forte

A Figura 17 mostra espectros de FTIR obtidos por Pattanayak e Jana de um poliuretano termoplástico (TPU), obtido pela reação de 4,4' difenilmetano diisocianato (MDI) com um poliálcool-poliéter, contendo 5 %m de Cloisite[®] 30B [44]. As principais absorções identificadas são as que ocorrem em 1731-1734 cm⁻¹ referente a carbonila livre do grupo uretano e em 1715-1725 cm⁻¹ referente às pontes de hidrogênio da carbonila.

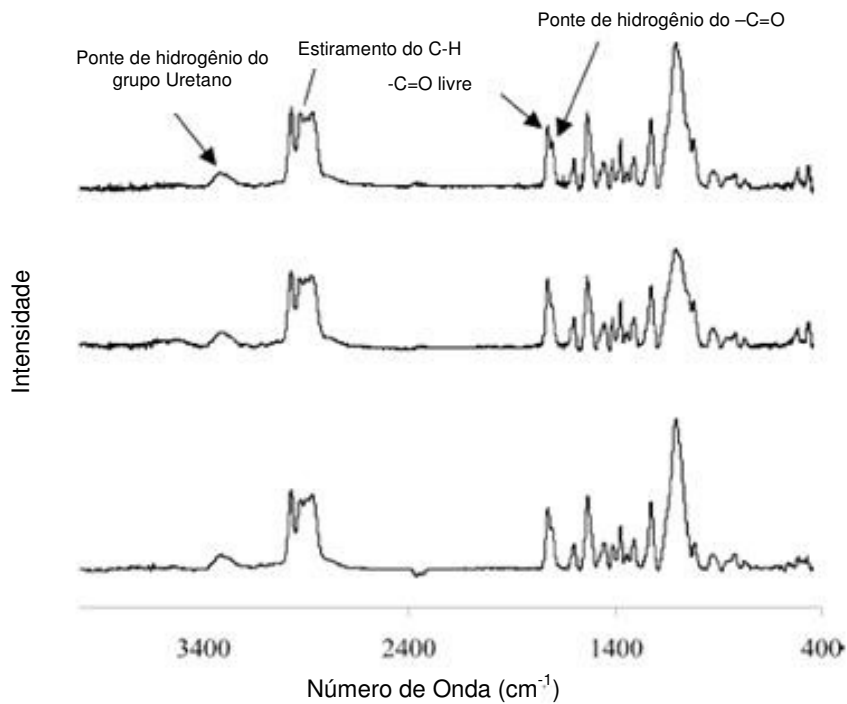


Figura 17: Espectros de FTIR de NCPA de TPU com Cloisite® 30B [44].

2.4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A observação da fratura de nanocompósitos por MEV é de grande utilidade, pois, permite observar a presença ou não de aglomerações de partículas de argilas na matriz polimérica [45]. A Figura 18 mostra micrografias de MEV de um nanocompósito de Poliamida 12 (PA 12) com 1 e 5% argila. Na Figura 18A observa-se a morfologia da poliamida sem nanocarga, onde, percebe-se a ocorrência de fratura dúctil, com evidências de deformação plástica. As Figura 18B e C mostram as imagens dos NCPA contendo 1 e 5% de argila, respectivamente, nas quais nenhuma aglomeração de partículas de argila é observada, mesmo quando analisada com um aumento de 10.000 vezes (Figura 18D).

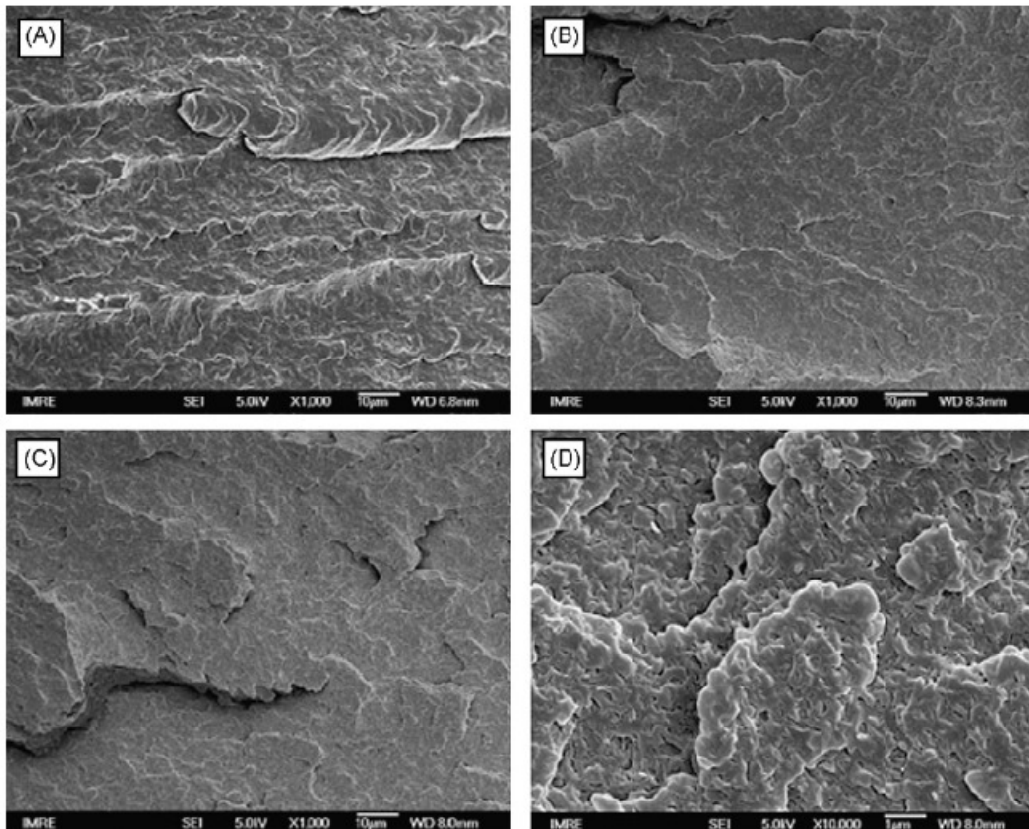
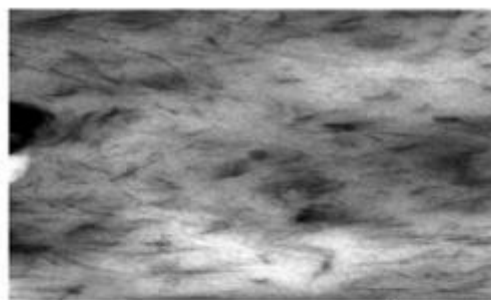


Figura 18: Micrografias de MEV da superfície de fratura (aumento de 1.000X) da PA 12 pura (A), com 1% e 5% de argila (B) e (C), respectivamente. E com aumento de 10.000X e 5% de argila (D) [45].

2.4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

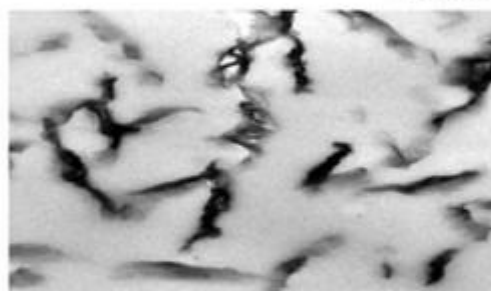
O uso da microscopia eletrônica de transmissão permite um entendimento qualitativo da estrutura interna, da distribuição espacial das fases presentes e da observação de defeitos estruturais por meio da visualização direta. E assim como a técnica de difração de raios-X, o MET é uma das principais ferramentas utilizadas no estudo de nanocompósitos. Entretanto, cuidados especiais devem ser tomados para se obter uma imagem representativa da sessão em corte da amostra.

A Figura 19 mostra imagens obtidas por MET de três diferentes tipos de morfologias que podem ser observadas em nanocompósitos poliméricos, ou seja, intercalada, floculada e esfoliada [35].



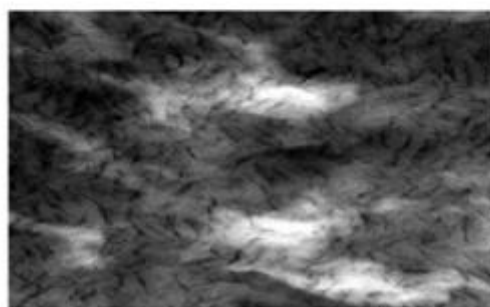
Intercalado

200 nm



Intercalado e Floculado

200 nm



Esfoliado

200 nm

Figura 19: Fotomicrografias de MET de três tipos de nanocompósitos [35].

3 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi avaliar as diferentes formas de incorporação de montmorilonita, modificada ou não, em matriz polimérica termoplástica ou termorrígida, visando o desenvolvimento de metodologias eficientes para preparação de novos nanocompósitos poliméricos com morfologia esfoliada. Para tanto, foi utilizado como matriz polimérica uma amostra de polietileno de alta densidade (PEAD) e como polímero termorrígido, uma poliuretana obtida a partir de polióis (OM) e um PU em emulsão aquosa. Quatro tipos de montmorilonita foram avaliados, sendo que, três são modificadas organicamente com grupos funcionais diferenciados (Cloisite[®] 20A, Cloisite[®] 10A e Cloisite[®] 30B), e uma na sua forma natural não modificada, contendo íons sódio (Cloisite[®] Na⁺).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão citados e descritos os materiais utilizados e metodologias adotadas na preparação dos nanocompósitos poliméricos preparados neste trabalho.

4.1 MATERIAIS

- Argilas Cloisite[®] Na⁺, Cloisite[®] 20A, Cloisite[®] 30B e Cloisite[®] 10A, montmorilonitas da *Southern Clay Products*;
- Polietileno de alta densidade, grade GM 8250 (I_f = 7,3), doado pela Braskem S.A. especificado para uso em processo de extrusão-sopro de grandes volumes, utilizado para preparação de nanocompósitos por intercalação no estado fundido;
- Polietileno clorado (PECl), Tyrin[™], doado pela DOW Chemical, utilizado como agente compatibilizante nos nanocompósitos de PEAD com argilas;
- Emulsão aquosa de PU (teor de água = 50% m/m) doada pela Killing S.A. Tintas e Adesivos;
- Óleo de mamona (OM) comercial fornecido pela Delaware;
- 4,4' Difenilmetano diisocianato (MDI) fornecido pela Bayer;
- Acetato de etila e 1,2 dicloroetano fornecido pela Nuclear S.A.;
- Resina Unilene BS 120 (PM = 800) doada pela empresa QUATTOR S.A.;
- Ácido Sulfúrico fornecido pela Nuclear S.A.;
- Anidrido Acético, Álcool Etilico e Hexano fornecidos pela Synth S.A.;

Todos os reagentes e polímeros foram utilizados como recebidos.

4.2 PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Nos nanocompósitos de PEAD preparados em extrusora de rosca dupla foi utilizado as argilas Cloisite[®] 20A e a Cloisite[®] Na⁺ e o PECl como agente compatibilizante. Nos PU a partir do óleo de mamona foram utilizadas duas argilas modificadas organicamente (Cloisite[®] 20A e Cloisite[®] 30B) e uma argila não modificada (Cloisite[®] Na⁺). Já na emulsão de PU foi utilizada apenas a Cloisite[®] Na⁺.

4.2.1 INTERCALAÇÃO NO ESTADO FUNDIDO

As misturas PEAD-montmorilonita foram feitas em uma extrusora de rosca dupla, razão L/D igual 36 e com 31 elementos. A argila foi previamente misturada aos *pelets* de PEAD dentro de sacos plásticos, por agitação vigorosa, em proporções de 1 e 5% (p/p). Sendo a mistura adicionada na extrusora e processada acima da temperatura de fusão do polietileno. A extrusora foi operada com duas velocidades de rotação, 150 e 300 RPM e com perfil de temperatura de 90/170/170/180/180/180/60°C.

Todas as misturas preparadas com PECl foi utilizado quantidade fixa deste e igual a 5% em peso.

