

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO/CRISOTILA
POR POLIMERIZAÇÃO *IN SITU*

SILENE PEREIRA DA SILVA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

PORTO ALEGRE, OUTUBRO DE 2010.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

SILENE PEREIRA DA SILVA

NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO/CRISOTILA
POR POLIMERIZAÇÃO *IN SITU*

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof^a. Dr^a. Griselda Barrera Galland
Orientador

Porto Alegre, Outubro/2010.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre (Setembro/2008) e (Outubro/2010), no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Griselda Barrera Galland. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Juan Raul Quijada Abarca

Prof. Dr. Adriane Gomes Simanke

Prof. Dr. Kátia Bernardo Gusmão

Prof. Dr. Griselda Barrera Galland

Silene Pereira da Silva

AGRADECIMENTOS

- Aos meus pais, Marcilio e Solange, pelo apoio e por estarem ao meu lado nas minhas escolhas.
- À minha irmã, Josiane, por sempre me dar forças e me incentivar a correr atrás dos meus objetivos.
- À Prof^a. Dr^a Griselda, pela orientação, paciência, disponibilidade e amizade no decorrer desta dissertação.
- À minha família e amigos que de alguma forma estiveram ao meu lado nesta trajetória.
- À Fabiana, pela ajuda ao longo de todo o meu mestrado, principalmente com o DMA. Como também, por sempre responder com carinho as minhas inúmeras perguntas.
- Ao Rodrigo, por sempre arranjar um tempinho para ajudar na interpretação de um espectro ou na utilização de um equipamento.
- Ao Péricles pelo apoio com os poços e reatores de vidro.
- À Ariane e ao Rubens, pelos estudos iniciais do projeto.
- Ao Diego, pelas ajudas computacionais.
- A todos os colegas do K-106: Angélica, Everton, Grasiela, Marcéo, Willian, Larissa, César, Gabriel, Franciele, Conrado, Said, Guilherme, pela amizade, ajuda e por tornarem o laboratório um ambiente de trabalho mais agradável.
- Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado.
- Ao SAMA (Minaçu, GO), pelo fornecimento da Crisotila.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

10° Congresso Brasileiro de Polímeros

Local: Foz do Iguaçu - PR

Data: Outubro de 2009

Título do trabalho: Nanocompósitos Etileno/Crisotila Por Polimerização *in situ*

43rd IUPAC World Polymer Congress - MACRO 2010

Local: Glasgow - UK

Data: Julho de 2010

Título do trabalho: Ethylene/Chrysotile Nanocomposites *in situ* Polymerization

XII Internacional Macromolecular Colloquium

Local: Gramado – RS

Data: Setembro de 2010

Título do trabalho: Ethylene/Chrysotile Nanocomposites by *in situ* Polymerization: Syntheses and Characterization

SUMÁRIO

Índice de Figuras	viii
Índice de Tabelas	xi
Lista de Abreviaturas e Símbolos	xii
Resumo	xiii
Abstract	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. NANOCOMPÓSITO POLIMÉRICO	3
2.2. POLIETILENO	5
2.3. CATALISADORES METALOCÊNICOS	8
2.3.1. Fixação do metaloceno na nanocarga	12
2.4. AMIANTO	14
2.4.1. Crisotila	15
2.4.2. Crisotila no Brasil	17
2.4.3. Legislação	18
2.5. NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO	19
3. PARTE EXPERIMENTAL	22
3.1. MATERIAIS	22
3.2. TRATAMENTOS DA CRISOTILA	23
3.2.1. Método A	24
3.2.2. Método B	24
3.2.3. Método C	25
3.3. CONDIÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO	25
3.4. REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO	27
3.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
4.1. CARACTERIZAÇÃO DA CRISOTILA	30
4.1.1. Microscopia eletrônica de varredura	30
4.2.2. Microscopia eletrônica de transmissão	32
4.2.3. Difração de Raios-X	35
4.2.4. Espectroscopia de Infravermelho com Reflectância Difusa	36
4.2. REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO	39
4.2.1. Método A	39
4.2.2. Método B	40
4.2.3. Método C	41

4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS	43
4.3.1. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	43
4.3.2. Microscopia eletrônica de varredura	46
4.3.3. Microscopia eletrônica de transmissão	46
4.3.4. Difração de Raios-X	48
4.3.5. Análise termogravimétrica	49
4.3.6. Análise dinâmico-mecânica	51
4.3.7. Resistência mecânica sob tração	56
5. CONCLUSÃO	59
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Esquema de diferentes tipos de compósitos pela interação entre polímero e silicatos lamelares gerando um: Microcompósito, nanocompósito intercalado e nanocompósito esfoliado.	4
Figura 2.	Estrutura representativa da cadeia de polietileno.	5
Figura 3.	Esquema do polietileno.	6
Figura 4.	Esquema referente às cadeias de alguns polietilenos.	7
Figura 5.	Catalisadores de sítio único e múltiplos em copolimerizações.	10
Figura 6.	Representação genérica do processo de ativação de um metaloceno por MAO.	10
Figura 7.	Mecanismo de polimerização.	11
Figura 8.	Cadeia em crescimento produzida por um determinado sistema catalítico.	11
Figura 9.	Reação de terminação por eliminação β .	11
Figura 10.	Reação de terminação de transferência para o monômero.	12
Figura 11.	Reação de terminação por transferência de cadeia para o cocatalisador.	12
Figura 12.	Tipos de grupos hidroxilas na superfície da sílica.	13
Figura 13.	Fixação do catalisador sobre a sílica pela ligação com uma hidroxila isolada (I), hidroxilas vicinais (II) e um complexo ativo formado após inserção de MAO (III).	13
Figura 14.	Suporte tratado com MAO formando o sítio ativo.	14
Figura 15.	Estrutura da crisotila.	16
Figura 16.	Nanotubos de crisotila.	16
Figura 17.	Reator de Vidro.	26
Figura 18.	Reator Parr.	27
Figura 19.	Micrografias de varredura de (a) crisotila pura, (b) crisotila tratada termicamente, (c) crisotila tratada com HCl 3 mol/L e (d) crisotila tratada com HCl 0,1 mol/L.	30
Figura 20.	EDS das amostras de (a) crisotila pura, (b) crisotila modificada pelo tratamento térmico, (c) modificada pelo tratamento com HCl 3 mol/L e (d) modificada pelo tratamento com HCl 0,1 mol/L.	31

Figura 21.	MET das amostras de (a) crisotila pura, (b) crisotila modificada pelo tratamento térmico, (c) modificada pelo tratamento com HCl 0,1 mol/L e (d) modificada pelo tratamento com HCl 3 mol/L.	33
Figura 22.	DRX das amostras de (a) Crisotila Pura, (b) Crisotila modificada pelo tratamento térmico, (c) Crisotila tratada com HCl 3 mol/L e (d) Crisotila tratada com HCl 0,1 mol/L .	35
Figura 23.	Espectros de DRIFTS das amostras de (a) crisotila pura, (b) modificada com HCl 0,1 mol/L, (c) modificada por tratamento térmico e (d) modificada por HCl 3 mol/L .	37
Figura 24.	Esquema da ativação da crisotila por tratamento ácido e térmico.	38
Figura 25.	Variação da razão Al/Zr no reator.	42
Figura 26.	MEV das amostras de (a) polietileno puro, (b) polietileno com 6,7% de crisotila modificada pelo tratamento térmico, (c) polietileno com 3,6 % de crisotila modificada com HCl 3 mol/L e (d) polietileno com 4,8 % de crisotila modificada por HCl 0,1 mol/L.	46
Figura 27.	MET de nanocompósito gerado com 0,5 % de crisotila tratada com HCl 0,1 mol/L e tratada em seguida com MAO.	47
Figura 28.	MET dos nanocompósitos com crisotila modificada conforme o método B e C.	47
Figura 29.	MET de amostras de polietileno com crisotila pura.	48
Figura 30.	DRX do (a) polietileno puro, (b) nanocompósito com 1,8 % de crisotila original, (c) nanocompósito com crisotila modificada com 1,7 % de HCl 0,1 mol/L e (d) 2,3 % de HCl 3 mol/L.	49
Figura 31.	Gráfico referente ao percentual calculado de crisotila nos nanocompósitos.	50
Figura 32.	Resultados de TGA referentes à variação da razão Al/Zr no Método C.	51
Figura 33.	Módulo de armazenamento dos nanocompósitos obtidos através do uso de catalisador não suportado e variados teores de crisotila.	52
Figura 34.	Módulo de perda dos nanocompósitos com diferenciados métodos e teores de crisotila.	53
Figura 35.	Tan δ do polietileno puro e nanocompósitos com crisotila pura ou tratada.	54

- Figura 36.** Curvas de tensão/deformação do polietileno puro e nanocompósitos com catalisador dispersado no reator, através do uso de crisotila sem tratamento e lixiviada com HCl 3 mol/L. **56**
- Figura 37.** Curvas de tensão/deformação do polietileno puro e dos nanocompósitos com catalisador suportado na crisotila conforme o Método C. **57**

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I.	Sistemas catalíticos Zigler-Natta convencionais <i>versus</i> metallocenos.	9
Tabela II.	Características do amianto crisotila.	17
Tabela III.	Solventes e reagentes utilizados.	22
Tabela IV.	Razão Mg/Si referente aos EDS da crisotila pura e tratada.	32
Tabela V.	Comprimento e diâmetro médio dos nanotubos e partículas amorfas de crisotila.	34
Tabela VI.	Dados referentes à adsorção de nitrogênio pelo método BET.	34
Tabela VII.	Razão entre as áreas referentes aos picos 3600 e 3440 cm ⁻¹ .	38
Tabela VIII.	Nanocompósito com crisotila não tratada.	39
Tabela IX.	Tratamento Térmico.	40
Tabela X.	Tratamento Ácido 3 mol/L HCl.	41
Tabela XI.	Tratamento Ácido 0,1 mol/L variando o teor de MAO no reator.	41
Tabela XII.	Tratamento Ácido 0,1 mol/L HCl.	42
Tabela XIII.	Resultados de DSC obtidos pelos nanocompósitos com crisotila pura.	43
Tabela XIV.	Resultados de DSC obtidos pelos nanocompósitos do Método A.	44
Tabela XV.	Resultados de DSC obtidos pelos nanocompósitos do Método B.	44
Tabela XVI.	Resultados de DSC obtidos pelos nanocompósitos do Método C.	45
Tabela XVII.	Resultados de DSC obtidos pelos nanocompósitos do Método C.	45
Tabela XVIII.	Resultados de TGA dos Métodos A, B e C.	50
Tabela XIX.	Resultados da análise termogravimétrica do Método C.	51
Tabela XX.	Temperatura de transição vítrea do gráfico do amortecimento Tan δ .	54
Tabela XXI.	Dados sobre tensão de tração nos Métodos sem o suporte do catalisador sobre a crisotila.	57
Tabela XXII.	Dados sobre tensão de tração nos Métodos com o suporte do catalisador sobre a crisotila.	58
Tabela XXIII.	Módulo de Elasticidade dos nanocompósitos e polietileno puro.	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

PE	Polietileno
P	Cadeia polimérica em crescimento
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PELBD	Polietileno Linear de Baixa Densidade
PEUBD	Polietileno de Ultra Baixa Densidade
PEUAPM	Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular
Cp_2ZrCl_2	Cloreto de bis(ciclopentadienil)zircônio(IV)
MAO	Metilaluminoxano
PMAO	Polimetilaluminoxano
SAMA	Sociedade Anônima de Mineração do Amianto
Crisot. _{pura}	Crisotila original
Crisot. _{term}	Crisotila modificada termicamente
Crisot. _{3M}	Crisotila modificada com ácido clorídrico 3M mol/L
Crisot. _{0,1N}	Crisotila modificada com ácido clorídrico 0,1 mol/L
SiO_2	Sílica
MMAO	Metilaluminoxano modificado
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Sistema de Energia Dispersiva
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
DRIFTS	Espectroscopia de Refletância Difusa no Infravermelho com Transformada de Fourier
DMA	Análises Dinâmico-Mecânicas
TGA	Análise Termogravimétrica
T _g	Temperatura de Transição Vítrea
T _m	Temperatura de Fusão
T _c	Temperatura de Cristalização
X _c	Percentual de Cristalinidade
RBS	Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a síntese de nanocompósitos de polietileno com crisotila original ou modificada. A crisotila foi tratada por três métodos distintos: Método A – aquecimento a 800 °C; Método B – lixiviação pela adição de ácido clorídrico 3 mol/L; Método C – lixiviação com ácido clorídrico 0,1 mol/L.

As crisotilas foram caracterizadas por MEV-EDS, MET, DRX e DRIFTS. Após o tratamento térmico da crisotila a 800 °C, sua estrutura tornou-se totalmente disforme e aglomerada. Isto é justificado pela perda dos grupos OH de sua superfície. No método B, ocorreu à eliminação da camada de brucita pelo lixiviamento ácido, transformando a crisotila em uma sílica amorfa. No método C, observou-se uma estrutura de nanotubos similar ao da crisotila pura, indicando poucas alterações após o tratamento com ácido diluído.

Os nanocompósitos sintetizados via polimerização *in situ* foram obtidos em todos os métodos estudados. Estas polimerizações apresentaram boas atividades catalíticas e as temperaturas de degradação dos nanocompósitos foram próximas ou superiores ao do polietileno puro. As imagens de MEV mostraram que os polímeros sintetizados ficaram mais fibrosos com a adição de crisotila. Através das micrografias de MET observou-se uma boa dispersão da nanocarga na matriz polimérica em nanocompósitos obtidos por uso de catalisador suportado.

ABSTRACT

In this work was studied the synthesis of polyethylene/chrysotile nanocomposites obtained with neat or modified chrysotile. The chrysotile was treated by three different methods: Method A - heating till 800 ° C; Method B – treated with hydrochloric acid 3 mol/L; Method C - treated with hydrochloric acid 0.1 mol/L.

The treated chrysotiles were characterized by SEM-EDS, TEM, XRD and DRIFTS. The thermal treatment of the chrysotile at 800 °C, produced a shapeless and aggregated material obtained by the loss of OH groups. In method B, the brucite layer was removed by the concentrated acid, transforming chrysotile into amorphous silica. In the method C, verified a structure similar to the nanotubes of neat chrysotile, indicating little change after less concentrated acid treatment.

The nanocomposites synthesized via *in situ* polymerization were obtained in all methods. These polymerizations showed good catalytic activities and the nanocomposites obtained higher degradation temperature than pure polyethylene. SEM images showed that the polymers became more fibrous with the addition of chrysotile. By the TEM micrographs it was observed a good dispersion of nanoparticles in the polymer matrix in nanocomposites by using supported catalyst.

1. INTRODUÇÃO

1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O desenvolvimento da tecnologia de materiais poliméricos eclodiu em meados do Século XX, com produção de polímeros em grande escala, a partir de unidades monoméricas. Durante a II Guerra Mundial, houve um grande impulso no desenvolvimento de polímeros devido a interesses de segurança nacional, em produtos com aplicações militares ^[1].

Devido à variedade de propriedades e aplicações, produtos como plásticos, resinas e elastômeros começaram a substituir materiais tradicionais como metais, vidros e madeiras. Esta diversificação deu-se pelo avanço tecnológico de caracterizações de polímeros, possibilitando um melhor estudo das propriedades do material. Isto se deu pela evolução das técnicas de microscopia e espectroscopia, como a de ressonância magnética nuclear ^[2].

A busca por melhorias em relação às propriedades específicas dos polímeros fez surgir a classe dos compósitos poliméricos. Estes compósitos são uma mistura física de dois ou mais materiais que quando combinados geram propriedades diferentes dos componentes originais. Nos compósitos poliméricos, esses materiais heterogêneos são constituídos por uma fase contínua (matriz polimérica) e uma fase descontínua formada por um componente denominado de carga. O resultado satisfatório desta mistura dependerá da interação entre os componentes, suas distribuições, frações volumétricas e propriedades particulares ^[3].

Dentre as cargas mais eficazes para melhorias nas propriedades mecânicas dos polímeros estão as fibras. Estas apresentam alta razão de aspecto entre a área e o diâmetro. Além disso, elas se moldam conforme a deformação da matriz, fazendo com que as solicitações recebidas sejam transferidas da matriz para as fibras através de tensões de cisalhamento na interface ^[4,5].

Diante dos novos estudos na área de nanotecnologia, surge uma nova classe de materiais poliméricos denominada de nanocompósitos. Esses apresentam propriedades ainda melhores que os compósitos convencionais. Isto é justificado pelo uso da carga em escala nanométrica (10^{-9} m), aumentando intensamente a interação entre as fases.

Várias nanocargas podem ser utilizadas na síntese de nanocompósitos, porém a escolha da crisotila neste trabalho deu-se pelo fato dela ser um mineral natural e abundante no território brasileiro. Além disso, a crisotila apresenta características notáveis, como alta qualidade e baixo custo, que não são encontradas nos materiais substituintes.

O uso de catalisadores metalocênicos vem sendo estudado em polimerizações de olefinas devido ao grande interesse no ramo industrial, pois estes catalisadores podem gerar polímeros com propriedades controláveis. Os catalisadores Ziegler-Natta, que são os utilizados atualmente na indústria, possuem uma variedade de sítios ativos, produzindo materiais mais heterogêneos. Por isso, neste trabalho foram usados os metallocenos, que são catalisadores de sítio único para a síntese de nanocompósitos de polietileno/crisotila por polimerização *in situ*.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo Geral

- Obter nanocompósitos de polietileno/crisotila por polimerização *in situ* utilizando catalisadores metalocênicos.

1.2.2. Objetivos específicos

- Estudar a crisotila como nanocarga na polimerização de olefinas.
- Relacionar os diferentes tratamentos químicos e físicos da crisotila com a sua morfologia e dispersão no polímero.
- Compreender as interações entre polímero e nanocarga.
- Verificar as possíveis melhorias nas propriedades dos nanocompósitos com respeito ao polímero puro.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. NANOCOMPÓSITO POLIMÉRICO

Nas últimas décadas, amplos estudos relacionados a compósitos, que são materiais compostos de um polímero com outro material, em geral, inorgânico, têm sido desenvolvidos, pois estes materiais apresentam propriedades diferenciadas em comparação aos materiais originais. Atualmente, no ramo das ciências dos materiais, o foco das pesquisas, tanto do ponto de vista industrial quanto acadêmico, está centrado na área de nanotecnologia. Sendo assim, como reflexo deste campo surgem os nanocompósitos ^[6].

Os nanocompósitos poliméricos são uma nova classe de compósitos, nas quais partículas inorgânicas, de tamanho nanométrico, encontram-se dispersas em uma matriz polimérica orgânica. Estes materiais híbridos apresentam propriedades térmicas, mecânicas, de barreira a gases e de resistência à chama, melhoradas quando comparadas com os compósitos poliméricos convencionais ^[7]. Outra vantagem dos nanocompósitos é a pequena quantidade de carga utilizada, geralmente menor que 5% em massa. Ao contrário dos compósitos tradicionais que necessitam de 30% a 40% de carga para se obter as propriedades mecânicas e térmicas desejadas ^[7].

As nanocargas mais utilizadas atualmente em polimerizações com olefinas são: argila ^[8], alumina ^[9], sílica ^[10], grafite ^[11,12] e nanotubos de carbono ^[13]. As nanocargas devem apresentar no mínimo uma de suas dimensões na escala nanométrica. Quando as três dimensões estão nesta ordem, estas são chamadas de nanopartículas isodimensionais e apresentam um formato esférico. Exemplo disto é a sílica obtida pelo método sol-gel *in situ* ou por polimerização promovida diretamente de sua superfície ^[7,14].

Quando duas dimensões estão em escala nanométrica e a terceira é mais alongada, esta é chamada de nanotubos, como os nanotubos de carbono e fibras de celulose. Estes vêm sendo bastante estudados como nanofibras de reforço no campo dos materiais apresentando propriedades excepcionais. O terceiro tipo de nanocarga é caracterizado por apresentar somente uma dimensão nanométrica. Neste caso, as nanopartículas possuem formato lamelar, como a argila e o grafite ^[7,15].

Quando cargas do tipo lamelares são adicionadas aos polímeros, geram três tipos de compósitos: microcompósito, nanocompósito intercalado ou nanocompósito esfoliado. No microcompósito, o espaço interlamelar da nanopartícula é mínimo, apenas a superfície externa

da carga interage com a matriz polimérica ^[15]. No nanocompósito intercalado, ocorre a inserção do polímero na galeria entre as camadas adjacentes da carga, formando-se o estado intercalado. E no nanocompósito esfoliado, as camadas das partículas estão totalmente separadas, dispersando-se no polímero ^[7,16]. Isto pode ser observado a seguir na Figura 1.

As demais cargas, em forma esférica ou de nanotubos, geralmente encontram-se dispersas ou aglomeradas no polímero.

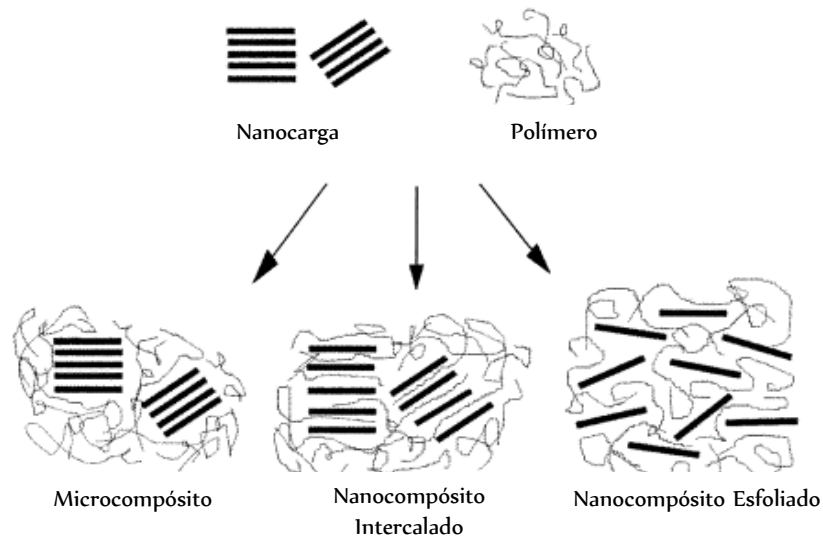


Figura 1. Esquema de diferentes tipos de compósitos pela interação entre polímero e silicatos lamelares gerando um: Microcompósito, nanocompósito intercalado e nanocompósito esfoliado ^[7].

O preparo de um nanocompósito pode ocorrer por três métodos ^[7,17]:

- I. Intercalação por fusão: Neste processo, o polímero fundido é misturado mecanicamente a nanopartícula em uma extrusora.
- II. Intercalação em solução: Neste método, o polímero e a nanocarga são dissolvidos em solventes, separadamente. Em seguida, ocorre a mistura destas soluções, na qual as cadeias poliméricas se intercalam com a nanocarga. Por fim, o solvente é eliminado por evaporação obtendo-se o nanocompósito;
- III. Polimerização *in situ*: Neste caso, ocorre a mistura da nanopartícula com o catalisador e o monômero, na qual ela interage com o polímero em formação.

2.2. POLIETILENO

O polietileno é um polímero semicristalino, flexível e quimicamente inerte. Suas propriedades são altamente influenciadas pela fase amorfa e cristalina (ortorrômbica ou monoclínica) ^[18]. Sua estrutura é a mais simples dentre os hidrocarbonetos poliméricos, obedecendo à conformação zig-zag pela repetição do monômero (-CH₂-CH₂-), conforme a Figura 2. O comprimento das ligações de carbono é cerca de 0,154 nm e o ângulo de ligação entre eles é de 109,5° ^[18,19].

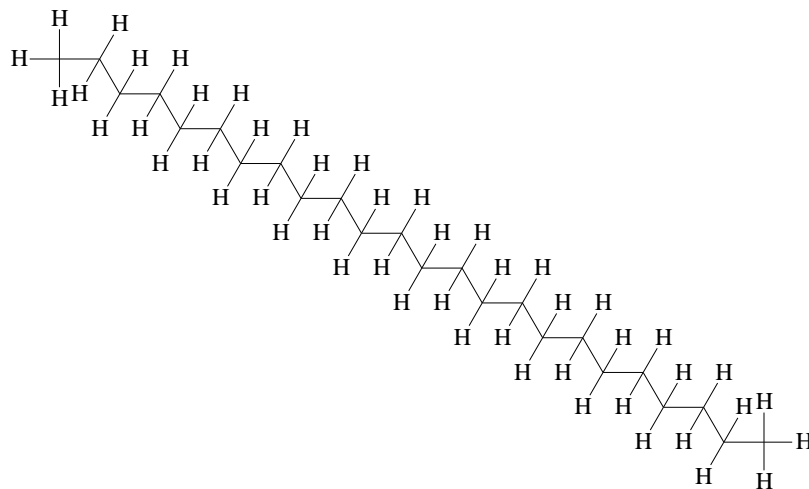


Figura 2. Estrutura representativa da cadeia de polietileno.

Devido às características como resistência a solventes, baixa permeabilidade ao vapor d'água, toque ceroso, leveza e ótimas propriedades dielétricas, o polietileno tem sido bastante utilizado em produtos industriais. Dentre as aplicações estão embalagens de sacos e garrafas, revestimentos como cabos elétricos e filmes, recipientes (baldes) e eletrodutos. A maior produção se encontra na forma de filmes devido ao baixo custo do material ^[20].

Dependendo do sistema catalítico e das condições reacionais usadas na polimerização, podem-se gerar cinco tipos diferentes de polietilenos: Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE); Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE); Polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE); Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM ou UHMWPE); Polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD ou ULDPE) ^[18,21].