4.2.2 INTERCALAÇÃO *IN SITU*

Síntese do poliuretano (PU):

O PU foi produzido a partir da reação do óleo de mamona com o MDI, com uma relação NCO/OH de 1,0, em acetato de etila. O sistema reacional foi mantido sob agitação mecânica à temperatura ambiente por 40 min sob atmosfera de N₂. Após, o pré-polímero de PU foi disposto em um molde para evaporação do solvente e cura do polímero.

Síntese dos nanocompósitos:

A síntese dos nanocompósitos foi feita seguindo duas rotas de síntese conforme mostrado na Figura 20. Na primeira rota, a argila foi inchada numa solução de acetato de etila e MDI e permaneceu por 30 min sob agitação mecânica em atmosfera de N₂. Após esta etapa, óleo de mamona foi adicionado ao meio, permanecendo sob agitação por mais 40 min. A solução contendo a argila foi colocada em um molde para evaporação do solvente e cura do PU, a temperatura ambiente por 7 dias.

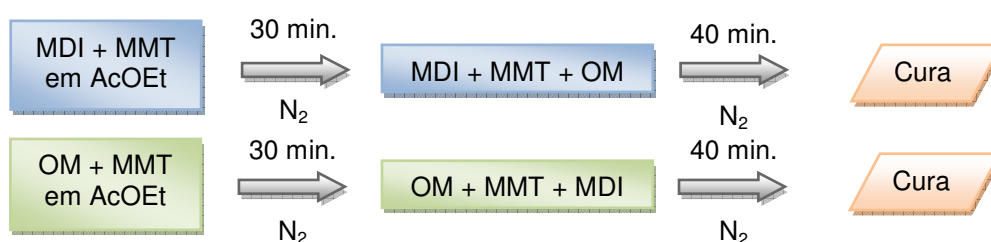


Figura 20: Esquema das rotas de obtenção dos nanocompósitos de PU.

Na segunda rota, a argila foi inchada na solução do óleo de mamona (OM) em acetato de etila sob agitação mecânica por 30 min em atmosfera de N₂. Após esta etapa, o MDI foi adicionado ao meio mantendo-se as mesmas condições de reação utilizadas na primeira rota.

4.2.3 INTERCALAÇÃO EM SOLUÇÃO

Na intercalação em solução foi utilizada uma resina hidrocarbônica sulfonada, na forma de polieletrólito, como agente compatibilizante entre a nanocarga e a matriz polimérica, visando modificar quimicamente a nanocarga.

Sulfonação da resina hidrocarbônica:

Para a sulfonação da resina hidrocarbônica foi adotado o seguinte procedimento:

I. Em um balão de vidro de três bocas (1000 ml) foram adicionados 20g da resina Unilene BS 120 e 50 ml de 1,2 dicloroetano sob atmosfera de N₂ e mantidos sob agitação magnética até a temperatura atingir de 60°C;

II. Paralelamente, em um segundo balão de vidro de três bocas (250 ml) foram adicionados 60 ml de 1,2 dicloroetano e 21 ml de anidrido acético sob atmosfera de N₂ e mantidos sob agitação magnética e banho de gelo. Ao atingir a temperatura de 0°C foi adicionado 7 ml de ácido sulfúrico na solução, para obtenção do agente de sulfonação, o sulfato de acetila, permanecendo a reação nestas condições por 20 min a partir da adição do H₂SO₄;

III. A solução contendo o agente sulfonante preparada em II foi lentamente adicionada à solução preparada em I, permanecendo o meio reacional sob agitação durante 60 min;

IV. Finalmente 30 ml de álcool etílico foram adicionados ao meio reacional III para interromper a reação de sulfonação da resina, permanecendo sob agitação durante 30 min;

V. A solução final foi misturada com hexano e decantada várias vezes para remoção de subprodutos, e finalmente levada à estufa a 70°C até evaporação total do solvente ou voláteis;

VI. O produto obtido apresentou-se na forma de pó vítreo de coloração marrom-escuro.

Preparação do masterbatch resina sulfonada-argila:

A resina sulfonada foi previamente moída em um almofariz com o auxílio de um pistilo. Logo após a sua moagem, esta foi colocada em uma estufa a 60°C, durante uma hora, para a retirada do excesso de umidade.

Uma mistura da resina sulfonada e da argila Cloisite[®] Na⁺, na proporção de 1:1 foi misturada em diferentes razões com uma solução 50:50 de água e Álcool Etílico. A mistura foi mantida sob agitação magnética por 5 min e em seguida colocada em estufa a 100°C por 12 horas para obtenção de um produto sólido. O produto obtido foi então moído em almofariz com auxílio de um pistilo.

Preparação dos nanocompósitos a partir do masterbatch:

Para o preparo dos nanocompósitos a partir do masterbatch optou-se pelo uso de uma emulsão de PU fornecida pelas Killing S.A. Tintas e Adesivos. Esta opção é justificada pelo fato da emulsão e do masterbatch utilizarem a água como solvente.

Para o preparo dos nanocompósitos se utilizou um sistema aberto, com agitação magnética e a temperatura ambiente. Primeiramente, em uma placa magnética secundária, o *masterbatch* foi novamente resolubilizado em uma solução de água – álcool etílico. Após 5 min de agitação, a solução de *masterbatch* foi adicionada a emulsão de PU sob agitação magnética vigorosa. O sistema permaneceu por 60 min sob agitação e depois foi vertido em placas de petri e mantidas a temperatura ambiente por cerca de 24 h para completa evaporação dos solventes e voláteis e posterior cura do PU.

4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 DRX

As análises de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro Philips X-PERT modelo MPD com tubo de Cu com comprimento de onda $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, em um intervalo de 2 a 10°, com passo de 0,02 e 3 s/passos. A Lei de Bragg foi utilizada para calcular o valor da distância d_{001} entre as camadas lamelares da montmorilonita.

4.3.2 TGA

As amostras foram analisadas por termogravimetria em um equipamento da TA Instruments, Thermogravimetric Analyser modelo TGA 2050, no intervalo de temperatura de 25 a 1000°C sob atmosfera de N₂ e taxa de aquecimento de 20°C/min.

4.3.3 FTIR

As análises de espectroscopia de infravermelho por transformada de *Fourier* foram realizadas utilizando-se pastilhas do material a ser analisado com KBr. Para as análises das amostras de PU e dos nanocompósitos de PU usou-se a técnica de raspagem dos filmes para a obtenção das pastilhas e para as amostras das argilas e dos *masterbatches* foi feita a mistura em almofariz. Foi utilizado um espectrômetro FTIR Perkin Elmer modelo Spectrum 1000.

4.3.4 MEV

As análises de microscopia eletrônica de varredura dos nanocompósitos foram realizadas em um microscópio JEOL modelo JSN 6060, com feixe de elétrons de 10 KeV. A superfície das amostras a serem analisadas foi gerada através da fratura criogênica de corpos de prova, e revestidas com ouro.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados relativos à obtenção dos nanocompósitos estão apresentados e discutidos em separado, segundo o método ou técnica de preparação utilizada.

Para preparação de nanocompósito no estado fundido foi utilizado polietileno de alta densidade, por ser por um lado, um polímero *commodities* de vasta aplicação, principalmente na fabricação de tanques de gasolina e *linners* utilizados em cilindros de armazenamento de gás, e por outro lado, por ser um termoplástico passível de processamento em temperaturas medianas de 190 a 210°C.

Para preparação de nanocompósito pelas técnicas em solução e *in situ* foram preparados poliuretanos termorrígidos a partir de óleo de mamona, um poliálcool trifuncional, e di-isocianato, visando à avaliação da técnica e desenvolvimento de novos materiais, já que os poliuretanos são polímeros versáteis e utilizados em diversas aplicações, tais como adesivos, espumas flexíveis e rígidas, tintas e vernizes, entre outras. Por outro lado devido aos tipos de monômeros ou matérias primas empregadas na obtenção destes, tem-se uma maior possibilidade de atuação com relação à modificação da nanoargila e interação desta com os componentes utilizados na preparação de um poliuretano.

Os quatro tipos de argila montmorilonita avaliadas na preparação dos nanocompósitos se diferenciam quanto a sua natureza ou afinidade química com relação às matrizes poliméricas, uma vez que uma se encontra na sua forma natural sódica, contendo, portanto íons sódio, conhecida como montmorilonita sódica (Cloisite[®] Na⁺). As três outras argilas são modificadas organicamente com sal quaternário de amônio contendo grupos orgânicos (Tabela 8). A primeira contém um substituinte metila e três grupos hidrocarboneto hidrogenado (Cloisite[®] 20A). A segunda, além dos grupos metila e hidrocarboneto, contém dois substituintes etila contendo uma hidroxila (Cloisite[®] 30B). Nesta, os grupos hidroxilas são grupos funcionais capazes de reagirem com di-isocianatos, interferindo assim na reação de obtenção do

poliuretano obtido a partir do óleo de mamona, que por ser trifuncional leva a obtenção de PU termorrígido. A terceira argila contém dois substituintes metila e um hidrocarboneto e o tolueno como o quarto grupo substituinte (Cloisite® 10A). Este grupo possibilita uma maior interação da MMT com a resina Unilene, pois, esta é composta por grupos estirenos e indenos.

Tabela 8: Tipos de argilas aplicadas no estudo e seus modificadores orgânicos

Tipo de Argila	Modificador Orgânico
Cloisite Na ⁺	Nenhum
Cloisite 20A	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array}$
Cloisite 30B	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{N}^+ - \text{T} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$
Cloisite 10A	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{HT} \end{array}$

5.1 AVALIAÇÃO DA TÉCNICA DE INTERCALAÇÃO DE NANOCARGAS PARA PEAD NO ESTADO FUNDIDO

A preparação de nanocompósitos poliméricos pela incorporação da nanocarga no polímero no estado fundido, através da extrusão de ambos em extrusora de rosca dupla, seria sem dúvida um método prático e econômico se ocorresse facilmente uma intercalação em nível nanométrico da nanocarga ou esfoliação destas quando em forma de agregados lamelares. Exemplos têm mostrado que a esfoliação de nanoargilas lamelares, sem tratamento prévio, durante a extrusão da mistura polímero-nanocarga em extrusora rosca dupla é bastante improvável [46, 47].

Neste trabalho foi avaliada comparativamente a preparação de nanocompósitos de PEAD com montmorilonita (MMT) com e sem polietileno clorado (PECI) como agente de compatibilização. Foram preparadas 16 composições conforme mostrado na Tabela 9, nas quais foi variado o tipo da

nanocarga, se modificada organicamente com grupos hidrocarbonetos apolares ou não; a concentração da nanocarga no polímero, se diluída (1%) ou mais concentrada (5%); e no caso do método no estado fundido, a presença ou não de um agente de compatibilizante, e a velocidade da rosca.

Tabela 9: Composições das misturas PEAD – MMT e velocidade da rosca utilizada na técnica de intercalação no estado fundido

Amostra	Tipo	MMT (%)	Massa	Compatibilizante (PECI)	Velocidade da rosca (rpm)
PEAD 20A 1% 150RPM	Cloisite® 20A		1	Não	150
PEAD 20A 1% 300RPM	Cloisite® 20A		1	Não	300
PEAD 20A 5% 150RPM	Cloisite® 20A		5	Não	150
PEAD 20A 5% 300RPM	Cloisite® 20A		5	Não	300
PEAD PECI 20A 1% 150RPM	Cloisite® 20A		1	Sim	150
PEAD PECI 20A 1% 300RPM	Cloisite® 20A		1	Sim	300
PEAD PECI 20A 5% 150RPM	Cloisite® 20A		5	Sim	150
PEAD PECI 20A 5% 300RPM	Cloisite® 20A		5	Sim	300
PEAD Na 1% 150RPM	Cloisite® Na ⁺		1	Não	150
PEAD Na 1% 300RPM	Cloisite® Na ⁺		1	Não	300
PEAD Na 5% 150RPM	Cloisite® Na ⁺		5	Não	150
PEAD Na 5% 300RPM	Cloisite® Na ⁺		5	Não	300
PEAD PECI Na 1% 150RPM	Cloisite® Na ⁺		1	Sim	150
PEAD PECI Na 1% 300RPM	Cloisite® Na ⁺		1	Sim	300
PEAD PECI Na 5% 150RPM	Cloisite® Na ⁺		5	Sim	150
PEAD PECI Na 5% 300RPM	Cloisite® Na ⁺		5	Sim	300

Segundo Lertwimolnun e Vergnes [29] o aumento da taxa de cisalhamento, pela redução da temperatura de mistura do fundido na extrusora, acarreta num aumento da taxa de esfoliação da argila na matriz polimérica. Desta forma, optou-se por utilizar perfis de temperatura de extrusão inferiores aos sugeridos pela empresa produtora de resinas de polietileno [48]. Resultados relativos aos valores de índice de fluidez (IF) do polietileno e dos nanocompósitos de PEAD mostraram que a temperatura utilizada não acarretou na degradação do polímero.