O PEBD apresenta uma estrutura bastante ramificada com cadeias laterais bastante extensas e apresentam baixa cristalinidade e alta desordem cristalina. Este polímero é obtido por iniciadores como oxigênio, peróxidos e hidroperóxidos, a pressões de aproximadamente

1000 e 3000 atm e temperaturas próximas a 200°C, acima de 300 °C o polímero tende a se degradar ^[19]. A reação de polimerização é bastante exotérmica, sendo a remoção de calor uma das maiores dificuldades neste processo ^[18].

O sistema de iniciação na polimerização de etileno é o que difere um PEAD de um PEBD. Os PEAD são produzidos a partir de catalisadores Ziegler-Natta, Metalocênicos ou Pós-metalocênicos, em ambientes de baixas pressões e temperaturas em torno de 50°C a 70°C ^[22]. Esses polímeros são bastante regulares e se cristalizam na forma ortorrômbica. O PEAD e o PEBD apresentam aplicações semelhantes, porém, geralmente os produtos do PEAD são duros e resistentes, enquanto que os de PEBD são mais flexíveis e transparentes.

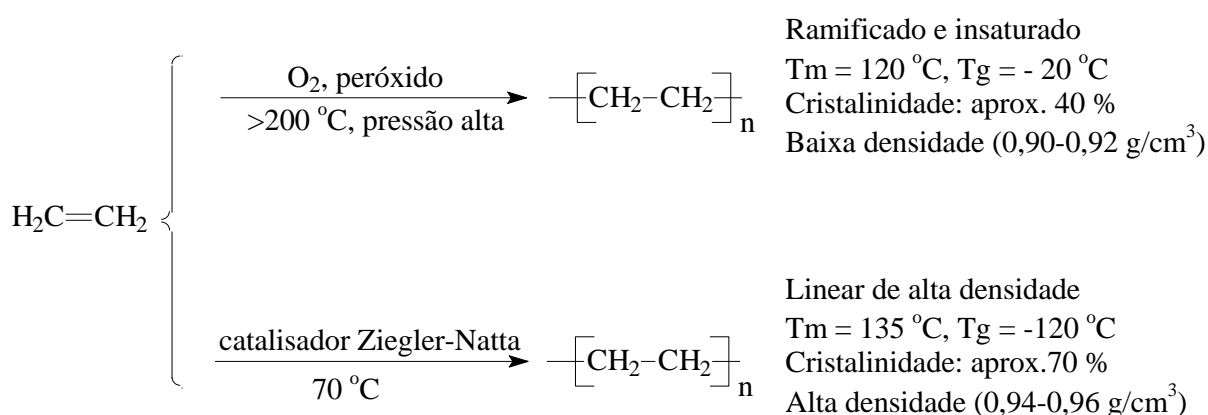


Figura 3. Esquema do polietileno ^[20,23].

Uma das características do PEAD é a presença de poucas ramificações. Isto lhe confere maior densidade, fazendo com que o alinhamento, orientação e empacotamento das cadeias sejam mais eficientes. Assim, ocorre uma intensificação nas forças intermoleculares, gerando uma maior cristalinidade e aumento na temperatura de fusão, quando comparado com o PEBD ^[24].

A estrutura morfológica, o peso molecular e a quantidade de ramificações do polímero podem afetar intensamente as suas propriedades mecânicas. O aumento do peso molecular aumenta a resistência ao impacto e o acréscimo no teor de ramificações causa um aumento no alongamento na ruptura e uma redução na resistência à tração ^[25,26].

A polimerização para a obtenção do PELBD é sempre realizada na presença de um comonômero com o 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno. Assim como o PEBD, este também apresenta ramificações laterais. Isto se deve à adição de olefinas na cadeia polimérica, porém difere do PEBD pelo tamanho das ramificações da cadeia principal. Os PEBD possuem ramificações longas e abundantes, enquanto os PELBD quase não apresentam ramificações.

Devido a sua linearidade, os PELBD apresentam maior resistência à tração, dureza, rigidez e densidade, do que o de baixa densidade convencional. Além disso, os filmes possuem maior resistência ao rompimento e alta resistência à tração em temperaturas elevadas ^[18].

Estes polímeros podem ser usados em 70 % das aplicações do produto de baixa densidade convencional e em 20 % das aplicações do produto de alta densidade.



Figura 4. Esquema referente às cadeias de alguns polietilenos ^[19].

O PEAUPM é obtido por um processo semelhante ao do PEAD convencional, ou seja, pelo uso de um catalisador Ziegler-Natta. A maioria destes polímeros é produzida pelo processo em lama, mas as polimerizações em solução ou em fase gás também podem ser realizadas. A reação é realizada em uma ou mais etapas utilizando-se um solvente inerte tipo hidrocarboneto, como isobutano, hexano ou pentano. O catalisador utilizado é sólido, constituído por um composto de magnésio (suporte) e um de titânio, triálquilalumínio é utilizado como cocatalisador ^[18].

Este polietileno de alta densidade (0,93-0,94 g/cm³) apresenta uma temperatura de transição vítrea que varia de -100 °C a -125 °C, uma temperatura de fusão de 135 °C e cristalinidade de aproximadamente 45 %. O PEAUPM é bastante resistente a uma variedade de produtos como ácidos, solventes, combustíveis e oxidantes. É um material quase totalmente inerte, sendo muito utilizado em locais agressivos e corrosivos sob temperaturas moderadas ^[18].

O mais recente membro da família do polietileno é o PEUBD, gerado por copolimerização e uso de catalisador metalocênico. O tipo de comonômero, ou seja, o comprimento das ramificações e o teor de comonômero determinam as propriedades do material obtido. Este polietileno apresenta maior resistência e flexibilidade a baixas temperaturas, como também melhores propriedades ópticas comparadas ao PELBD ^[18].

Este material é bastante utilizado como resina modificadora em polietileno de alta e baixa densidade e polipropileno. Sua adição melhora a resistência ao impacto, flexibilidade e resistência ao rasgo ^[18].

2.3. CATALISADORES METALOCÊNICOS

Nos últimos anos, novas tecnologias têm surgido no ramo da indústria polimérica. A descoberta mais importante nos anos 50, na Ciência de polímeros, foi os sistemas de catalisadores Ziegler-Natta, suportados ou não, formados por um sal de metal de transição e um composto organometálico. O primeiro sistema catalítico que apresentou resultados satisfatórios foi o sistema $TiCl_4/AlEt_3$. Esses sistemas catalíticos foram suficientemente ativos para efetuarem a polimerização de etileno a baixas pressões e temperaturas. Em 1963, devido ao trabalho em conjunto, Ziegler e Natta ganharam o prêmio Nobel de Química ^[27].

A descoberta dos sistemas iniciadores metallocênicos deu-se em meados de 1957, por um grupo de pesquisa de Hércules liderado por Breslow. O primeiro sistema metallocênico apresentou baixa atividade para polimerização de etileno e não polimerizava propileno, mas possuía a vantagem de ser homogêneo no meio reacional ^[27].

No início da década de 1980, Kaminsky, Sinn e Miri, da Universidade de Hamburgo, descobriram que o uso de metilaluminoxano (MAO) como cocatalisador aumentava a atividade dos metallocenos em polimerizações de olefinas ^[27]. O primeiro sistema utilizado por eles foi o Cp_2ZrCl_2/MAO e este apresentou alta atividade, produzindo 40×10^6 g de polímero/g de Zr ^[28,29]. Metilaluminoxanos são compostos com estrutura $-(Al-O)_n-$ onde n geralmente varia de 2 a 20. Além de seu papel como agente alquilante do metal de transição, o MAO pode aumentar a rigidez do sistema metallocênico por complexação ou funcionar como um contra-íon do sítio ativo ^[27].

Os polímeros produzidos via sistemas Ziegler-Natta convencionais e via metallocenos apresentam diferenças na microestrutura, como mostrado na Tabela I.

Tabela I. Sistemas catalíticos Ziegler-Natta convencionais *versus* metallocenos ^[30,31].

Características	Ziegler-Natta	Metallocenos
Dispersão do sistema catalítico	Heterogêneo	Homogêneo
Metal de transição	Ti, V, Cr	Zr, Ti, Hf
Cocatalisadores	Alquialumínios simples	MAO e ânions não coordenantes
Sítios ativos	Múltiplos	Únicos
Comprimento das cadeias	Não-uniformes	Uniforme
Doadores	Internos e externos	Não necessitam
Distribuição dos comonômeros	Não-uniforme	Uniforme
Teor de solúveis	Alto	Baixo

Os complexos metalocênicos ativados pelo cocatalisador podem gerar polímeros com uma distribuição de peso molecular estreita ($M_w/M_n \approx 2$), enquanto que os Ziegler-Natta produzem polímeros com polidispersão larga ($M_w/M_n \approx 5-10$). Isto significa que as cadeias poliméricas dos polímeros gerados por metallocenos são formadas por sítios catalíticos únicos (single-site catalyst, SSC), comportando-se da mesma maneira durante a polimerização ^[30,32]. Estes sítios apresentam mesma razão entre a constante de propagação e de transferência de cadeia, conforme a Figura 5, conferindo ao polímero um alto grau de uniformidade na estrutura da cadeia polimérica, podendo-se obter um controle mais preciso das propriedades resultantes dos polímeros ^[33].

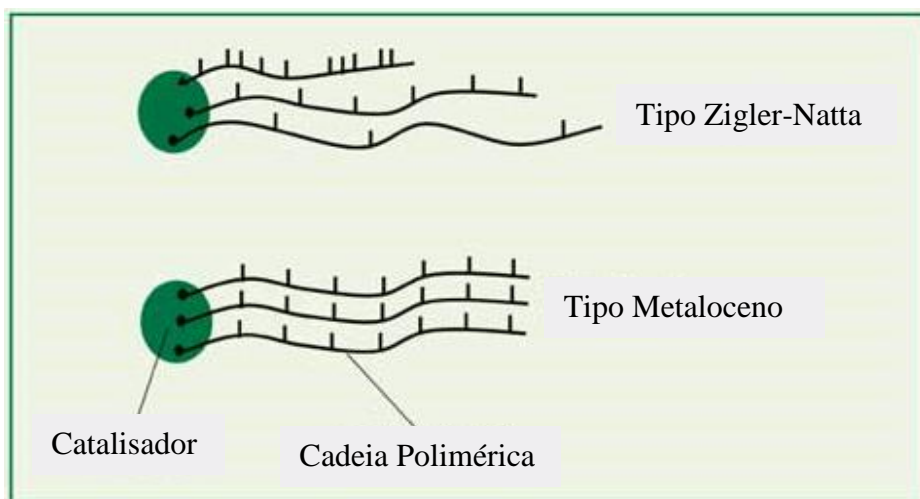


Figura 5. Catalisadores de sítio único e múltiplos em copolimerizações ^[34].

O mecanismo de ativação dos metalocenos (Figura 6) ocorre pela retirada do elemento X, que geralmente é o elemento Cl, mas também pode ser o CH₃, através do MAO. A partir desta retirada, forma-se um cátion metalocênico e uma espécie de MAO aniônica. Este cátion metalocênico será o centro ativo que dará início a polimerização ^[35,36].

Na Figura 6, Mt é um metal de transição do grupo IV, normalmente Zr ou Ti, e menos comum o Háfênio. Alguns metais do grupo III, como Sc, Y, La, também vêm sendo estudados. L e L' são ligantes aromáticos que podem ser iguais ou diferentes, do tipo ciclopentadienila, indenila ou fluorenila ^[37,38].

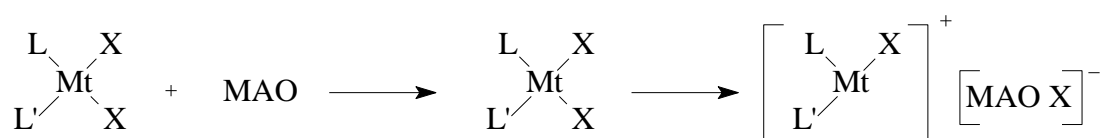


Figura 6. Representação genérica do processo de ativação de um metaloceno por MAO ^[38].

A reação entre um iniciador metalocênico e MAO forma a espécie ativa inicial I*, que após a subsequente adição do monômero, gera o começo da polimerização com a espécie propagadora M*. O processo de propagação ocorre pelas sucessivas adições de monômero na espécie propagadora ^[38]. O esquema desta cinética é apresentado a seguir na Figura 7 e 8.

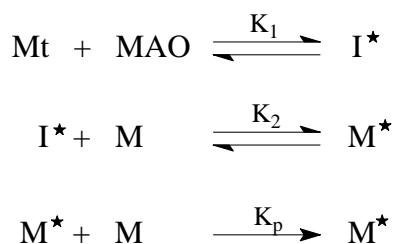


Figura 7. Mecanismo de polimerização ^[38].

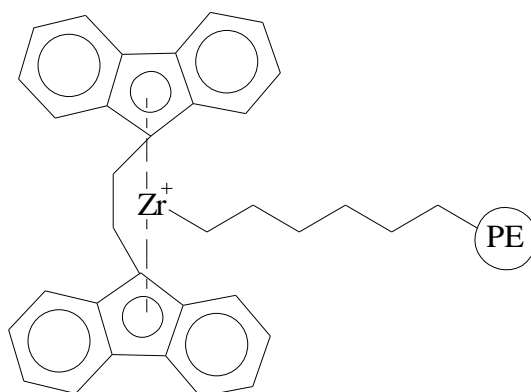


Figura 8. Cadeia em crescimento produzida por um determinado sistema catalítico ^[27].

A terminação espontânea de uma cadeia polimérica pode ocorrer de três maneiras ^[27, 38,39].

1- Transferência do hidrogênio do carbono β diretamente para o metal de transição e conseqüente formação de insaturação terminal na cadeia polimérica (P), conforme mostrado na Figura 9;

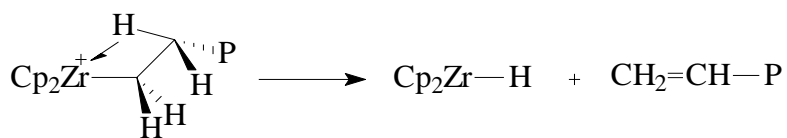


Figura 9. Reação de terminação por eliminação β .

2 – Transferência para o monômero (Figura 10). Esta transferência ocorre pela ação de eliminação β e adição da olefina no sítio ativo, simultaneamente;

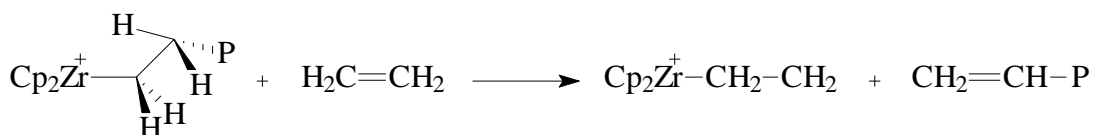


Figura 10. Reação de terminação de transferência para o monômero.

3 – Transferência de cadeia para o cocatalisador (Figura 11). A transferência da cadeia para o contra-íon ocorre pela ligação do grupo metila do cocatalisador com o centro ativo, enquanto que a cadeia polimérica é terminada com um átomo de alumínio pela ligação metal-alquil.



Figura 11. Reação de terminação por transferência de cadeia para o cocatalisador.

Outro tipo de terminação de polimerização, não espontânea, ocorre pela desativação do centro ativo pelo uso de produtos desativadores, como etanol, metanol e água ^[27].

2.3.1. Fixação do metalloceno na nanocarga

Além do uso da carga dispersa no polímero outra alternativa, que vem sendo utilizada, é a imobilização do catalisador sobre a superfície das cargas. A fixação do catalisador metallocênico em um suporte envolve a ligação química entre o metalloceno e um grupo funcional na superfície da carga. Porém, esta imobilização pode ocorrer de diferentes formas, gerando tipos específicos de sítios ativos, podendo influenciar na atividade catalítica, como também nas propriedades do polímero ^[40].

O grupo funcional mais comum nas superfícies dos suportes são as hidroxilas, que variam em tipo e quantidade dependendo da natureza do material. A sílica é o material mais utilizado em imobilizações, porém seu uso como suporte somente se dá após a realização de um tratamento térmico a vácuo ou sob fluxo de gás inerte. Este tratamento tem como finalidade retirar as moléculas de água fisicamente adsorvida e/ou reduzir os grupos silanóis da superfície, eliminando os possíveis sítios inativos. Dependendo da temperatura de ativação da sílica, grupos diferentes podem ser encontrados sobre a superfície, como silanóis isolados (I), vicinais com ligações de hidrogênio (II), geminais (III) e grupos siloxanos (IV) ^[41].

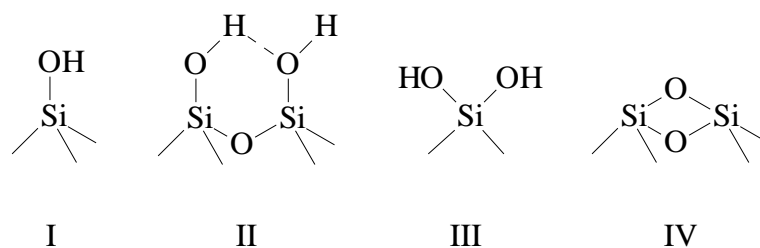


Figura 12. Tipos de grupos hidroxilas na superfície da sílica ^[42].

Sílicas com grupos silanóis do tipo vicinais e geminais, tendem a desativar o catalisador metallocênico, pois ocorre o consumo do cloro (ou hidreto), ligado ao catalisador, que seria usado mais tarde no processo de alquilação e ativação do complexo. No entanto, silanóis do tipo isolados, formam sítios ativos, e são formados quando as sílicas são tratadas a uma temperatura de 300-400 °C ^[40,41].

A Figura 13 ilustra o catalisador fixado sobre a sílica pela hidroxila isolada e a desativação do complexo por imobilizações em grupos hidroxilas vicinais, como também a espécie ativa devido à hidroxila isolada.

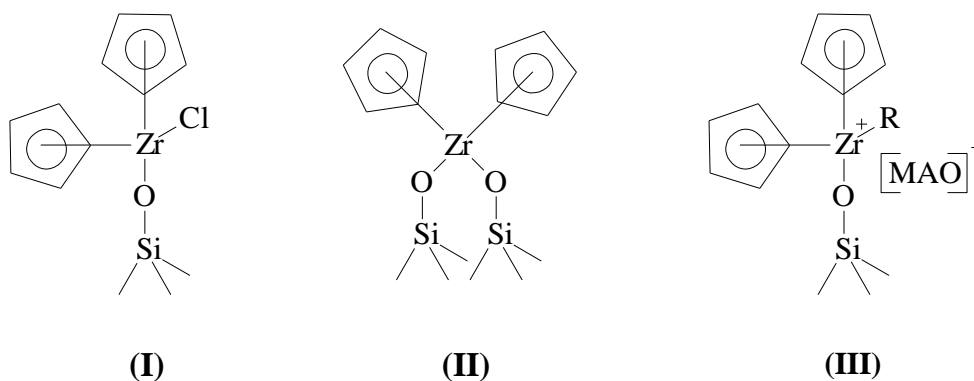


Figura 13. Fixação do catalisador sobre a sílica pela ligação com uma hidroxila isolada (I), hidroxilas vicinais (II) e um complexo ativo formado após inserção de MAO (III) ^[43].

A imobilização sobre a superfície direta da carga/nanocarga pelo catalisador metalloceno gera baixa atividade quando comparada com complexos não suportados ^[44]. Isto acontece devido à existência de poucos sítios aptos a polimerização, pois podem ocorrer entre o metalloceno e o suporte uma conexão inadequada. Para melhores resultados na fixação do

catalisador, geralmente, modifica-se a superfície da carga através da adição de MAO ou um alquilalumínio. Este tratamento prévio permite a ativação do metaloceno em razões Al/Zr menores que 1000, pois devido ao MAO ser um componente volumoso, este tende a dificultar o acesso do monômero ao centro ativo ^[44]. Muitos metalocenos vêm sendo imobilizados em superfícies modificadas com MAO ou alquilalumínio, porém apresentaram atividades menores que sistemas homogêneos, sendo justificado pelo número reduzido de centros ativos ^[40]. A representação de uma imobilização do metaloceno sobre uma superfície modificada com MAO é mostrada na Figura 14.

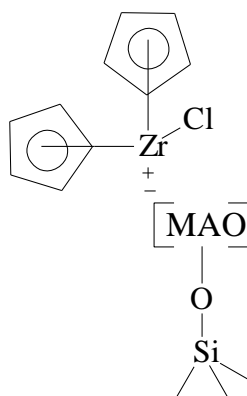


Figura 14. Suporte tratado com MAO formando o sítio ativo ^[44].

2.4. AMIANTO

Os amiantos são silicatos naturais fibrosos mineralogicamente e quimicamente diferentes. Estes estão divididos em duas classes: a classe dos anfibólios e a das serpentinas. Os anfibólios são fibras duras, retas e pontiagudas apresentando cinco variedades: amosita (amianto marrom), actinolita, tremolita, antofilita e crocidolita (amianto azul) ^[45,46]. A inalação destas fibras pode gerar câncer de pulmão, abestose ou mesotelioma, pois penetram no sistema respiratório apresentando dificuldades em serem eliminadas. Devido aos seus efeitos danosos a saúde, sua comercialização está proibida em todo o mundo ^[47,48].

As serpentinas são fibras flexíveis, finas e sedosas, dentre as representantes deste grupo está a crisotila e a picrotila ^[49]. A crisotila é o mais importante dos amiantos do ponto de vista comercial, pois seus efeitos a saúde são menos prejudiciais do que os anfibólios, em exposições inferiores a 1 fibra/mL ^[50].

Os amiantos foram amplamente utilizados, nas décadas de 40 e 50, no Japão, Austrália, Europa e América do Norte, como isolante térmico e como material anti-chama.

Entretanto o uso dos amiantos tem sido bastante reduzido devido aos problemas associados à saúde de pessoas expostas as fibras. Estudos mostram que o comprimento destas fibras é crucial para a patogenicidade e persistência das fibras nos pulmões ^[51].

Recentemente, Bernstein e colaboradores reportaram que fibras canadenses, com comprimento maior que 20 µm, foram removidas de pulmões de ratos após um tempo de meia vida de 16 dias, tendo seu tamanho reduzido. Este grupo também verificou que a crisotila brasileira com comprimento > 20 µm possui uma meia-vida de 1,3 dias, sendo rapidamente desintegrada nos pulmões ^[52]. O mesmo comportamento foi observado pelas fibras de crisotila *Calidria* da Califórnia que se desintegrou em fibras mais curtas em um tempo de meia-vida de 7h ^[53,54].

Estudos de biopersistência também foram realizados com os anfibólios, e estes apresentaram tempo de meia-vida bastante longo. A tremolita depositou-se nos pulmões gerando inflamações. Esta não se degradou, permanecendo praticamente imutável. A crocidolita e amosita por serem menos prejudiciais do que a tremolita, apresentaram-se em um estado constante nos pulmões. Suas totais degradações ocorreram após 817 e 400 dias, respectivamente ^[55].

2.4.1. Crisotila

A crisotila é um silicato de magnésio fibroso, também conhecido como amianto branco, e apresenta a seguinte fórmula molecular, $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. Sua composição química possui: 20,27% de Si, 26,31% de Mg, 1,45% de H e 51,96% de O. Na qual: 43,63% é de MgO, 43,36% de SiO e 13,00% de H₂O ^[49]. Ela é o mais importante dos amiantos, sendo responsável por 95 % da produção mundial.

A estrutura da crisotila é formada pela superposição da camada octaédrica de hidróxido de magnésio e da camada tetraédrica de silicato (Figura 15), constituindo de 16 a 18 bicamadas brucita-tridimita ^[56,57]. Estas duas camadas sobrepostas se enrolam formando uma fibrila, podendo esta estar oca ou conter material amorfo (Figura 16).

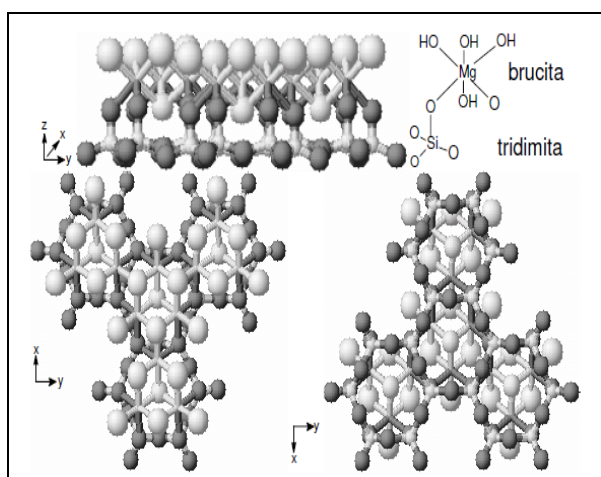


Figura 15. Estrutura da crisotila ^[58].

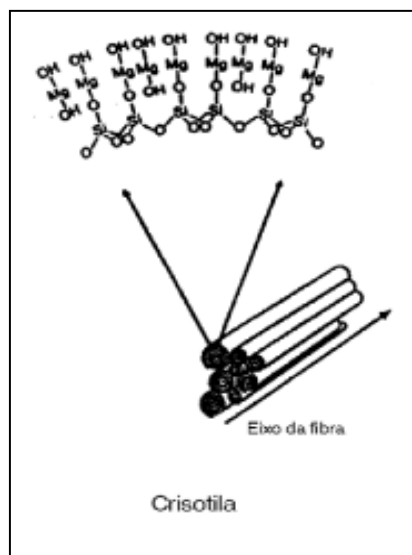


Figura 16. Nanotubos de crisotila. ^[59]

Estas fibras possuem o diâmetro em dimensões nanométricas ^[60], por volta de 22-35 nm, sendo comparáveis aos nanotubos de carbono, e ao permanecerem unidas formam fibras de 3 mm de diâmetro.