As Figura 21 à Figura 24 mostram os difratogramas de raios-X dos nanocompósitos de PEAD com Cloisite[®] Na⁺ e Cloisite[®] 20A, preparados com e sem a adição do agente de compatibilização. O deslocamento do pico de difração para a esquerda do difratograma de raios-X (valores menores de 2θ), em relação ao pico de difração da MMT pura, e o alargamento concomitante do pico indica uma perturbação no ordenamento das lamínas da MMT, o que sugere a ocorrência de intercalação do polímero nas camadas da argila [49].

Pelos difratogramas de raios-X dos nanocompósitos obtidos com Cloisite[®] 20A (Figura 21) é possível se observar que houve um deslocamento do pico de difração para valores maiores de 2θ , em relação ao da MMT pura, o que indica uma baixa interação da matriz polimérica com a nanocarga, apesar desta ser modificada quimicamente com surfactante orgânico. Neste caso, apenas a amostra com 1% de MMT, preparada a 150 rpm, apresentou pico de difração com valor de 2θ inferior ao valor da argila pura, o que demonstra que o percentual de nanocarga influencia na esfoliação da mesma.

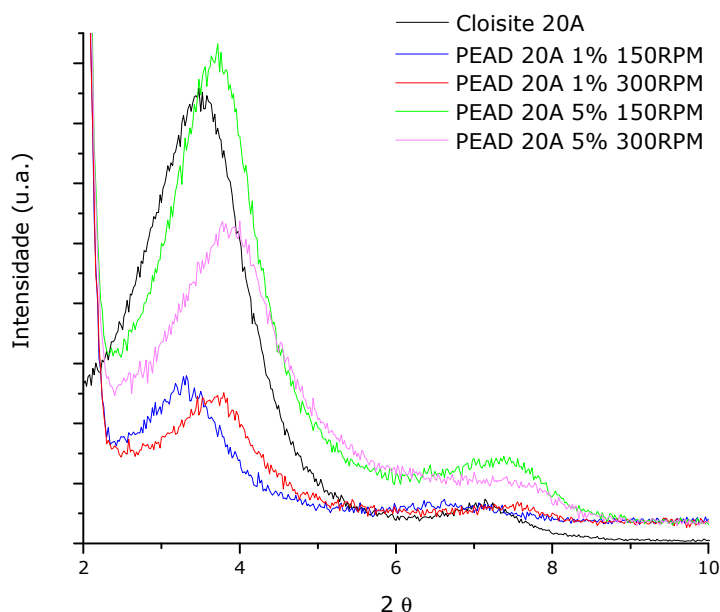


Figura 21: Difratogramas dos nanocompósitos de PEAD com Cloisite[®] 20A.

As amostras de nanocompósitos produzidas com Cloisite® Na⁺ e sem a adição do PECl (Figura 22) mostram uma leve redução no valor de 2θ em comparação ao máximo de difração da argila. As composições com somente 1% de argila e preparadas tanto a 150 como 300 rpm apresentaram maior deslocamento do pico de difração para valores menores de 2θ, observando-se um aumento de até 15% na distância interplanar d_{001} para a amostra preparada com menor rotação.

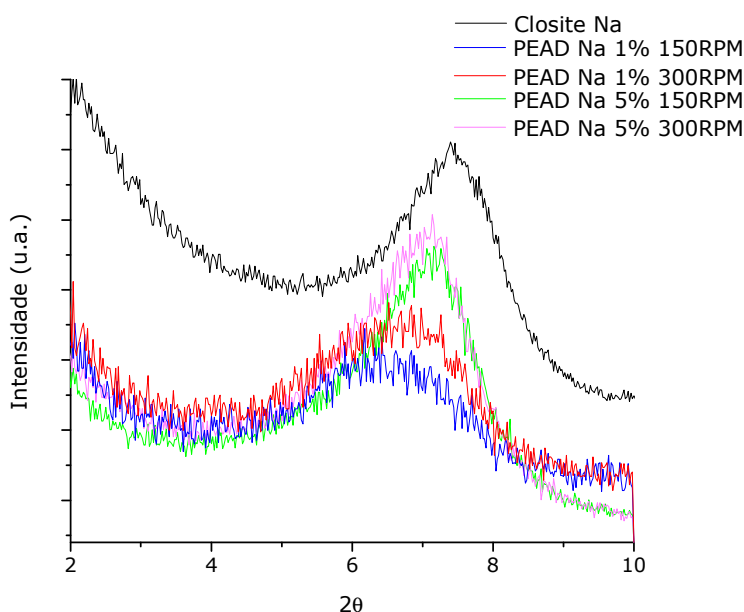


Figura 22: Difratogramas dos nanocompósitos de PEAD com Cloisite® Na⁺.

Pela análise dos difratogramas dos nanocompósitos preparados com o PECl como agente compatibilizante (Figura 23 e Figura 24), pode-se observar que houve uma maior interação das lamelas de MMT com a matriz de PEAD em comparação as amostras sem a adição do PECl (Figura 21 e Figura 22).

Segundo Bafna e colab. [50] a maior interação da MMT com o PEAD, quando da adição do PECl, é devido a presença dos grupos polares Cl⁻ do agente compatibilizante. Segundo o autor, polímeros que não apresentam grupos polares em sua macromolécula, caso do PEAD, necessitam de agentes compatibilizantes que possuam grupos polares em sua estrutura. No caso em estudo, o PECl atuou com uma ponte entre as macromoléculas de PEAD e o

grupo orgânico presente na estrutura da Cloisite® 20A. Onde a parte polar, grupos Cl⁻, interagiu com o a argila e a parte apolar, cadeia de PE, interagiu com as macromoléculas de PEAD da matriz.

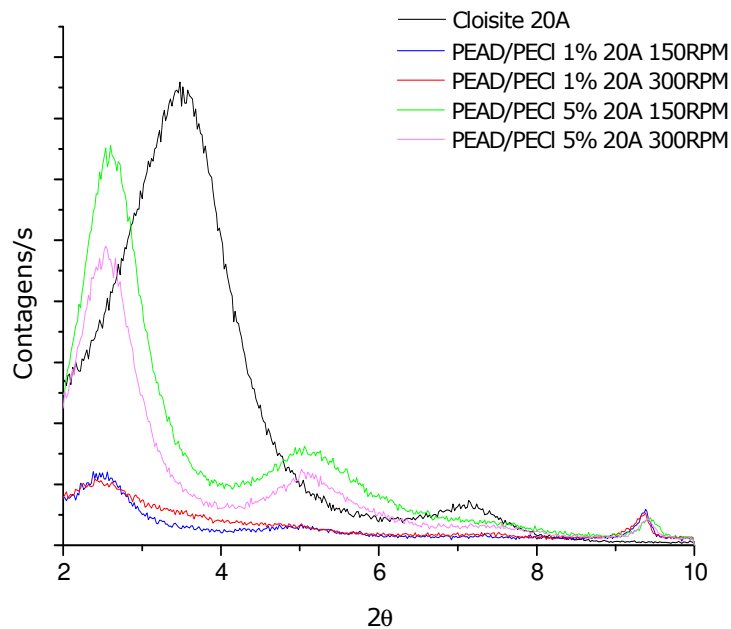


Figura 23: Difratomogramas dos nanocompósitos de PEAD com Cloisite® 20A e compatibilizante (PEGI).

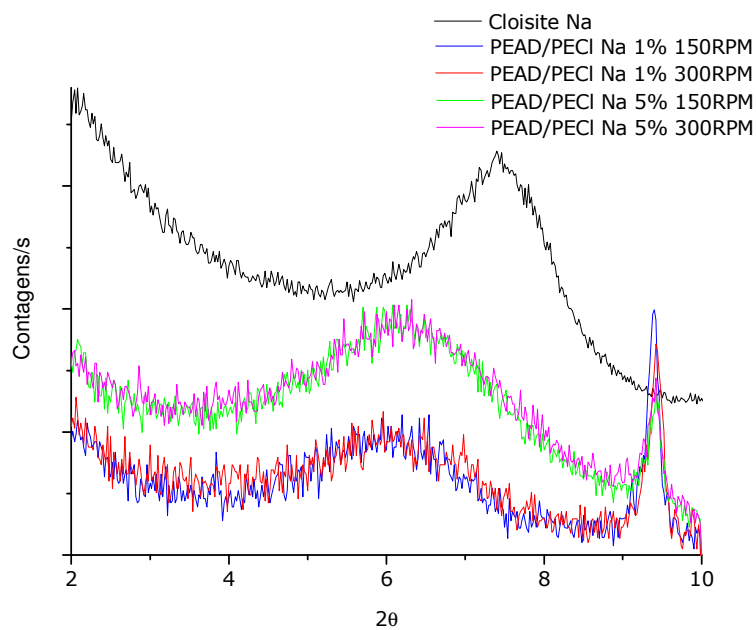


Figura 24: Difratomogramas dos nanocompósitos de PEAD com Cloisite® Na⁺ e compatibilizante (PEGI).

Uma análise mais detalhada dos difratogramas da Figura 23 mostra que houve uma grande redução dos valores de 2θ para as quatro amostras. Sendo que, para a amostra contendo 1% de argila e processada a 300 rpm o aumento da distância basal foi de 40%. Contudo, nos nanocompósitos com Cloisite[®] Na⁺ e PECl (Figura 24) este efeito não foi tão proeminente. Estes resultados também estão em acordo com a teoria de Bafna e colab., pois, apesar da Cloisite[®] Na⁺ não apresentar grupos orgânicos em sua estrutura, a interação eletrostáticas dos íons Cl⁻ e Na⁺ presentes no PECl e na MMT podem justificar o comportamento observado.

A Tabela 10 mostra os valores de 2θ relativos aos máximos dos picos de difração e a distância d_{001} entre as camadas das argilas puras e nos nanocompósitos de PEAD. A distância interlamelar d_{001} das argilas foi calculada através da lei de Bragg e dos valores de 2θ dos difratogramas de raios-X.