A crisotila vem sendo bastante empregada na indústria, devido as suas propriedades físicas e químicas como: durabilidade; flexibilidade; incombustibilidade; resistência térmica; resistência mecânica à tração (comparável ao do aço); resistência a produtos químicos e microorganismos; por não sofrer decomposição química; não se oxidar; possui capacidade de isolamento térmico e acústico ^[61]. Além disso, ela tem afinidade com cimento, resinas e plásticos, e é usada para reforçá-los. É estável em ambientes com diferentes valores de pH e fácil de ser tecida e fiada. Devido a suas características vem sendo aplicada em telhas, caixas d'água, produtos de fricção e peças de automóveis ^[62]. Também tem sido muito estudada para uso em suportes para catalisadores, sintetizada dopada com Ni, Fe e Ti, para uso de nanofios semicondutores, ou até mesmo como substituto dos nanotubos de carbono ^[63]. Apesar de haver poucos estudos sobre a crisotila como nanocarga, suas propriedades lhe fornecem chances para este fim, pois estas propriedades podem vir a serem transferidas para o polímero ^[7,64].

A estabilidade térmica da crisotila ocorre até aproximadamente 400°C. Acima de 400°C até 600°C, ocorre uma transformação gradual na estrutura da crisotila com perdas dos grupos OH em sua superfície, porém sua morfologia permanece inalterada. Por volta de 700°C, a crisotila começa a passar por um processo de amorfização e degradação morfológica da amostra, havendo a perda de hidroxila estrutural ^[65,66]. Acima de 800°C, este amianto após

decomposição térmica, transforma-se em forsterita. Isto é importante, pois ela não é fibrosa, sendo inócua a saúde humana [49,56].

A decomposição química da crisotila ocorre pela reação com ácidos concentrados removendo a camada de brucita. Este lixiviamento torna a crisotila uma sílica desordenada com alta área superficial, porosidade e centros ácidos [67,68,69]. Essa sílica possui muitas aplicações como reforço para borrachas, suporte para catalisadores e para produção de zeólitas [70].

Tabela II. Características do amianto crisotila [71].

Composição	Silicatos hidratados de magnésio
Fórmula Química	$3 \text{ MgO} \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$
Sistema Cristalino	Monoclínico prismático
Cor	Branco, esverdeado, cinza, amarelado
Brilho	Sedoso
Dureza	2,5-4,0
Flexibilidade	Elevada
Tensão à tração	Alta $\pm 80.000 \text{ Ib/polegada}^2$
Impurezas	Ferro, cromo, níquel, cádmio
Resistência ao calor	Boa

2.4.2. Crisotila no Brasil

A SAMA (Sociedade Anônima de Mineração do Amianto) é a responsável pela extração do amianto no Brasil. Suas atividades vêm desde 1939, quando foi fundada, com o intuito de que o país não importasse todo o amianto consumido. Atualmente, o país ocupa a terceira posição na escala de produção mundial, seguida da Rússia e da China, suprindo todo o consumo interno [72].

Descoberta em 1962, a Mina de Cana Brava, no município de Minaçu – GO é a única mina de amianto no Brasil, sendo do tipo crisotila. Sua reserva é abundante e suas fibras são de alta qualidade e bastante qualificadas para as indústrias de transformação, principalmente de fibrocimento. A extração é feita a céu aberto e o beneficiamento é realizado através de processos de separação pneumáticos, sem a utilização de produtos químicos.

O beneficiamento do minério do amianto crisotila utiliza os processos físicos a seco e sem aditivos em todas as etapas do tratamento. Os processos tecnológicos realizados são: britagem, peneiramento, aspiração mecânica das fibras e limpeza da fração fibrosa [72]. Atualmente, o consumo de crisotila no Brasil está em torno de 110 mil toneladas/ano, sendo que 98 % dos produtos são de cimento-amianto e 2 % de produtos de fricção e outros [71].

2.4.3. Legislação [62]

Devido a antigos problemas referentes à exposição de trabalhadores às fibras de crisotila, foram criados acordos para assegurar o uso responsável e controlado do amianto no ambiente de trabalho. O uso controlado incluiu análises, inspeções e fiscalizações realizadas pela empresa, pelo trabalhador e pelo governo.

De acordo com as normas estabelecidas e segundo a norma regulamentadora NR-15, os limites de tolerância para fibras respiráveis de amianto crisotila é de 2 f/cm³. Entende-se por “fibra respirável de amianto” aquela com diâmetro inferior a 3 µm, comprimento maior que 5 µm e relação entre comprimento e diâmetro superior a 3:1. Além disso, foram feitas outras exigências como a proibição de produtos de fibras do grupo anfibólio e pulverização (spray) de qualquer forma de amianto (Lei Federal 9.055, de 1º de junho de 1995).

Fica como responsabilidade do empregador a limpeza, manutenção e vestuário de trabalho, bem como os EPI (Equipamentos de Proteção Individual) utilizados pelo trabalhador. O empregador deverá dispor de vestuário duplo para os trabalhadores expostos ao amianto. Entende-se por “vestuário duplo” a instalação que oferece uma área para guarda roupa pessoal e outra, isolada, para guarda da vestimenta de trabalho, ambas com comunicação direta com a bateria de chuveiros.

Segundo o Decreto 2.350, de 15 de junho de 1997, que regulamenta a lei nº 9.055 e dá outras providências como a extração, a industrialização, a utilização, a comercialização e o transporte de asbesto/amianto, no Território Nacional, ficam limitados à variedade crisotila. A variação desta variedade somente será realizada após autorização do Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM do Ministério de Minas e Energia. Com isso, conforme o Art. 5º, todos os produtos que contenham asbesto/amianto da variedade crisotila, importado ou de produção nacional, somente poderão ser comercializados se apresentarem marca de conformidade do Sistema Brasileiro de Certificação.

A Lei N° 9.976, de 3 de julho de 2000, estabelece outras providências no Art. 2° parte VII, como:

- a) Utilização de amianto somente do tipo crisotila;
- b) Ambiente fechado com filtração de ar para o manuseio do amianto seco;
- c) Locais controlados nas operações de preparação e remoção de diafragmas de amianto;
- d) Segregação de resíduos do amianto, tratamentos e destinações adequadas, com registro interno de todas as etapas;
- e) Vestiários adequados para o acesso às áreas do amianto por pessoas designadas;
- f) Vigilância da saúde na prevenção de exposição ocupacional ao amianto com procedimentos bem definidos de toda ação de controle;
- g) Disponibilidade de equipamentos de proteção individual e uniformes específicos para operações nesta área;

2.5. NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO

Atualmente, um elevado número de trabalhos e publicações versando nanocompósitos vem sendo encontrado na literatura. Estes estudos mencionam sobre a formação destes materiais híbridos, como também as interações que ocorrem na interface orgânica/inorgânica e as caracterizações do polímero sintetizado.

Os nanocompósitos de polietileno podem ser obtidos através do uso de diversas nanocargas. Li e colaboradores investigaram o uso do catalisador Cp_2ZrCl_2 suportado em sílica modificada com MAO, em polimerização com etileno. Neste trabalho foi observada uma alta atividade comparada com as polimerizações obtidas com sílica em tamanho micrométrico. Isto foi justificado pela possibilidade da maioria dos sítios localizados na superfície da nanocarga serem ativos, como também pela boa dispersão dos sítios. Além disso, os polímeros sintetizados apresentaram alta cristalinidade e uma boa dispersão da nanocarga na matriz polimérica ^[73]. Outro estudo bastante semelhante também referente às partículas de sílica foi realizado por Chaichana *et al.* Estes pesquisadores verificaram o efeito destas partículas em polimerizações com PEAD em sínteses com catalisadores metalocênicos, via polimerização *in situ*. Os resultados mostraram uma alta atividade nos nanocompósitos, além de uma pobre dispersão das partículas de SiO_2 com algumas aglomerações nos polímeros obtidos. Diante destes dois trabalhos, verifica-se que a dispersão da nanocarga de SiO_2 torna-se mais eficaz no processo onde o catalisador é suportado ^[10].

A polimerização de etileno pelo uso do catalisador Cp_2ZrCl_2 suportado em nanotubos

de carbono como estudado por Dong e colaboradores, apresentaram altas atividades (10^6 g PE/mol Zr h) e profundas modificações da morfologia do PE resultante da estrutura dos nanotubos. Após um tratamento com ácido nítrico, as extremidades tampadas dos nanotubos foram parcialmente abertas, facilitando a fixação do catalisador e entrada do monômero. Com isso, ocorreu a formação de cadeias poliméricas a partir dos nanotubos e possíveis fragmentações dos nanotubos de carbono, gerando um polietileno com morfologia fracionária [13].

Os nanocompósitos polietileno/argila têm sido bastante estudados nos últimos anos. Tanto Shin e colaboradores, como Lee *et al.*, investigaram a polimerização *in situ* destes nanocompósitos. Os primeiros obtiveram o nanocompósito PE/argila pelo uso de um catalisador com metal de transição na copolimerização *in situ*. O processo de intercalação da argila permitiu que catalisador e MAO entrassem nas galerias da argila com posterior polimerização do etileno, esfoliando as camadas do silicato. Com este estudo foi possível obter dois tipos de polimerizações: homopolimerização e copolimerização de etileno [74]. O segundo trabalho referente a nanocompósitos de PE/argila, mostrou que houve um aumento no espaçamento entre as galerias das camadas do silicato com a incorporação de catalisador (Cp_2ZrCl_2) e cocatalisador (MMAO). Assim, considerou-se que o processo de suporte MAO/zirconoceno reagiu com a superfície da argila entrando em suas galerias seguido da formação de sítios ativos. A produção de polímero no interior das galerias gerou a esfoliação da camada de silicato na matriz polimérica [8].

Trabalhos relacionados ao uso de grafite em nanocompósitos com etileno são mencionados em artigos como de Fim *et al.* Este grupo obteve nanocompósitos com boa atividade e certo aumento na distância entre as camadas de grafeno variando de 0,22 a 0,42 nm. Além disso, foi observado através de micrografias de transmissão, regiões onde o grafite manteve uma estrutura organizada (grafite intercalado) e outras mais desorganizadas (grafite esfoliado) [12]. Li e colaboradores investigaram a síntese de nanocompósitos de PEAD com grafite expandido via processo em batelada. Por este processo, os autores conseguiram obter uma boa dispersão do grafite no compósito. Além disso, não foi observado mudança na estrutura cristalina do grafite e as propriedades mecânicas dos nanocompósitos dependeram muito da dispersão do grafite esfoliado e da interação interfacial entre os componentes [11].

Outro tipo de nanocompósito encontrado na literatura, proposto por Du *et al.*, foi através da polimerização *in situ* de polietileno com um silicato fibroso, a paligorsquita. Os polímeros obtidos apresentaram grande aglomeração das fibras na matriz polimérica. Sendo assim, foram blendados com PE regular, onde apresentaram maior dispersão, resistência ao

impacto e resistência a tração ^[75].

O estudo com fibras de crisotila em compósitos poliméricos tem diminuído cada vez mais, devido aos malefícios relacionados aos problemas de exposição às fibras. Porém, o uso responsável de equipamentos de proteção adequados, torna a crisotila um material possível de ser estudado. Perante as suas propriedades particulares, como já mencionadas neste trabalho, este amianto torna-se interessante para o uso como nanocarga em polimerizações.

Um dos poucos trabalhos encontrados na literatura foi o de Wang *et al.*, que mostraram as sínteses de polietileno/amianto por fixação do catalisador na superfície da crisotila. Os resultados deste estudo mostraram que o catalisador $TiCl_4$ se fixou nas fibras por reação com grupos OH da superfície. O suporte catalítico foi eficaz na polimerização, atuando como agente de reforço no compósito final. A morfologia e comportamento interfacial dos nanocompósitos suportados foram diferentes dos obtidos sem suporte e mistura convencional, sugerindo que a fixação do catalisador melhorou a interface matriz/nanocarga. O módulo, a resistência a tração e a alongação na ruptura obtiveram melhorias significativas devido à maior aderência entre a matriz e as fibras ^[76].

3. PARTE EXPERIMENTAL

Neste estudo foram realizados diferentes procedimentos para a obtenção dos nanocompósitos. Em um primeiro instante, foi realizado um teste, obtendo-se nanocompósitos com crisotila pura. Este teste foi realizado com o intuito de observar se os grupos OH vicinais da estrutura da crisotila original tenderiam a desativar o sítio catalítico por ligação com o metal de transição. Após observar um declínio da atividade dos nanocompósitos com o aumento do teor de crisotila pura, confirmando a desativação do sítio com o aumento desse teor, foram realizados três tratamentos diferentes sobre sua superfície. Estes tratamentos, térmico ou ácido, tiveram como objetivo modificar o comprimento e a superfície da crisotila para reduzir sua toxicidade e adequá-la para o uso como nanocarga.

O estudo referente ao tratamento térmico sobre a superfície da crisotila foi realizado com a finalidade de eliminar certa quantidade de grupos OH que pudessem desativar o sítio catalítico quando suportado diretamente na crisotila. Com a eliminação destes grupos a 800°C, esperou-se que a crisotila estivesse habilitada para o uso como suporte.