Tabela 10: Valores de 2θ e distância interlamelar das MMT puras e nos nanocompósitos de PEAD

Amostra	Ângulo 2θ	Distância d_{001} (nm)	Diferença (nm)	Aumento do d_{001} (%)
Cloisite [®] 20A	3,48	2,54	x-x	x-x
Cloisite [®] Na	7,40	1,19	x-x	x-x
PEAD PECl 1% 20A 150RPM	2,50	3,53	0,99	39,19
PEAD PECl 1% 20A 300RPM	2,48	3,56	1,02	40,31
PEAD PECl 5% 20A 150RPM	2,60	3,39	0,86	33,84
PEAD PECl 5% 20A 300RPM	2,54	3,47	0,94	37,00
<i>PEAD 1% 20A 150RPM</i>	<i>3,3</i>	<i>2,67</i>	<i>0,14</i>	<i>5,45</i>
PEAD 1% 20A 300RPM	3,74	2,36	-0,18	-6,95
PEAD 5% 20A 150RPM	3,70	2,39	-0,15	-5,94
PEAD 5% 20A 300RPM	3,89	2,27	-0,27	-10,54
PEAD PECl 1% Na 150RPM	6,04	1,46	0,27	22,49
PEAD PECl 1% Na 300RPM	6,04	1,46	0,27	22,49
PEAD PECl 5% Na 150RPM	6,20	1,42	0,23	19,33
PEAD PECl 5% Na 300RPM	6,20	1,42	0,23	19,33
PEAD 1% Na 150RPM	6,43	1,37	0,18	15,07
PEAD 1% Na 300RPM	6,78	1,30	0,11	9,13
PEAD 5% Na 150RPM	7,29	1,21	0,02	1,51
PEAD 5% Na 300RPM	7,11	1,24	0,05	4,07

5.2 NANOCOMPÓSITOS DE PU OBTIDOS POR INTERCALAÇÃO *IN SITU*

A preparação de nanocompósitos poliméricos pela incorporação da nanocarga no polímero durante a sua síntese, no caso da obtenção de poliuretanos a partir de polióis, mostrou ser uma técnica bastante promissora. Por esta técnica há uma flexibilização no sentido de se tratar ou modificar a nanocarga através da interação prévia desta com um dos componentes utilizados na produção do PU. Na preparação dos compósitos foram avaliados o efeito do tipo e concentração da montmorilonita, e duas rotas de síntese (denominadas 1 e 2) com relação a ordem de mistura ou adição dos componentes na preparação do PU. A Tabela 11 apresenta de forma sucinta as amostras preparadas dos nanocompósitos de PU, onde MDI e OM na sigla da amostra significa que a nanocarga ou MMT foi tratada primeiramente com o diisocianato ou óleo de mamona, correspondendo a rota de síntese 1 e 2, respectivamente.

Tabela 11: Formulação e rota de síntese dos nanocompósitos de PU obtidos por intercalação *in situ*

Amostra	Nanocarga		Rota de síntese
	Tipo	Massa(%)	
PU 1% Na MDI	Cloisite® Na ⁺	1	1
PU 1% Na OM	Cloisite® Na ⁺	1	2
PU 3% Na MDI	Cloisite® Na ⁺	3	1
PU 3% Na OM	Cloisite® Na ⁺	3	2
PU 1% 20A MDI	Cloisite® 20A	1	1
PU 1% 20A OM	Cloisite® 20A	1	2
PU 3% 20A MDI	Cloisite® 20A	3	1
PU 3% 20A OM	Cloisite® 20A	3	2
PU 1% 30B MDI	Cloisite® 30B	1	1
PU 1% 30B OM	Cloisite® 30B	1	2
PU 3% 30B MDI	Cloisite® 30B	3	1
PU 3% 30B OM	Cloisite® 30B	3	2

A Figura 25 e a Figura 26 mostram os difratogramas de raios-X dos nanocompósitos de PU com Cloisite® Na⁺ e Cloisite® 20A, respectivamente, preparados segundo as duas rotas. É possível observar que houve um

deslocamento do pico de difração dos nanocompósitos para ângulos menores, indicando um aumento na distância interplanar pela intercalação do polímero na argila. Para o nanocompósito PU 3% Na⁺ OM, observa-se também um alargamento no pico de difração.

No caso dos nanocompósitos de PU com Cloisite[®] 20A (Figura 26), houve um aumento na distância média entre as camadas de aproximadamente 1 nm, indicando que houve uma maior intercalação do polímero na argila, quando em comparação aos nanocompósitos com Cloisite[®] Na⁺.

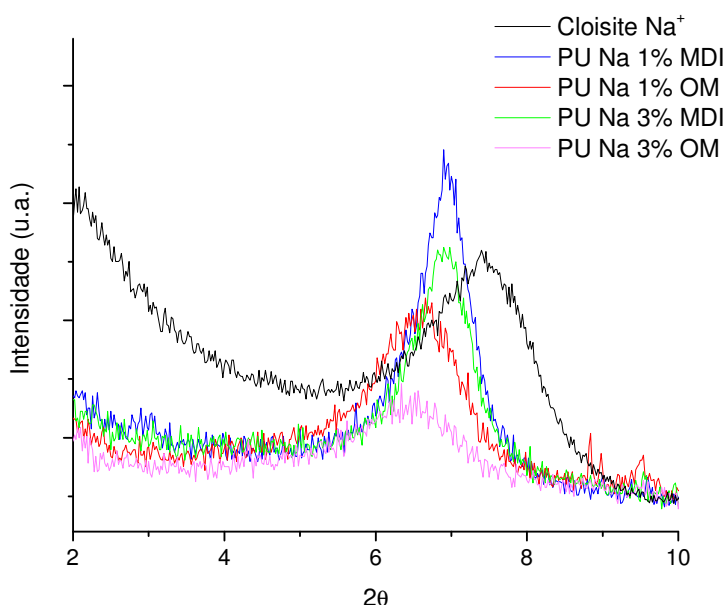


Figura 25: Difratogramas dos nanocompósitos de PU com Cloisite[®] Na⁺.

A ausência de pico de difração no difratograma de raios-X sugere que houve a formação de uma estrutura esfoliada quando a Cloisite[®] 30B é utilizada nos nanocompósitos de PU (Figura 27). Dispersões homogêneas e esfoliadas de argilas podem ser obtidas quando o polímero contém grupos funcionais, tais como grupos amida. Uma grande quantidade de grupos polares, como, por exemplo, a hidroxila (OH), presente na superfície de algumas argilas modificadas organicamente, é compatível com polímeros que

apresentam grupos funcionais e são capazes de uma forte interação intermolecular.

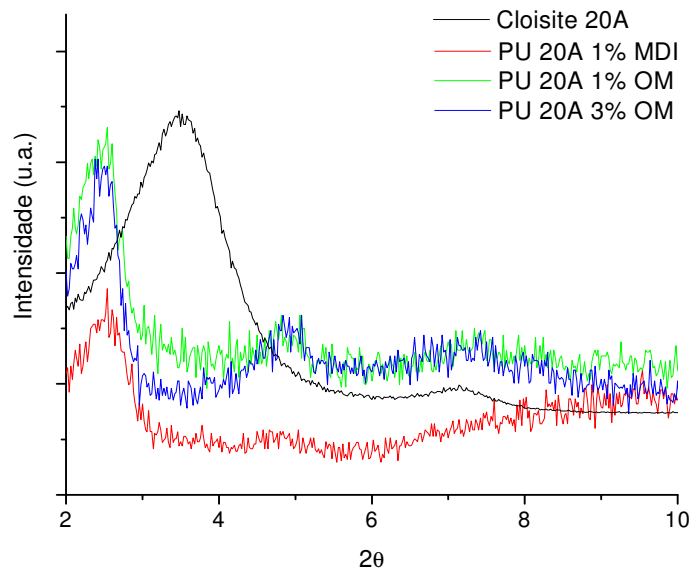


Figura 26: Difratogramas dos nanocompósitos de PU com Cloisite® 20A.

A Tabela 12 mostra os valores de 2θ e a distância entre as camadas da argila pura e nos nanocompósitos de PU. É possível observar que a argila Cloisite® Na⁺, não modificada, apresenta a menor distância interplanar, enquanto as argilas modificadas organicamente apresentam valores maiores de d_{001} , em virtude do surfactante utilizado para melhorar a compatibilidade das argilas com o polímero.

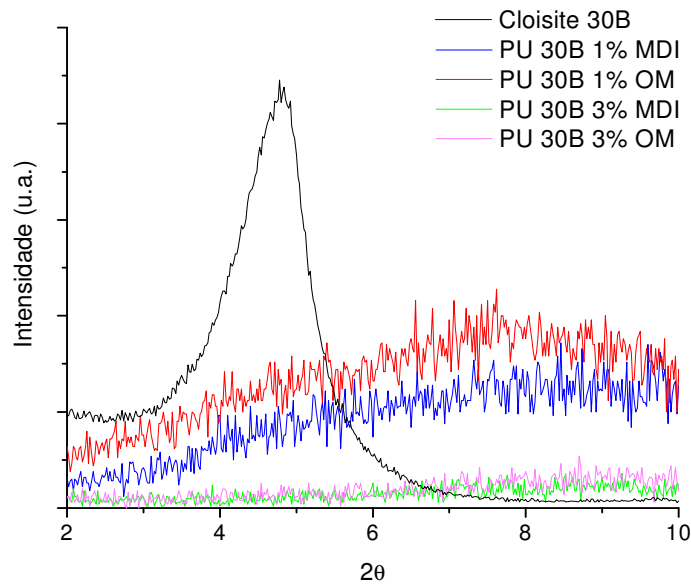


Figura 27: Difratomogramas dos nanocompósitos de PU com Cloisite® 30B.

Tabela 12: Valores de 2θ e distância interlamelar das MMT e dos nanocompósitos de PU.

Amostra	Ângulo 2θ	Distância d_{001} (nm)	Diferença (nm)	Aumento de d_{001} (%)
Cloisite® Na	7,4	1,19	x-x	x-x
Cloisite® 20A	3,48	2,54	x-x	x-x
Cloisite® 30B	4,82	1,83	x-x	x-x
PU 1% Na MDI	6,96	1,27	0,08	6,72
PU 1% Na OM	6,54	1,35	0,16	13,45
PU 3% Na MDI	6,92	1,28	0,09	7,56
PU 3% Na OM	6,4	1,38	0,19	15,97
PU 1% 20A MDI	2,52	3,50	0,96	37,80
PU 1% 20A OM	2,48	3,56	1,73	40,16
PU 3% 20A MDI	x-x	x-x	x-x	x-x
PU 3% 20A OM	2,52	3,50	2,15	37,80
PU 1% 30B MDI	x-x	x-x	x-x	x-x
PU 1% 30B OM	x-x	x-x	x-x	x-x
PU 3% 30B MDI	x-x	x-x	x-x	x-x
PU 3% 30B OM	x-x	x-x	x-x	x-x

A Figura 28 mostra os espectros de FTIR das amostras de Cloisite® 30B, do nanocompósito de PU com 1% de Cloisite® 30B obtido pela rota 1, e do PU puro.

No espectro da Cloisite® 30B pode-se visualizar as bandas em 524 e 470 cm^{-1} referentes às ligações Si-O-Al e Si-O-Si, respectivamente. Também se pode observar uma forte banda referente à ligação Si-O em 1040 cm^{-1} . Estas três bandas são características das argilas modificadas ou não modificadas organicamente [51]. As bandas em 2933 e 2852 cm^{-1} referem-se ao estiramento das ligações CH, característico das argilas modificadas organicamente.

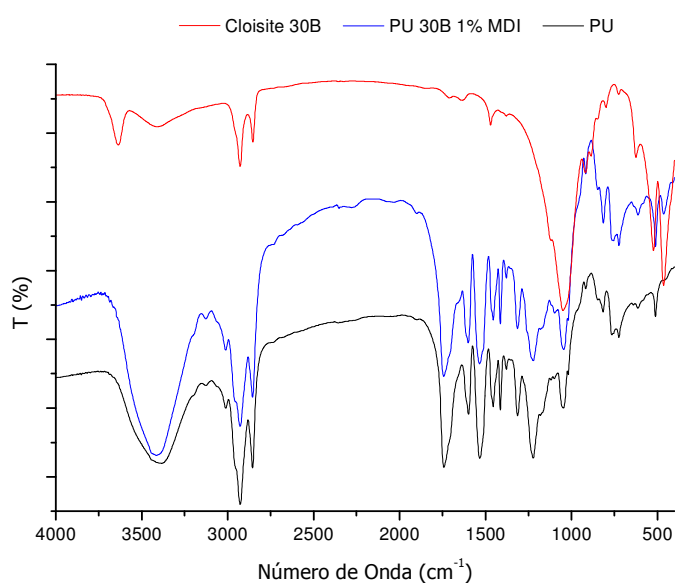


Figura 28: Espectros de FTIR da Cloisite® 30B, do nanocompósito de PU com Cloisite® 30B obtido pela rota 1 e do PU puro.

O espectro do PU puro verifica-se uma banda significativamente larga em 3388 cm^{-1} referente à ligação N-H de amins secundárias, presentes na cadeia principal do PU. A banda forte referente à carbonila livre da ligação uretana aparece em 1741 cm^{-1} , e uma análise mais detalhada desta região mostra que não há formação de picos secundários na faixa de 1715 cm^{-1} referente a pontes de hidrogênio da carbonila [44], como pode ser visto comparativamente na Figura 29. Neste caso, a mistura de fases entre os segmentos rígido (grupos isocianatos) e flexível (cadeia hidrocarboneto do óleo

de mamona) ocorre devido ao aumento da coesão entre estes segmentos que resulta em um pico simples e proeminente observado no espectro de FTIR.