O outro tipo de procedimento realizado baseou-se no tratamento com uso de ácido clorídrico concentrado sobre as fibras de crisotila. Como já mencionado na literatura, ácidos concentrados modificam a estrutura da crisotila através da eliminação da camada de brucita, tornando-a uma sílica amorfa com alta área superficial. Sendo assim, buscou-se por este tratamento a modificação da crisotila para o uso como nanocarga.

O último procedimento estudado se deu pela adição da crisotila em ácido clorídrico 0,1 mol/L. Esta solução ácida por possuir uma concentração mais baixa que no processo anterior, modificaria menos a estrutura da crisotila, mantendo-a fibrosa e com suas características particulares.

3.1. MATERIAIS

Tabela III. Solventes e reagentes utilizados.

<i>Solventes</i>	<i>Procedência</i>
Tolueno	Nuclear - P.A
Etanol	Comercial
Decalina (decahidronaftaleno)	Monodestilada com BHT. P.e. 194-195°C
Acetona Pura P.A.	Vetec

Continuação Tabela III. Solventes e reagentes utilizados.

<i>Gases</i>	<i>Procedência</i>
Etileno	White Martins Gases Industriais S.A.
Argônio	Linde Gás LTDA

Produto	<i>Procedência</i>
Ácido Clorídrico	Nuclear - P.A.-ACS
Benzofenona	Vetec
Sódio Metálico em pedaços	Vetec
Metilaluminoxano (MAO)	Witco, 5% p/p em tolueno
Polimetilaluminoxano (PMAO)	Witco, 7% p/p em tolueno
Crisotila moída	Cedida pelo SAMA (Minaçu, GO)
Cp ₂ ZrCl ₂	Sigma-Aldrich

3.2. TRATAMENTOS DA CRISOTILA

Com o intuito de que ar e umidade não afetassem o sistema catalítico, a maioria dos procedimentos desta dissertação foram realizados sob atmosfera de argônio utilizando-se a técnica de Schlenk.

Crisotila pura – sem tratamento

Neste processo a crisotila não foi ativada, permanecendo inalterada, conforme foi fornecida. (crisot._{pura})

A crisotila original, sem nenhum tratamento, foi pesada e posta em tolueno.

3.2.1. Método A

Tratamento térmico

3.2.1.1. Ativação da crisotila

A partir da crisotila fornecida, pesou-se 10g do material e ativou-se em uma mufla a 800°C por 8h. Em seguida, transferiu-se para um dessecador e após para um Schlenk sob atmosfera inerte. (crisot._{term})

3.2.1.2. Preparo do suporte

A porção de crisotila a ser utilizada na reação, estipulada anteriormente dentre os percentuais (0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 5,0), foi pesada e suspensa em tolueno. O catalisador foi dissolvido em tolueno, logo adicionado à suspensão de crisot._{term} em tolueno, e deixou-se agir sob agitação de 12 a 15 h. Após, a suspensão foi filtrada em filtro de vidro sinterizado e lavada com doze alíquotas de 2 mL de tolueno destilado. O suporte crisot._{term} /cat. foi seco a vácuo por 5h e depois armazenado em um Schlenk.

3.2.2. Método B

Tratamento Ácido com HCl 3 mol/L

3.2.2.1. Ativação da crisotila

A crisotila foi pesada (10 g) e agitada por 1h em água deionizada. A mistura foi filtrada com papel filtro. Logo após, foi preparada uma solução ácida de HCl 3 mol/L que foi aquecida em um balão de 1L em banho de óleo até que chegasse a 100°C. Logo foi agregada a crisotila seca, mantendo-a sob agitação durante 1,5h. A suspensão foi filtrada em um sistema a vácuo e o sólido foi lavado com água deionizada até que a água de lavagem, controlada por papel de filtro se tornou neutra.

A crisotila tratada foi posta no forno por 2h a 120°C, em seguida na mufla a 400°C por 1h e na bomba de vácuo a 400°C por 6h. Depois de tratada, a crisotila foi armazenada em um Schlenk. (crisot._{3 mol/L})

3.2.2.2. Preparo da nanocarga

O percentual pré-definido de crisot._{3 mol/L} foi suspenso em tolueno e logo agregou-se uma quantidade de MAO equivalente a 100% em massa de crisotila. A suspensão foi agitada por 30 min, filtrada em filtro de vidro sinterizado e lavada com 5 alíquotas de 10 mL de tolueno. O solvente restante, impregnado na nanocarga, foi retirado a vácuo por pelo menos 1,5 h até a crisotila ficar seca. Após, o sólido crisot._{3 mol/L}/MAO foi armazenado em um Schlenk sob atmosfera inerte, enquanto que a solução catalítica foi preparada e armazenada em um Schlenk a parte.

3.2.3. Método C

Tratamento Ácido com HCl 0,1 mol/L

3.2.3.1. Ativação da crisotila

Dispersou-se a crisotila em HCl 0,1 mol/L, agitou-se por 30 min, filtrou-se com papel filtro e lavou-se com água deionizada até neutralidade. A crisotila foi colocada na bomba de vácuo a 200°C por 24h e depois mantida sob argônio em um Schlenk. (crisot._{0,1 mol/L})

3.2.3.2. Preparo da nanocarga

A quantidade necessária de crisot._{0,1 mol/L} foi suspensa em tolueno. Logo foi agregado 100% em massa de MAO, com respeito à crisotila, e a mistura foi agitada durante 2h. A quantidade medida de solução catalítica foi adicionada à mistura crisot._{0,1 mol/L} /MAO em tolueno e agitada por 1h. O suporte (crisot._{0,1 mol/L}/MAO/cat.) foi filtrado em filtro de vidro sinterizado, lavado com doze alíquotas de 2 mL, secado a vácuo e mantido em Schlenk.

3.3. CONDIÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

Foram preparados nanocompósitos de crisotila/polietileno com percentuais entre 0,5 a 5,0 % em massa. Estes percentuais estimados foram calculados pesando uma quantidade de crisotila com respeito ao rendimento de polietileno puro, que nas condições utilizadas foi de

5,6 g. Após a obtenção dos nanocompósitos todos os percentuais foram corrigidos tendo em conta o rendimento do polímero obtido.

Algumas condições de reação permaneceram as mesmas em todos os métodos, como a utilização de: tolueno (destilado com sódio metálico e benzofenona) como solvente no meio reacional, crisotila como suporte e/ou carga, MAO como cocatalisador (nas quais as razões de Al/Zr dependeram do método abordado), $2 \cdot 10^{-6}$ mol do catalisador Cp_2ZrCl_2 (cloreto de bis(ciclopentadienil)zircônio (IV)), pressão de 1,6 bar, temperatura reacional de $60^\circ C$ e tempo de 30 min.

As polimerizações dos métodos A, B e com crisotila pura foram realizadas em reator de vidro de 1L de capacidade (Figura 17), provido de agitação mecânica, banho termostaticado, torneira para entrada dos gases, poço para a inserção do termopar e uma abertura, vedada com um septo, para a adição dos componentes. As reações do método C foram realizadas em um reator Parr 4843 de 100 mL de capacidade, munido de agitação mecânica e aquecimento por resistência elétrica (Figura 18).

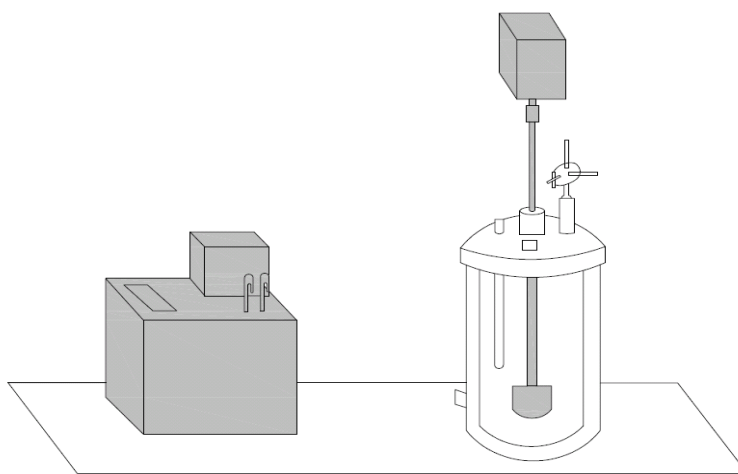


Figura 17. Reator de Vidro.

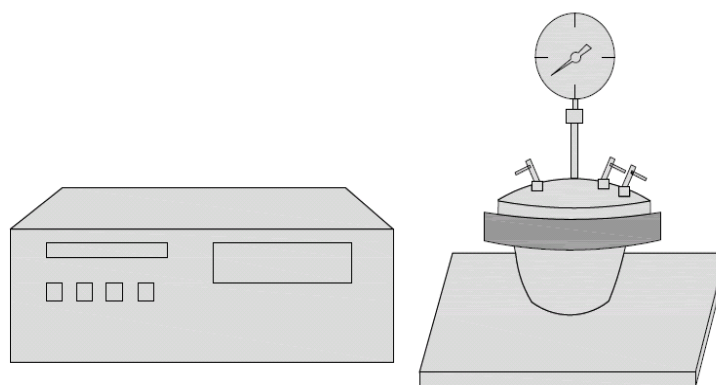


Figura 18. Reator Parr.

3.4. REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO

A montagem do reator de vidro sob argônio foi realizada anterior a cada polimerização. Algumas peças como corpo, tampa, poço e haste foram colocadas previamente na estufa a 100°C, com intuito de eliminar a umidade. Após a montagem, os componentes foram adicionados na seguinte seqüência: 300 mL de tolueno, cocatalisador (MAO, razão Al/Zr = 1000), crisot._{pura} ou crisot._{3 mol/L}/MAO (Método B), fluxo de etileno (após purga) e finalizados com a inserção da quantidade medida de solução catalítica. No método A, onde o catalisador estava suportado na crisotila, a seqüência foi semelhante, porém a adição do suporte crisot._{term}/cat. deu-se em última instância.

As reações no reator Parr (Método C), ocorreram após o aquecimento a 110 °C sob vácuo para remoção da umidade. Em seguida, os materiais foram colocados no reator, na respectiva ordem: 30 mL de tolueno, MAO (razão Al/Zr de 1000; 500; 300; 200, para reações onde não houve variação do percentual de crisotila, mantendo-se em 1%) e MAO (razão Al/Zr = 300, para os casos onde houve variação do percentual de crisotila de 0,5, 1,0, 2,0, 3,0 %). Após, colocou-se o sistema catalítico crisot._{0,1 mol/L}/MAO/cat. em suspensão com tolueno e por fim o fluxo de etileno.

Os polímeros foram precipitados com etanol acidificado, agitados e filtrados em papel filtro.

3.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Para a caracterização das amostras foram utilizadas algumas técnicas como: Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), análise termogravimétrica (TGA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e MEV-EDS, Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Difração de Raios-X (DRX), adsorção de nitrogênio pelo método BET, Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS), Infravermelho com refletância difusa (DRIFTS), Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) e ensaio de tensão/deformação.

As análises de Calorimetria Diferencial de Varredura foram realizadas utilizando um equipamento da TA Instruments, modelo 2910, com aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ na faixa de temperatura de 40 a 160°C . Com este equipamento foi possível determinar as temperaturas de fusão (T_m), de cristalização (T_c) e percentual de cristalinidade (X_c).

O aparelho utilizado para a análise termogravimétrica foi um analisador Universal V2.6D (TA Instruments). As amostras (20 mg) foram aquecidas da temperatura ambiente até 600°C com uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera de N_2 . Por esta análise pôde-se obter a temperatura de degradação do polímero, conferindo-se a estabilidade térmica da amostra.

As análises de MEV foram realizadas em um microscópio JEOL, modelo JSM 5800, operando em 20 kV e EDS (Sistema de energia dispersiva) acoplado, modelo Normam SistemSix. As amostras foram preparadas por deposição do material em um *stub* de alumínio e posterior metalização com platina.

As microscopias eletrônicas de transmissão foram realizadas em um microscópio JEOL, modelo 1200 EX operando a 120 kV. As amostras de crisotila foram suspensas em acetona pura e dispersadas em ultra-som por 15 min. A seguir, a amostra foi depositada sobre o *gride* de cobre. Os nanocompósitos foram preparados com decalina sob aquecimento até a dissolução do polímero. Após, as soluções foram dispersadas em ultra-som e gotejadas sobre o *gride*.

As análises de difração de raios-x foram realizadas em um difratômetro de raios-x de marca Rigaku, modelo DMAX 2200, operando a 40 kV, 17,5 mA, 200 V, equipado com tubo de cobre ($d\ 1,54178\ \text{Å}$) e monocromador secundário.

As fibras de crisotila foram analisadas por reflectância difusa (DRIFT) usando um espectrofotômetro Shimadzu, modelo 8300 e um acessório de DRIFTS para sólidos. Os espectros foram obtidos em unidades single-beam e convertidos em unidades de reflectância (Kubelka-Munk) por 32 varreduras e 4 cm^{-1} de resolução.

As áreas superficiais específicas das crisotilas tratada e pura foram medidas pela adsorção de nitrogênio através do método BET. O equipamento utilizado foi um Gemini 2375 (Micromeritics). As amostras (0,2-0,3 g) foram tratadas a vácuo, a 198°C .