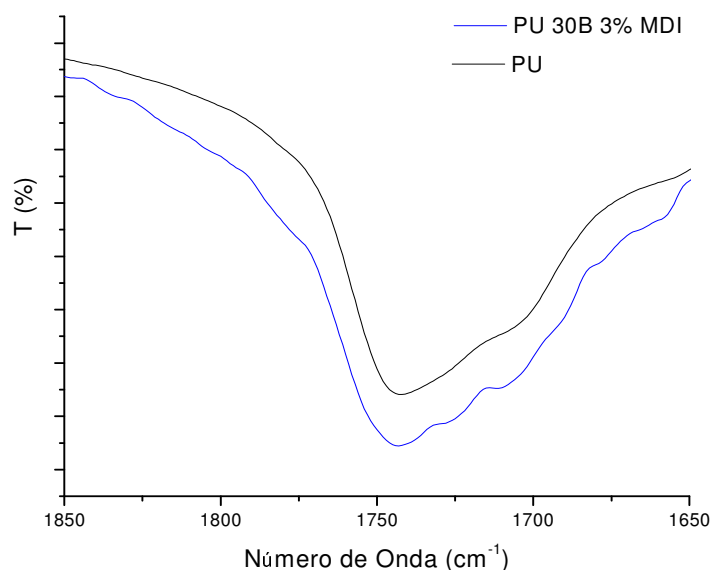


Figura 29: Espectros de FTIR referente à banda de estiramento da ligação C=O do PU puro e do nanocompósito de PU com Cloisite® 30B.

Pela análise do espectro da Figura 28 observa-se que há uma sobreposição das bandas apresentadas pelas amostras da Cloisite® 30B e do PU puro, e que a presença da nanocarga no meio reacional não afetou a reação de cura da poliuretana. Algumas bandas apresentaram pequenas alterações, como a banda referente à ligação NH da amina secundária, que no PU tem seu pico em 3388 cm^{-1} e no nanocompósito em 3411 cm^{-1} , e as bandas referentes às ligações Si-O-Al e Si-O-Si que tiveram seus valores de pico deslocados para números de onda menores. Também é possível visualizar pequenas perturbações na região referente à carbonila livre da ligação uretana.

Para avaliação comparativas das duas rotas adotadas no preparo do nanocompósitos de PU *in situ*, a Figura 30 mostra os espectros de FTIR das amostras de PU com 3% de Cloisite® 30B obtidos pelas rotas 1 e 2. Pode-se perceber que não há variação com relação o processo de inchamento da argila, se em MDI (rota 1) ou se em OM (rota 2), na obtenção dos nanocompósitos. Não há modificação da estrutura química apresentada pelos diferentes

produtos. Algumas diferenças nas intensidades das bandas dos nanocompósitos de PU com Cloisite[®] 30B obtidos pelas duas rotas de síntese podem ser justificadas pelo método de raspagem utilizado no preparo das amostras.

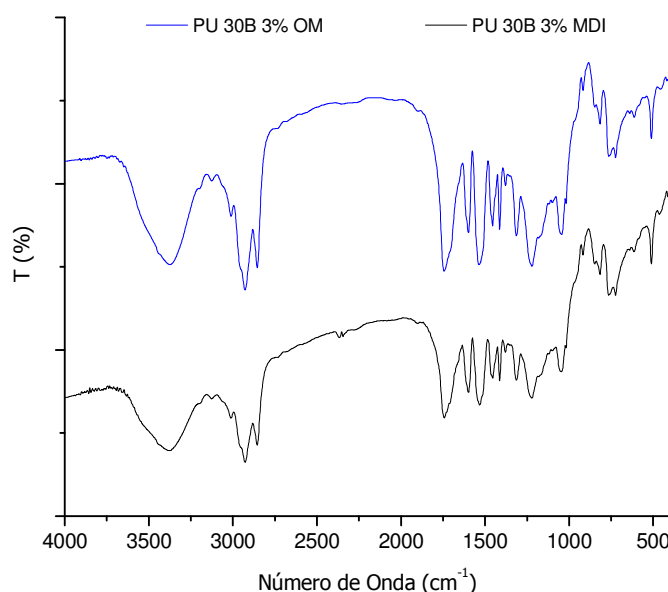


Figura 30: Espectros de FTIR dos nanocompósitos de PU com Cloisite[®] 30B obtido pelas duas rotas de síntese.

Com o intuito de se avaliar a ocorrência de reação entre os grupos isocianatos, presentes no MDI, e os grupos hidroxilas, presentes na Cloisite[®] 30B, foram preparadas pastilhas de KBr da mistura MDI com esta montmorilonita (MDI 30B) segundo a rota 1. A Figura 31 mostra os espectros de FTIR da mistura de MDI com a MMT, preparada e mantida à temperatura ambiente e também da amostra preparada e mantida à temperatura ambiente, porém mantida em estufa a 60°C por 72 h (MDI 30B seca). Pela comparação dos espectros das amostras de MMT com MDI seca ou não, verifica-se que há uma redução do tamanho da banda do N=C=O e formação de bandas referentes à ligação C=O e N-H. Estes resultados implicam na redução dos grupos N=C=O livres e a formação de grupos uretanos a partir da reação do NCO do MDI com a hidroxila OH presente no sal de amônio utilizado como modificador orgânico

da Cloisite[®] 30B (vide Tabela 5). Estes resultados revelam a ocorrência de reação química entre os grupamentos hidroxilas da MMT e os grupos isocianatos do MDI, conforme pode ser visualizado na estrutura química apresentada na Figura 32.

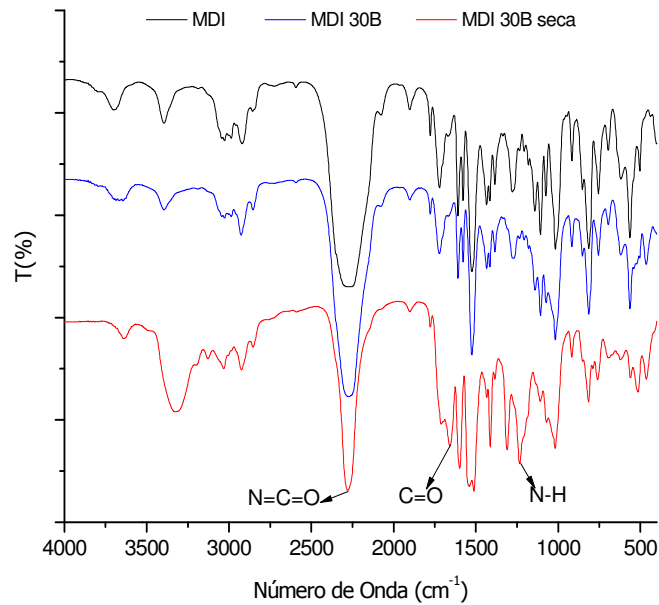


Figura 31: Espectros de FTIR da Cloisite[®] 30B inchada em MDI a temperatura ambiente e seca em estufa a 60° C por 72 h.

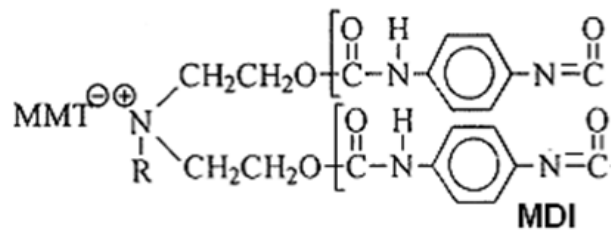


Figura 32: Esquema do produto da reação entre o MDI e as hidroxilas do sal quaternário da MMT.

A possibilidade de formação de uma ligação química entre a MMT e o MDI é responsável e garante a esfoliação da mesma na matriz de PU formada, e está de acordo com os comentários já feitos por Pattanayak e Jana [44].

As curvas de TGA e as DTG dos nanocompósitos de PU *in situ* estão apresentadas na Figura 33. Pode-se observar que tanto o PU puro quanto os nanocompósitos apresentaram o mesmo perfil de curva e processos de degradação em duas etapas.

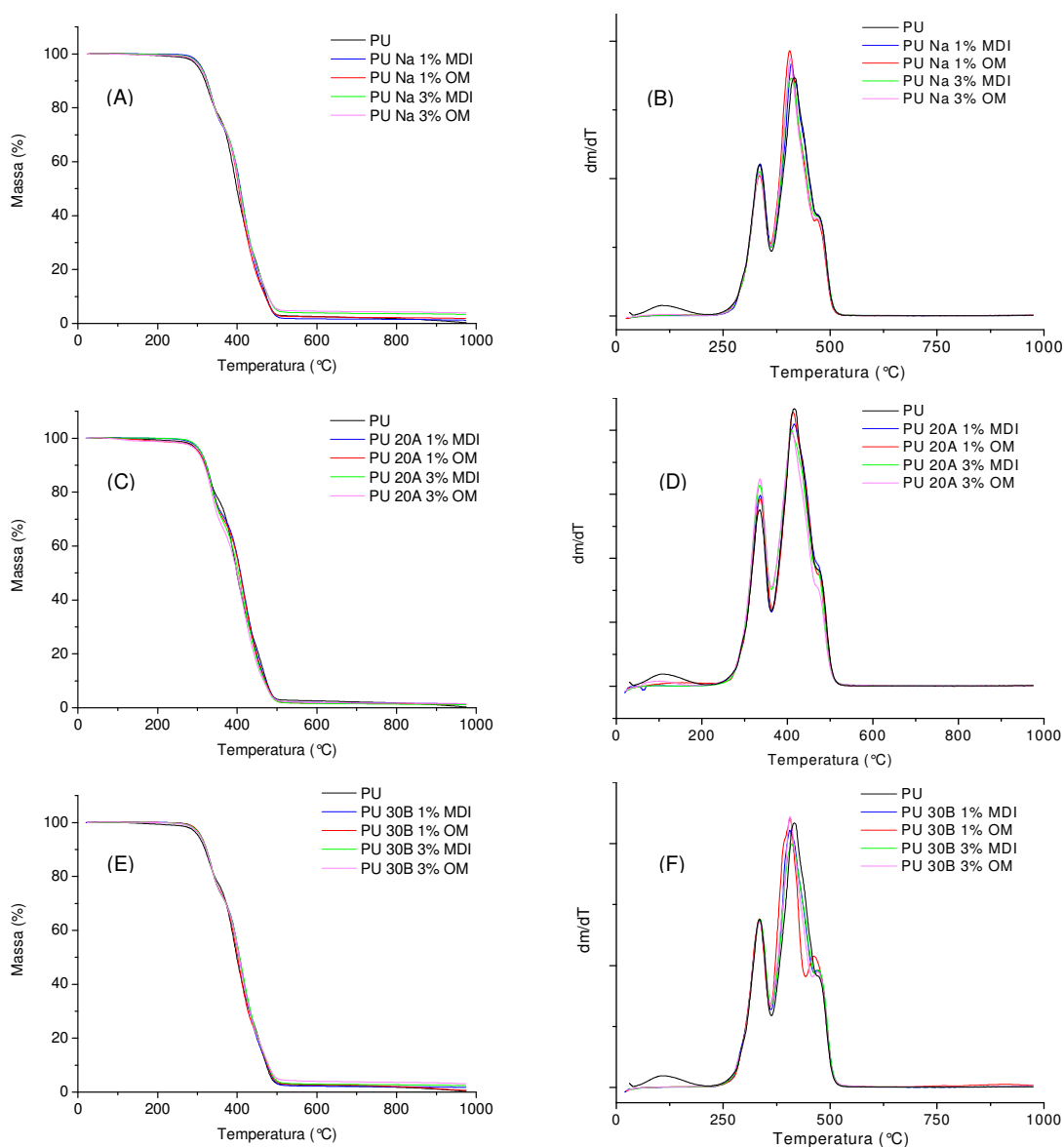


Figura 33: Termogramas dos nanocompósitos de PU *in situ* obtidos a partir da Cloisite[®] Na⁺ (A e B), Cloisite[®] 20A (C e D) e Cloisite[®] 30B (E e F).

Este perfil de degradação em duas etapas esta de acordo com outros trabalhos que utilizaram PU a partir do óleo de mamona [52, 53] e refere-se à

degradação dos grupos C-C, C-O, C-H, C=C e C=O presentes na molécula do OM [53].

Apesar dos resultados de raios-X mostrarem que as amostras obtidas a partir das três argilas possuem diferentes tipos de dispersão na matriz do PU, este fato não é observado nos resultados de TGA e DTG. Pois, tanto as amostras esfoliadas, obtidas a partir da Cloisite[®] 30B, quanto às amostras intercaladas, obtidas a partir da Cloisite[®] 20A e Cloisite[®] Na⁺, possuem os mesmos perfis e temperaturas de degradação. Esta igualdade no comportamento mostra-se em desacordo com os resultados apresentados por Marazzato e Colab [41] para NCPA, pois, segundo estes autores, NCPA com morfologias esfoliadas apresentam uma cinética de degradação diferente dos que possuem uma morfologia intercalada. Também se pode observar que as amostras carregadas apresentaram temperaturas de degradação inferiores ao do PU puro. Resultado semelhante ao observado por Marazzato para ensaios em atmosfera de N₂.

A Figura 34 mostra as fotomicrografias de MEV das superfícies em fratura criogênica para os nanocompósitos de PU *in situ*. A Figura 34A e a Figura 34B mostram os nanocompósitos intercalados de PU obtidos a partir da Cloisite[®] Na⁺ e Cloisite[®] 20A, respectivamente. Pode-se perceber nas micrografias que houve formação de vazios na superfície fraturada e também se pode notar a presença de partículas da MMT dispersas ao longo da matriz do PU. Os resultados de MEV confirmam os que foram obtidos para os ensaios de raios-X, nos quais se verifica que não houve a formação de uma morfologia esfoliada para a Cloisite[®] Na⁺ e Cloisite[®] 20A na matriz de PU.

A Figura 34C apresenta a micrografia referente ao nanocompósito de Cloisite[®] 30B, onde não se pode perceber a presença de vestígios ou vazios relativos às partículas da nanoargila distribuídas ao longo da matriz polimérica. Estes resultados complementam os obtidos para os ensaios de raios-X, mostrando que a argila se encontra completamente dispersa na matriz de PU.

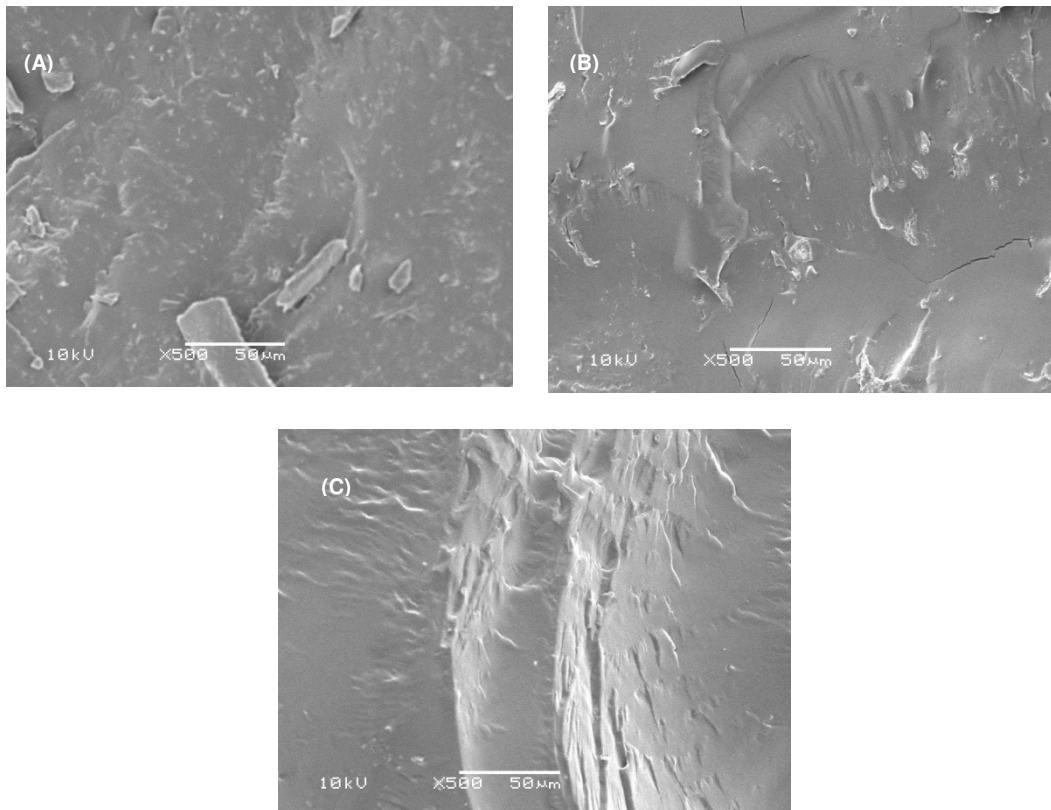


Figura 34: Micrografias de MEV, das superfícies em fratura, dos nanocompósito de PU *in situ* obtidos a partir da Cloisite[®] Na⁺ (A), Cloisite[®] 20A (B) e Cloisite[®] 30B (C).

5.3 NANOCOMPÓSITOS DE PU OBTIDOS POR INTERCALAÇÃO EM SOLUÇÃO

Com o intuito de avaliar a utilização de *masterbatch* na preparação de nanocompósitos, optou-se pelo processo de intercalação em solução de uma emulsão comercial de PU. Os componentes (*masterbatch* e o PU) foram escolhidos por serem solúveis no mesmo solvente, neste caso, a água.

Diferentes formulações de *masterbatch* foram obtidas variando o volume total de solvente empregado no preparo do *masterbatch*. Também foi testado o uso de um sistema de mistura mecânica a seco através do uso de um almofariz. Os produtos obtidos na obtenção dos *masterbatch* e do nanocompósito de PU estão sumarizados na Tabela 13.

Tabela 13: Formulação e rota de síntese dos *masterbatches* e do nanocompósito de PU obtidos por intercalação em solução

Amostra	Nanocarga Tipo	Massa(%)	Rota de Síntese
MS10	Cloisite® Na ⁺	50	Solução
MS20	Cloisite® Na ⁺	50	Solução
MS30	Cloisite® Na ⁺	50	Solução
MS40	Cloisite® Na ⁺	50	Solução
MS50	Cloisite® Na ⁺	50	Solução
MM	Cloisite® 10A	50	Mecânica
PU MS20 2%	Cloisite® Na ⁺	1	Solução
PU MS20 6%	Cloisite® Na ⁺	3	Solução

A Figura 35 mostra os espectros de FTIR das amostras da resina hidrocarbônica comercial (RH) e depois de sulfonada (RHS). É possível observar o aparecimento de bandas em 1210 e 1041 cm^{-1} de intensidade forte, relativas ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação O=S=O, bem como uma banda em 612 cm^{-1} , referente à ligação C-S.

Pode-se observar no espectro da resina sulfonada que houve uma redução das bandas em 702 e 750 cm^{-1} , referente aos anéis aromáticos mono-substituídos e aparecimento de uma banda em 822 cm^{-1} referente ao anel aromático tri-substituído. Estes resultados confirmam a introdução de grupamentos SO_3H no anel aromático pela reação de sulfonação da resina Unilena com sulfato de acetila, conforme dissertação elaborada pela aluna de mestrado Cristiane Becker, membro do grupo de pesquisa do LAPOL [54]. O aparecimento de uma banda forte em 1713 cm^{-1} pode ser atribuído à presença de ácido acético residual, não eliminado totalmente nos procedimentos de lavagem da resina RHS.

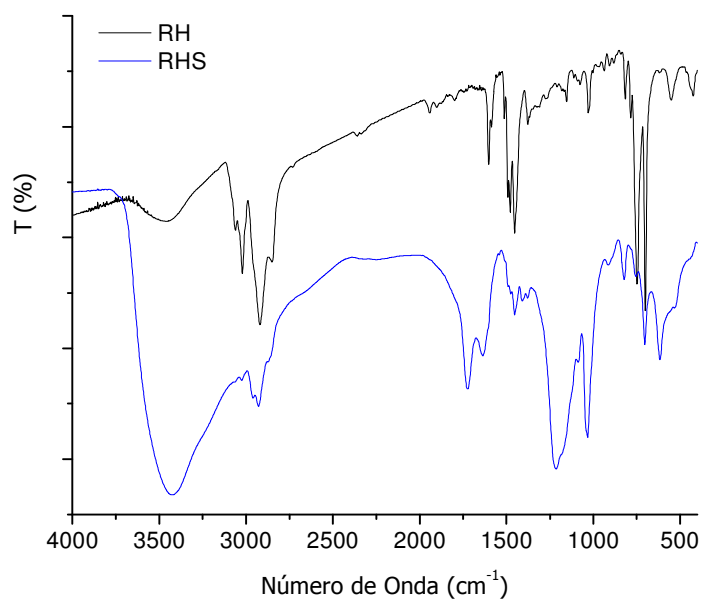


Figura 35: Espectros de FTIR da resina hidrocarbônica (RH) tal qual e sulfonada (RHS).

Para se obter o percentual de sólido presente na emulsão aquosa de PU foi feito um ensaio de TGA sob atmosfera de N₂ (Figura 36). A partir do resultado da curva de TGA, foi possível calcular a massa de argila necessária para a produção de nanocompósitos de PU com 1 e 3 % (p/p) de nanocarga.

A Figura 37 mostra difratogramas dos diferentes *masterbatches* produzidos com a Cloisite[®] 10A e Cloisite[®] Na⁺ preparados no estado sólido (moagem mecânica) e em solução. Observa-se que o *masterbatch* produzido com a RHS e a Cloisite[®] 10A (Figura 37A) apresenta um pequeno deslocamento do pico de difração para ângulos 2θ menores, quando comparado com a argila pura, o que indica um pequeno grau de intercalação da argila na mistura.

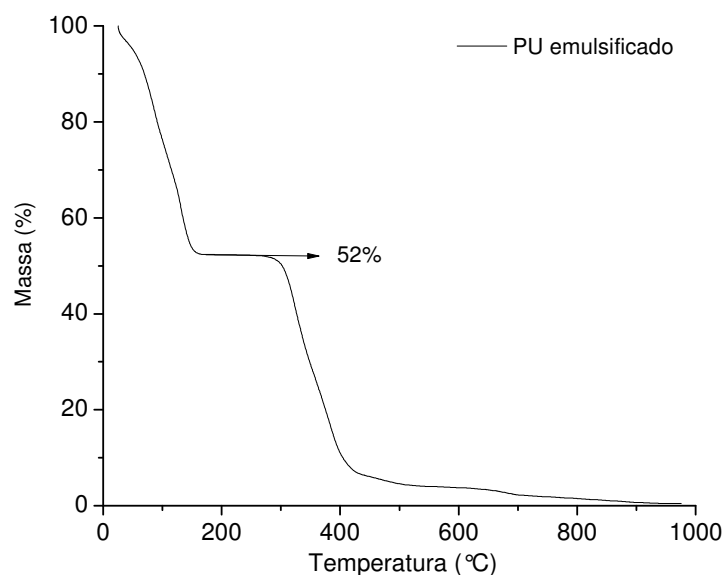


Figura 36: Curva da perda de massa por TGA do PU emulsificado.

Os difratogramas dos diferentes *masterbacths* obtidos pela mistura da RHS com a Cloisite[®] Na⁺ (Figura 37B) não apresentaram picos de difração, o que é um indicativo da ocorrência de dispersão e esfoliação da nanoargila na resina sulfonada..