As análises dinâmico-mecânicas (DMA) foram realizadas em um instrumento de análise dinâmico-mecânica (DMA), modelo DMA Q800, TA Instruments, com variação de temperatura de -140°C a 120°C e frequência de 0,01 Hz. Por esta análise foi possível determinar quantitativamente as propriedades mecânicas das amostras sob uma força estática e outra dinâmica em função da temperatura e da frequência. Os filmes analisados possuíam as seguintes dimensões: 20 mm de comprimento, 6 a 7 mm de largura e espessura na faixa de 0,2-0,3 mm.

Os ensaios de tensão/deformação foram realizados no mesmo aparelho de DMA, a temperatura ambiente. Foram testadas 3 amostras de cada polímero em forma de filmes com dimensões: 20 mm de comprimento, 6 a 7 mm de largura e espessura na faixa de 0,2-0,3 mm. A força utilizada nos teste foi de 1,0 N e a frequência de 0,01 Hz.

Os filmes para o teste de tensão/deformação e DMA, foram obtidos através da prensagem dos polímeros em um prensa hidráulica Carver, série Monarch, modelo 3710-ASTM. A temperatura utilizada foi de 150°C , acima da temperatura de fusão e resfriados a temperatura ambiente ($18 \pm 1^\circ\text{C}$).

O teor de Zr suportado sobre a superfície da crisotila tratada foi determinado por RBS pela incidência de um feixe de partículas α (He^+) com 2,0 MeV de energia. As pastilhas foram preparadas pela compressão (12MPa) das amostras, em pó, dos sistemas catalíticos a em uma prensa (Graseby Specac).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentadas as caracterizações da crisotila pura e modificadas pelos tratamentos ácido e térmico. Após, serão discutidos os resultados dos nanocompósitos sintetizados com a crisotila pura e tratada conforme os métodos A, B e C.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DA CRISOTILA

4.1.1. Microscopia eletrônica de varredura

Esta técnica permitiu a obtenção de imagens morfológicas da crisotila pura e após os tratamentos ácido e térmico. Conforme as micrografias apresentadas na Figura 19, verificou-se que as crisotilas tratadas mantiveram a morfologia quando comparadas com a original.

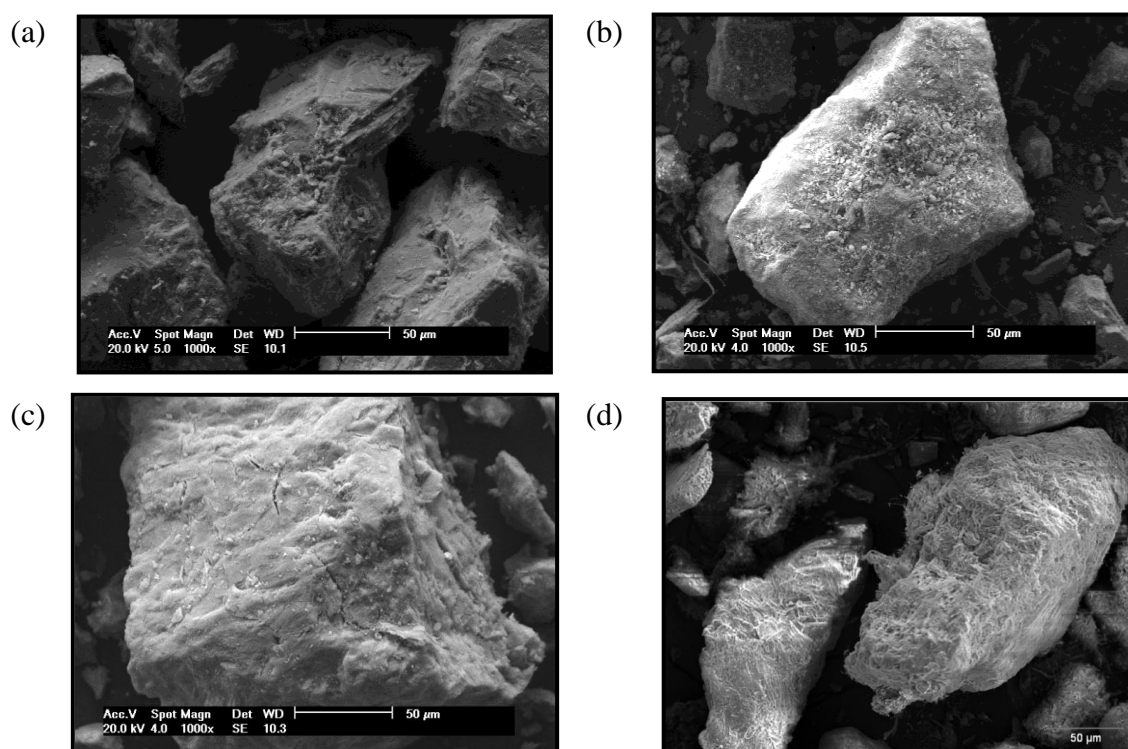


Figura 19. Micrografias de varredura de (a) crisotila pura, (b) crisotila tratada termicamente, (c) crisotila tratada com HCl 3 mol/L e (d) crisotila tratada com HCl 0,1 mol/L.

As composições químicas da crisotila pura e após os tratamentos realizados sobre ela foram determinadas pela técnica de EDS. Conforme o EDS da imagem de MEV da crisotila pura, mostrado na Figura 20a, pode-se observar os picos de Mg e Si respectivos a sua estrutura. As composições destes elementos na crisotila original apresentam praticamente a mesma proporção, como mostrado na Tabela IV.

Depois da ativação da crisotila a 800 °C, a razão Mg/Si encontrada (Fig. 20b) permaneceu bastante semelhante a da crisotila pura, mostrando que a composição não se alterou pelo tratamento térmico. Após a lixiviação ácida das fibras com ácido clorídrico 3 mol/L, ocorreu uma drástica diminuição no pico do magnésio. Isto mostra que a camada de $Mg(OH)_2$ foi eliminada quase por completo, apresentando uma razão Mg/Si de 0,0017, conforme a Tabela IV. Porém, quando tratada com HCl 0,1 mol/L, houve uma redução de 20% no pico de magnésio em relação ao original. Esta redução se deve a uma pequena eliminação da camada de brucita ocorrida pela baixa concentração ácida.

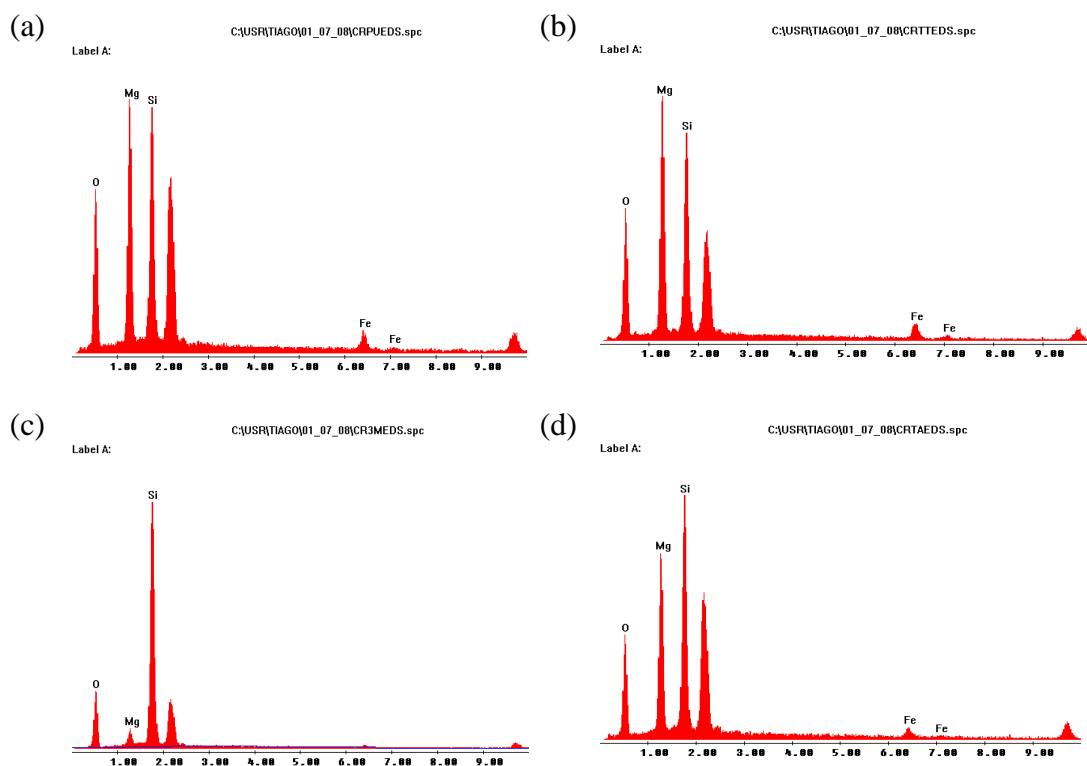


Figura 20. EDS das amostras de (a) crisotila pura, (b) crisotila modificada pelo tratamento térmico, (c) modificada pelo tratamento com HCl 3 mol/L e (d) modificada pelo tratamento com HCl 0,1 mol/L.

Tabela IV. Razão Mg/Si referente aos EDS da crisotila pura e tratada.

	<i>Crisotila Pura</i>	<i>Crisotila tratamento térmico</i>	<i>Crisotila tratamento HCl 3 mol/L</i>	<i>Crisotila tratamento HCl 0,1 mol/L</i>
Razão Mg/Si	1,07	1,16	0,0017	0,80

4.2.2. Microscopia eletrônica de transmissão

As microscopias de transmissão foram realizadas com o objetivo de observar em escala nanométrica as crisotilas após os variados tratamentos. Quando comparada com o MEV, essa técnica apresenta um maior aumento para análise da morfologia das partículas.

Ao se observar a imagem de MET da crisotila pura na Fig. 21a, é possível notar os longos nanotubos das fibras de crisotila. Após a modificação das fibras naturais por tratamento térmico (Fig. 21b), verificou-se um material disforme e aglomerado, com perda da forma de nanotubos. Isto é explicado pela degradação da crisotila a 800°C, transformando-se em forsterita pela eliminação dos grupos hidroxilas internos e externos, e conseqüente compactação ^[66]. A micrografia da crisotila tratada com HCl 3 mol/L (Fig. 21c) mostra que as fibras do material apresentaram-se fragmentadas em diversos tamanhos e formas. Esta perda de formato de nanotubo é gerada pela eliminação da camada de brucita, que auxilia na estrutura em formato serpentina. Entretanto, ao se adicionar ácido clorídrico 0,1 mol/L, observou-se que após o ataque ácido a morfologia manteve-se (Fig. 21d).

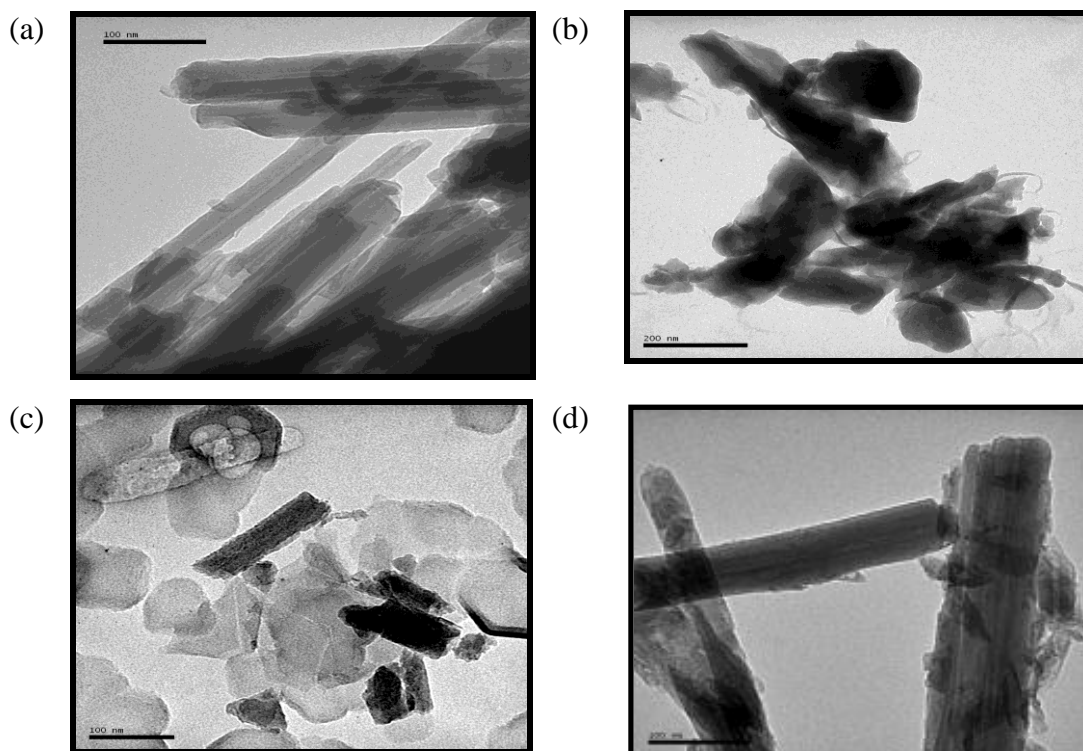


Figura 21. MET das amostras de (a) crisotila pura, (b) crisotila modificada pelo tratamento térmico, (c) modificada pelo tratamento com HCl 3 mol/L e (d) modificada pelo tratamento com HCl 0,1 mol/L.