Contudo, o fato da concentração da argila no *masterbacth* ser alta (50% em peso da mistura) inviabiliza a conclusão da formação de uma morfologia esfoliada ou intercalada, havendo necessidade de uma avaliação da amostra por microscopia de transmissão [35]. Estes resultados mostram que a preparação dos *masterbacth* em solução é mais efetiva que no estado sólido (moagem em almofariz da resina e da argila).

A Figura 38 mostra as curvas de TG e DTG das amostras dos *masterbacths* obtidos por mistura mecânica e por solução. Pode-se perceber nas curvas de TG e DTG que a presença da argila acarretou em um aumento no resíduo das amostras, possivelmente devido ao alto teor de resíduos inorgânicos das argilas (óxidos).

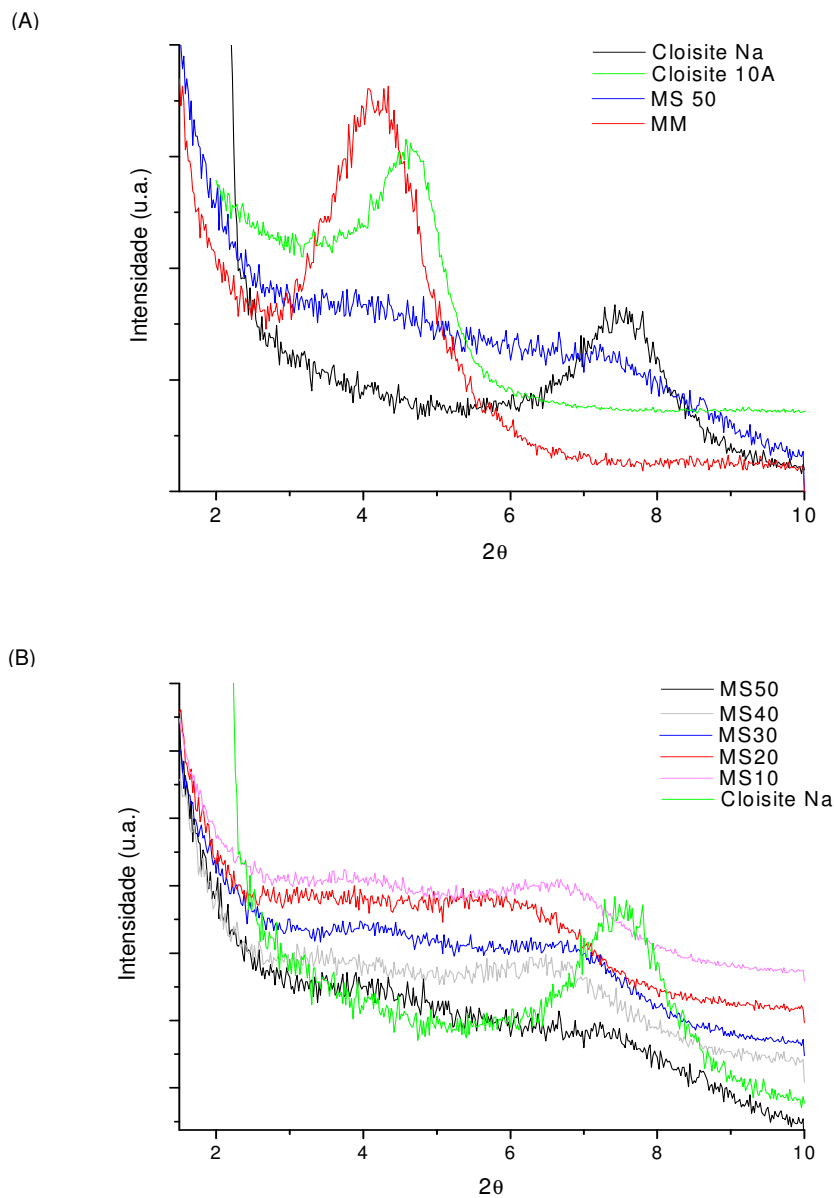


Figura 37: Difratoformas de RX da Cloisite[®] Na⁺ e 10A, do *masterbatch* preparado por mistura mecânica e de um dos *masterbatches* preparados por solução (A) e dos *masterbatches* em solução e da Cloisite[®] Na⁺ (B).

A análise das curvas nos mostra que a perda de massa na faixa dos 80 °C foi menor para a amostra do *masterbatch* MM. Este comportamento pode estar vinculado ao fato de ter sido utilizado Cloisite[®] 10A, uma vez que esta é hidrofóbica, não retendo tanto umidade quanto a Cloisite[®] Na⁺, a qual por ser hidrofílica contribui para a maior perda de massa das amostras dos *masterbatches* em solução (MS).

As curvas de DTG das amostras MS20 e MS50 não apresentaram o pico de degradação em 230 °C, referente aos grupos sulfônicos ligados aos anéis aromáticos da cadeia principal da resina [52]. Este resultado pode ser devido a uma maior interação da resina sulfonada com a Cloisite® Na⁺ do que com a Cloisite® 10A, visto à natureza destas e aos métodos de mistura utilizados.

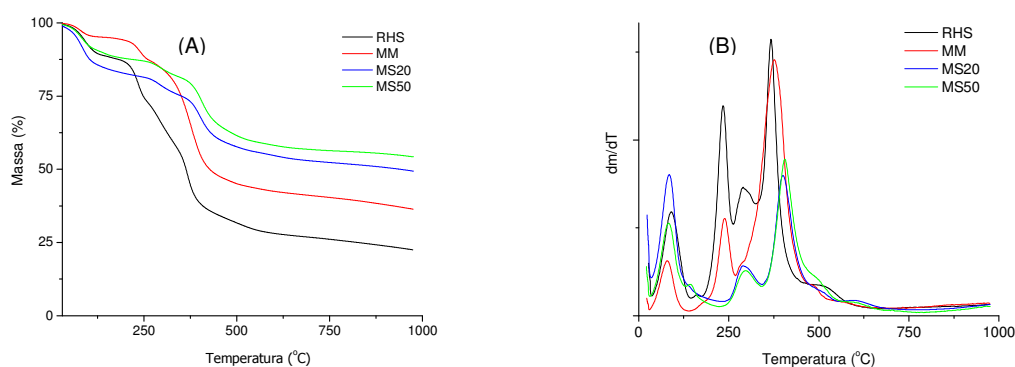


Figura 38: Curvas de perda de massa (A) e derivada (B) da resina RHS e *masterbacth* com a Cloisite® 10A (MM) e Na⁺ (MS).

A Figura 39 mostra os difratogramas de raios-X obtidos do *masterbacth* MS20 e dos nanocompósitos preparados com a emulsão de PU e concentração final de nanoargila igual a 2 e 6%. Pode-se perceber que os nanocompósitos preparados pela mistura em solução do *masterbacth* e do PU emulsificado apresentam picos de difração em valores de 2θ igual $4,85^\circ$, o que mostra haver um rearranjo da nanoargila no sistema, com a formação de uma estrutura intercalada, não existente no *masterbacth*. Quando em solução na emulsão do PU, a interação entre a resina sulfonada e a nanocarga deixa de existir ou torna-se muito fraca para manter a esfoliação alcançada, ocorrendo no meio de preparação uma aglomeração preferencial das camadas da argila (lamínas) entre si. Verifica-se que não há variação no perfil dos picos de difração das amostras em função da quantidade da nanocarga ou montmorilonita.

Estes resultados mostraram a possibilidade da utilização deste tipo de *masterbatch* na obtenção de uma estrutura do tipo intercalada. Porém, novos parâmetros devem ser avaliados para que nanocompósitos de PU, a partir do uso de emulsões, possam ser preparados com uma morfologia esfoliada.

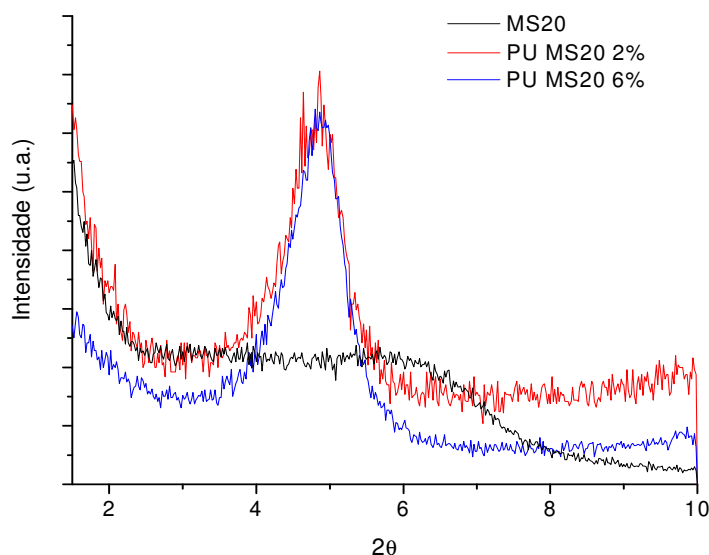


Figura 39: Difratograma de RX do masterbatch (MS20) e dos nanocompósito deste com PU emulsificado (PU MS20).

5.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho se mostrou que mais de um método de preparação pode ser utilizados na produção de um determinado nanocompósito, conforme a natureza química do polímero, da modificação ou não da nanoargila e do tipo de natureza química dos modificantes das argilas.

Em função da dificuldade de acesso ao uso de uma extrusora rosca dupla a avaliação do método de preparação no estado fundido não pode ser mais bem explorada. No entanto, se acredita e se sugere o uso de *masterbachs* de nanoargilas, como uma opção extremamente viável para preparação em extrusora de rosca dupla de NCPA termoplásticos.

Os nanocompósitos são uma classe de materiais que ainda necessitam de muitos estudos para o seu completo desenvolvimento e aplicação na indústria, apesar de em escala de bancada, nanocompósitos com potencial de aplicação já terem sido desenvolvidos. Os experimentos realizados neste trabalho demonstraram que pequenas variações na metodologia ou preparação podem favorecer ou tornar inviável a obtenção de nanocompósitos com estrutura esfoliada.

Durante a realização deste trabalho foi possível se perceber a diversidade de maneiras através da quais é possível se preparar nanocompósitos, mas também a necessidade de clareza de muitos conceitos relativos a estes e uniformidade de informações citadas em artigos, o que demonstra que mais estudos nesta área ainda se fazem necessários.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho mostrou-se o uso de diferentes rotas de preparação de nanocompósitos de poliuretano e montmorilonita, com produção de nanocompósitos de PU tanto a partir de óleo de mamona e difenilmetano diisocianato quanto a partir de uma emulsão de PU.

O processo de polimerização *in situ* mostrou ser um excelente método para a obtenção de nanocompósito de PU com morfologia esfoliada, se a MMT é modificada com sais de amônio contendo grupamentos hidroxila. Assim foi obtido nanocompósitos de PU de óleo de mamona e Cloisite[®] 30B, com esfoliação da MMT durante a síntese da PU.

Nanocompósito de PU com morfologia esfoliada foram obtidos pelo inchamento prévio da MMT (1 e 3% em peso) tanto no óleo de mamona quanto no diisocianato, considerando que a nanoargila comercial Cloisite[®] 30B apresenta grupamentos hidroxilas passíveis de reagir com o MDI tanto antes como após a mistura com o OM.

Quanto aos métodos de intercalação no estado fundido, para a obtenção de nanocompósito de PEAD, e em solução, para a obtenção de nanocompósitos de PU em emulsão, não foi possível de se obter nanocompósitos com estrutura esfoliada, mas somente com estrutura intercalada.

O uso da resina hidrocarbônica sulfonada como polímero carreador na preparação de *masterbacht* das nanoargilas ou MMT não modificada foi altamente efetivo.

O uso de *masterbacht*s de montmorilonita com estrutura esfoliada pode ser utilizado na preparação de nanocompósitos de PU, e de outros polímeros, desde que na preparação destes, tal morfologia seja mantida ou conservada.

O estudo realizado comprovou, que na escala utilizada, a estrutura da argila e a sua compatibilidade com a matriz são de fundamental importância para se obter um nanocompósito com estrutura esfoliada.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Desenvolver um produto comercial de nanocompósito de PU, através da técnica *in situ*, utilizando-se óleo de mamona e a montmorilonita modificada com sal de amônio contendo grupamentos hidroxilas;
- Estudar novos poliois para produção de pré-polímeros e obtenção de nanocompósito de PU.
- Estudar as propriedades de flamabilidade e permeabilidade dos nanocompósitos de PU com MMT esfoliada visando o uso destes em aplicação especiais;
- Desenvolver *masterbachs* de MMT apropriados para uso com diferentes polímeros ou matrizes poliméricas;
- Preparação de nanocompósitos de PEAD com o polímero na forma de pó ou moído e a montmorilonita na forma de *masterbachts* com estrutura já esfoliada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 LEE, L. J., ZENG, C., CAO, X., HAN, X., SHEN, J., XU G., Polymer nanocomposite foams. **Composites Science and Technology**, v. 65, p. 2344–2363, 2005.
- 2 KOO, J. H., **Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization, and Applications**, USA, McGraw-Hill, 2006.
- 3 UTRACKI, L. A., **Clay – Containing Polymeric Nanocomposites Volume 1**, UK, Rapra Technology Limited, 2004.
- 4 Carbon Nanotube Structure. Disponível no portal : http://nanotube.korea.ac.kr/study_eng_2.html. Acessado em 25/01/2009.
- 5 SETOGUCHI, T., HASHIMOTO, H., NOZAKI, M., FUJII, T., Development of Fabrication Technology of Carbon Nanotube by Fluidized-bed Reactor. **Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. Technical Review**, v.43, No. 1, Jan. 2006.
- 6 YAMAMOTO, K., OTSUKA, H., TAKAHARA, A., Preparation of Novel Polymer Hybrids from Imogolite Nanofiber. **Polymer Journal**, v. 39, p. 1–15, 2007.
- 7 PKK, M., ANKERFORS, M., KOSONEN, H., NYKNEN, A., AHOLA, S., STERBERG, M. RUOKOLAINEN, J., LAINE, J., LARSSON, P. T., IKKALA, O., LINDSTRM, T., Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels. **Biomacromolecules**, v. 8, p. 1934-1941, 2007.
- 8 YU, Y.-Y., CHEN, C.-Y., CHEN, W. C., Synthesis and characterization of organic–inorganic hybrid thin films from poly(acrylic) and monodispersed colloidal silica. **Polymer**, v. 44, p. 593–601, 2003.
- 9 HUANG, H., YUAN, Q., YANG, X., Preparation and characterization of metal-chitosan nanocomposites. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 39, p. 31–37, 2004.
- 10 VILAR, W.D., **Química e tecnologia dos poliuretanos**. 2ed, Vilar Consultora Técnica S.A., 1999.
- 11 KIM, I.-J., KWON, O.-S., PARK, J.B., JOO, H., Synthesis and characterization of ABS/silica hybrid nanocomposites. **Current Applied Physics**, p.43–47, 2006.
- 12 BARTHET, C., HICKEY, A. J., CAIRNS, D. B., ARMES, S. P., Synthesis of Novel Polymer-Silica Colloidal Nanocomposites via Free-Radical

Polymerization of Vinyl Monomers. **Advanced Materials**, v. 11, p. 408-410, 1999.

13 CHEN, M., WU, L., ZHOU, S., YOU, B., Synthesis of Raspberry-like PMMA/SiO₂ Nanocomposite Particles via a Surfactant-Free Method. **Macromolecules**, v. 37, p. 9613-9619, 2004.

14 RECLUSUSA, S., PONCET-LEGRAND, C., RAVAINÉ, S., MINGOTAUD, C., DUGUET, E., BOURGEAT-LAMI, E., Syntheses of Raspberry-like Silica/Polystyrene Materials. **Chem. Mater.**, v. 14, p. 2354-2359, 2002.

15 LI, G. Z., WANG, L., TOGHIANI, H., DAULTON, T. L., PITTMAN, C. U. JR, Viscoelastic and Mechanical Properties of Vinyl Ester (VE)/Multifunctional Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Nanocomposites and Multifunctional POSS-Styrene Copolymers. **Polymer**, v. 43, p. 4167-4176, 2002.

16 LU, X., CHAO, D., CHEN, J., ZHANG, W., WEI, Y., Preparation and characterization of inorganic/organic hybrid nanocomposites based on Au nanoparticles and polypyrrole. **Materials Letters**, v. 60, p. 2851–2854, 2006.

17 MAEDA, S., AMES, S. P., Preparation and Characterization of Polypyrrole-Tin(IV) Oxide Nanocomposite Colloids. **Chem. Mater.**, v. 7, p. 171-178, 1995.

18 SURI, K., ANNAPOORNI, S., Tandon, R. P., Mehra, N. C., Nanocomposite of polypyrrole-iron oxide by simultaneous gelation and polymerization. **Synthetic Metals**, v. 126, p. 137–142, 2002.

19 KONTA, J., Clay and man: Clay raw materials in the service of man. **Applied Clay Science**, v. 10, p. 275-33, 1995.

20 GARDOLINSKI, J. E., MARTINS, H. P. Filho, WYPYCH, F., Comportamento Térmico da Caulinita Hidratada. **Quim. Nova**, v. 26, p. 30-35, 2003.

21 FERREIRA, U. V. S., **Interação de Aminas Aromáticas e Alifáticas com Argilominerais – Isotermas e Calorimetria**, João Pessoa, 2008, Dissertação (Mestrado em Química) Departamento de Química, Curso de Pós-Graduação em Química, UFPB.

22 GU, X., EVANS, L. J., Modelling the adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), and Zn(II) onto Fithian illite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 307, p. 317–325, 2007.

23 XU, J., LI, R. K. Y., XU, Y., LI, L. Y., MENG, Z., Preparation of poly(propylene carbonate)/organo-vermiculite nanocomposites via direct melt intercalation. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 881–888, 2005.

- 24 Structure of Montmorillonite. Disponível no portal: http://serc.carleton.edu/NAGTWorkshops/mineralogy/clay_mineralogy.html. Acessado em 18/02/2009.
- 25 Automotive and packaging offer growth opportunities for nanocomposites, **Plastics Additives & Compounding**, November/December, p. 18, 2005.
- 26 PAIVA, L. B., MORALES, A. R., VALENZUELA DÍAZ, F. R., Organoclays: Properties, preparation and applications. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 8–24, 2008.
- 27 LIU, P., Polymer modified clay minerals: A review. **Applied Clay Science**, v. 38, p. 64–76, 2007
- 28 BERGAYA, F., LAGALY, G., Surface modification of clay minerals. **Applied Clay Science**, v. 19, p. 1–3, 2001.
- 29 LERTWIMOLNUN, W., VERGNES, B., Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix. **Polymer**, v. 46, p. 3462–3471, 2005.
- 30 XI, Y., FROST, R. L., HE, H., Modification of the surfaces of Wyoming montmorillonite by the cationic surfactants alkyl trimethyl, dialkyl dimethyl, and trialkyl methyl ammonium bromides. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 305, p. 150–158, 2007.
- 31 OKADA, A., USUSKI, A., **Twenty Years of Polymer-Clay Nanocomposites**. Macromolecular Materials and Engineering v. 291, p. 1449–1476, 2006.
- 32 MAI, Y.-W., YU, Z.-Z., **Polymer Nanocomposites**, USA, Woodhead Publishing Limited, 2006.
- 33 CASARIEGO, A., SOUZA, B. W. S., CERQUEIRA, M. A., TEIXEIRA, J. A., CRUZ, L., DÍAZ, R., VICENTE, A. A., Chitosan/clay films properties as affected by biopolymer and clay micro/nanoparticles concentrations. **Food Hydrocolloids**, 2009 (in press).
- 34 SOTHORNVIT, R., RHIN, J.-W., HONG, S.-I., Effect of nano-clay type on the physical and antimicrobial properties of whey protein isolate/clay composite films. **Journal of Food Engineering**, v. 91, p. 468–473, 2009.
- 35 RAY, S. S., OKAMOTO, M., Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Prog. Polym. Sci.**, v. 28, p.1539–1641, 2003.
- 36 ERCEG, M., KOVA, T., KLARI, I., Poly(3-hydroxybutyrate) nanocomposites: Isothermal degradation and kinetic analysis. **Thermochimica Acta**, v. 485, p. 26–32, 2009.

- 37 CHOUDALAKIS, G., GOTSIS, A. D., Permeability of polymer/clay nanocomposites. A Review, **European Polymer Journal**, 2009 (in press).
- 38 BORDES, P., POLLET, E., AVÉSROUS, L., Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 125–155, 2009.
- 39 HASEGAWA, N., OKAMOTO, H., KATO, M., USUSKI, A., SATO, N., Nylon 6/Na–montmorillonite nanocomposites prepared by compounding Nylon 6 with Na–montmorillonite slurry. **Polymer**, v. 44, p. 2933–2937, 2003.
- 40 GIANNELS, E. P., Polymer layered silicate nanocomposites. **Adv. Mater.**, v.8, p. 29-35, 1996.
- 41 MAXFILEDM, M., CHRISTIANI, B. R., MURTHY, S. N., TULLER, H., US Patent 1995, 5:385.
- 42 MARAZZATO, C., PENEVA, Y., LEFTEROVA, E., FILIPPINA, S., MINKOVA, L., Kinetics of non-isothermal degradation of nanocomposites based on functionalized polyethylenes. **Polymer Testing**, v. 26, p. 526–536, 2007.
- 43 KUANG, H.-C., CHUANG, W.-P., MA, C.-C. M., CHIANG, C.-L., WU, H.-L., Synthesis and characterization of a clay/waterborne polyurethane nanocomposite. **Journal of Materials Science**, v. 40, p. 179 – 185, 2005.
- 44 PATTANAYAK, A., JANA, S. C., Thermoplastic polyurethane nanocomposites of reactive silicate clays: effects of soft segments on properties. **Polymer**, v. 46, p. 5183–5193, 2005.
- 45 PAVLIDOU, S., PAPASPYRIDES, C. D., A review on polymer–layered silicate nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, v. 33, p. 1119–1198, 2008.
- 46 TANNIRU, M., YUAN, Q., MISRA, R. D. K., On significant retention of impact strength in clay–reinforced high-density polyethylene (HDPE) nanocomposites. **Polymer**, v. 47, p. 2133–2146, 2006.
- 47 OSMAN, M. A., RUPP, J. E. P., SUTER, U. W. Tensile properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites. **Polymer**, v. 46, p. 1653–1660, 2005.
- 48 Folha de Dados Técnicos- PEAD. Disponível no portal: http://www.braskem.com.br/upload/portal_braskem/pt/produtos_e_servicos/folha_dados/GM_8250_port.pdf. Acessado em 22/02/2009.
- 49 CALCAGNO, C. I. W., MARIANI, C. M., TEIXEIRA, S. R., MAULER, R. S., The effect of organic modifier of the clay on morphology and crystallization properties of PET nanocomposites. **Polymer**, v.48, p. 966-974, 2007.

50 BAFNA, A., BEAUCAGE, G., MIRABELLA, F., MEHTA, S., 3D Hierarchical orientation in polymer–clay nanocomposite films. **Polymer**, v. 44, p. 1103–1115, 2003.

51 PATTANAYAK, A., JANA, S. C., Synthesis of thermoplastic polyurethane nanocomposites of reactive nanoclay by bulk polymerization methods. **Polymer**, v. 46, p. 3275–3288, 2005.

52 AMADO, F. D. R., RODRIGUE, L. F. JR., FORTE, M. M. C., FERREIRA, C. A., Properties Evaluation of the Membranes Synthesized With Castor Oil Polyurethane and Polyaniline. **Polymer Engineering and Science**, p. 1485-1489, 2006.

53 SILVA, B. B. R., **Desenvolvimento de Adesivos de Poliuretano a Base de Óleo de Mamona**, Porto Alegre, 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia) Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Minas, Metalurgia e Materiais, UFRGS.

54 BECKER, C. M., **Obtenção e Caracterização de Polieletrólitos Sulfonados à Base de Copolímeros Estirênicos para Membranas Poliméricas**, Porto Alegre, 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia) Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Minas, Metalurgia e Materiais, UFRGS.