As micrografias de MET da Figura 21 foram utilizadas para calcular o comprimento e diâmetro médio dos nanotubos de crisotila, como também o diâmetro médio das partículas disformes. Conforme a Tabela V, pode-se verificar o tamanho das partículas após o tratamento térmico a 800°C. Estes foram inferiores ao comprimento do nanotubo de crisotila pura, devido à compactação de sua estrutura.

Em relação ao tratamento ácido 0,1 mol/L de HCl, seguido de um tratamento térmico a 200 °C, houve um aumento no diâmetro dos nanotubos. Este aumento foi ainda maior após o uso de ácido mais concentrado (HCl 3 mol/L) e temperatura mais elevada (400 °C). Como já mencionado ^[68], o tratamento com ácido tem o efeito de reduzir o tamanho das fibrilas de sílica como também de afiná-las. Por isso, é possível que o responsável pelo aumento do diâmetro seja o tratamento térmico utilizado após os tratamentos ácidos. Quando somente o tratamento térmico foi usado, houve um aumento no diâmetro das partículas que poderia ser atribuído à sua aglomeração. Geralmente, as partículas que apresentam melhores condições para o uso como nanocarga são aquelas que possuem maior razão de aspecto, sendo assim, a

crisotila após tratamento com HCl 0,1 mol/L seria a mais adequada em relação às crisotilas tratadas.

Tabela V. Comprimento e diâmetro médio dos nanotubos e partículas amorfas de crisotila.

	<i>Crisotila pura</i>	<i>Crisotila a 800°C</i>	<i>Crisotila HCl 3 mol/L</i>	<i>Crisotila HCl 0,1 mol/L</i>
Comprimento Médio (μm)	1,58	0,63	0,36	0,95
Diâmetro Médio do Nanotubo (nm)	42,03	-	91,88	64,51
Diâmetro Médio das Partículas disformes (nm)	-	135,07	74,08	-
Razão de aspecto	37,6	4,6	4,33	14,7

Os resultados da adsorção de nitrogênio pelo método BET são encontrados na Tabela VI. Como visto na literatura, a área superficial da crisotila aumenta consideravelmente após tratamento ácido devido a eliminação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, como também levemente após tratamento térmico pela remoção dos grupos OH até 700 °C, na qual a partir deste valor volta a declinar [66]. Além disso, geralmente, o volume de poro é maior na crisotila tratada do que na original. Diante dos dados apresentados na Tabela VI, verifica-se um leve aumento da área superficial e volume de poro nas crisotilas tratadas com HCl 0,1 mol/L e pelo método térmico, porém a crisotila lixiviada com HCl 3 mol/L demonstrou um aumento significativo em relação a crisotila original e aos demais métodos.

Tabela VI. Dados referentes à adsorção de nitrogênio pelo método BET.

	<i>Crisotila pura</i>	<i>Crisotila HCl 0,1 mol/L</i>	<i>Crisotila HCl 3 mol/L</i>	<i>Crisotila a 800°C</i>
Área Superficial (m^2/g)	5	8	273	6
Volume de poro (cm^3/g)	0,010	0,014	0,12	0,023

4.2.3. Difração de Raios-X

A difração de raios-x é uma técnica que permite a análise da estrutura cristalina da amostra e a respectiva distância entre planos. Conforme o difratograma (a) da Figura 22 pode-se notar a estrutura cristalina da crisotila pura, nas quais os principais picos são vistos em 12,1, 24,4 e 60,2° [64]. Em (b) verifica-se um aumento na quantidade de picos, principalmente a ângulos maiores. Isto aponta para uma diminuição entre os planos cristalinos produzindo uma estrutura mais comprimida. Este padrão de difração é o da forsterita representada pela fórmula Mg_2SiO_4 [66]. De acordo com a Fig. 22(c), observa-se um halo em 22° que confere a amorfização da crisotila devido à perda de sua estrutura cristalina [70]. Porém, em (d), a crisotila não alterou sua estrutura após tratada com HCl 0,1 mol/L, os picos obtidos são os mesmos da crisotila original. As análises de DRX exibem total concordância com as imagens de MET.

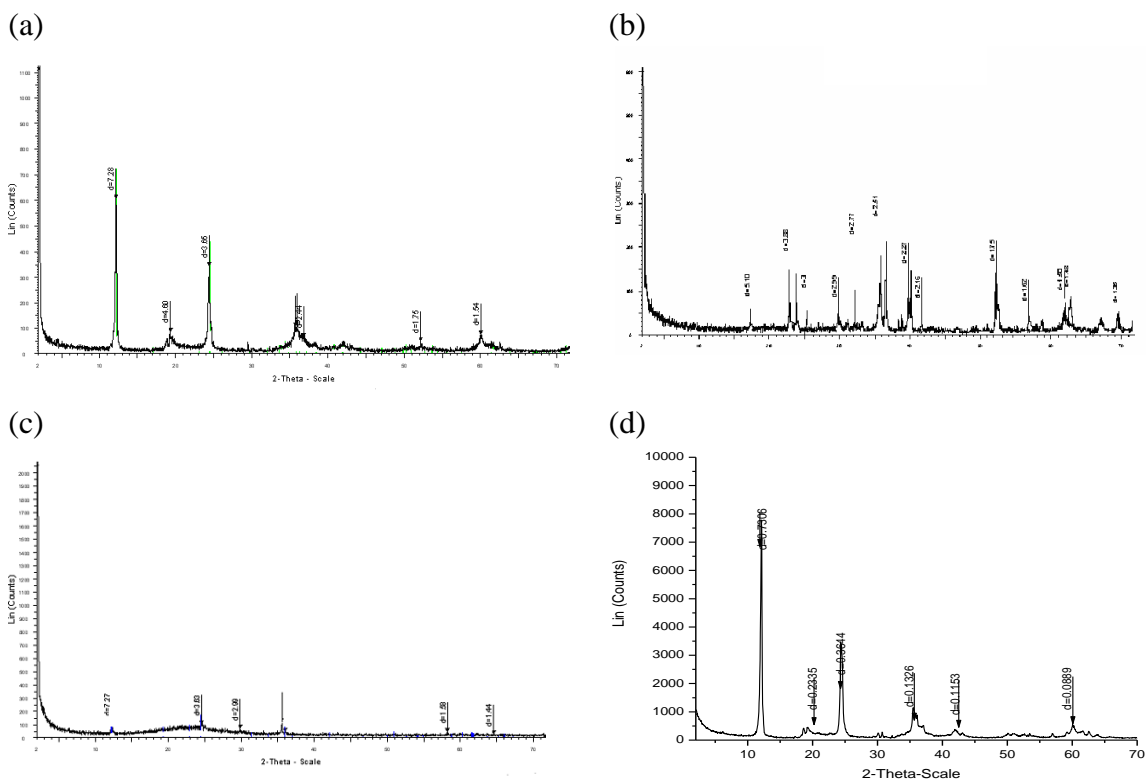


Figura 22. DRX das amostras de (a) Crisotila Pura, (b) Crisotila modificada pelo tratamento térmico, (c) Crisotila tratada com HCl 3 mol/L e (d) Crisotila tratada com HCl 0,1 mol/L .

4.2.4. Espectroscopia de Infravermelho com Reflectância Difusa

A Espectroscopia de Infravermelho com Reflectância Difusa (DRIFT) é uma técnica utilizada para verificar grupos funcionais de amostras pulverizadas. Neste trabalho ela foi empregada com o intuito de compreender melhor a superfície da crisotila e suas modificações após os tratamentos.

O espectro visto na Figura 23 (a) corresponde ao modo de vibração de bandas referentes à estrutura da crisotila pura. As bandas localizadas em 3685 e 3641 cm^{-1} são atribuídas, respectivamente, ao estiramento externo e interno de grupos OH. Estes grupos estão associados às ligações do tipo Mg-OH da camada de brucita da crisotila original ^[69]. Em 1630 cm^{-1} surge um pequeno pico relativo à adsorção física de moléculas de água. Os picos encontrados em 1165 cm^{-1} , 1075 cm^{-1} , 731 cm^{-1} e 556 cm^{-1} são atribuídos às vibrações Si-O-Si, sendo bastante similar ao espectro de tridimita ^[60].

O segundo espectro observado, Figura 23 (b), refere-se à crisotila lixiviada com HCl 0,1 mol/L. Os picos visualizados neste espectro aparecem nas mesmas regiões que os da crisotila pura, porém o de OH livre apresenta-se mais intenso. Talvez isso se deva ao fato do lixiviamento ácido realizado sobre a crisotila eliminar alguns metais e impurezas antes ligados à crisotila original, fazendo que haja mais OH livres após o tratamento.

O espectro observado em (c), relativo à crisotila tratada termicamente, mostra o desaparecimento dos picos de OH externo e interno da crisotila na região de 3600 cm^{-1} . Esta redução drástica confere a formação da forsterita pelo aquecimento a 800 °C. As bandas de Si-O deste espectro apresentaram certo alargamento devido ao tratamento realizado neste método ^[60].

O último espectro da Figura 23 mostra a permanência do pico em 3685 cm^{-1} referentes ao estiramento de OH externos e logo após em 3440 cm^{-1} uma banda larga atribuída a adsorção física de moléculas de água. O ataque do ácido sobre a crisotila solubiliza a camada de brucita e modifica a banda de Si-O em Si-OH, transformando a estrutura em uma sílica hidratada ^[77]. Em 1280 cm^{-1} nota-se uma banda de sílica e por volta de 800 cm^{-1} uma deformação de Si-OH ^[60].

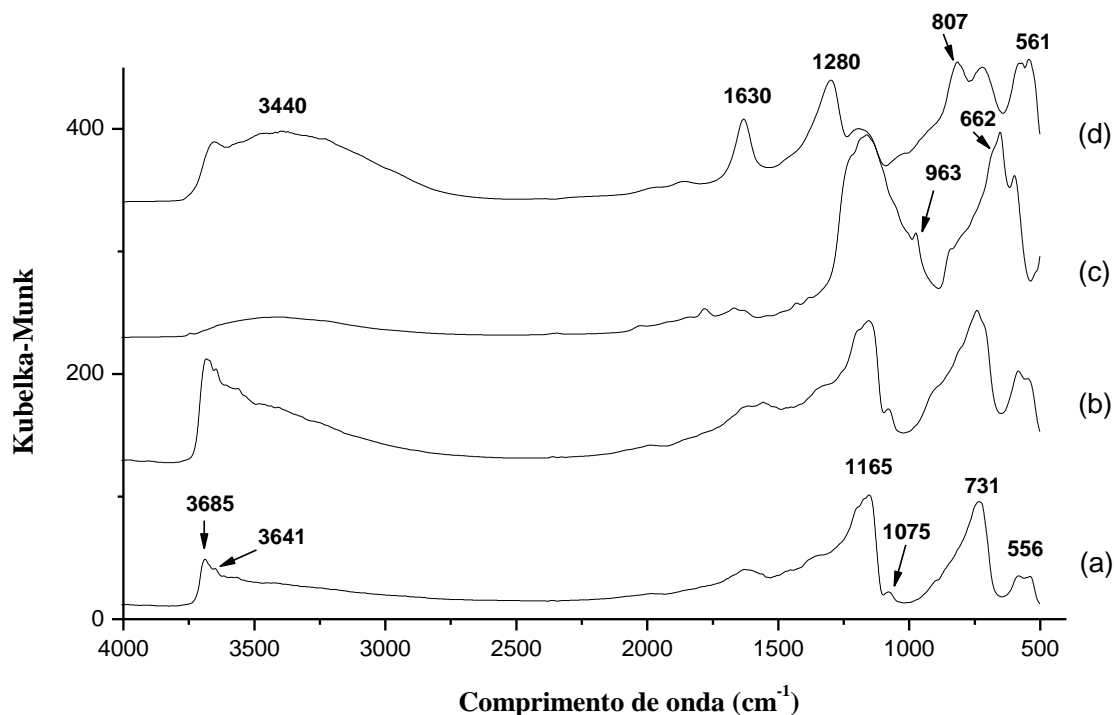


Figura 23. Espectros de DRIFTS das amostras de (a) crisotila pura, (b) modificada com ácido HCl 0,1 mol/L, (c) modificada por tratamento térmico e (d) modificada por ácido HCl 3 mol/L.

Quando a crisotila foi exposta aos tratamentos, esperou-se que houvesse a eliminação de grupos OH vicinais, porém era desejável a presença de grupos OH livres (sem ligação de hidrogênio). Estes OH livres, como mencionado na revisão bibliográfica, são necessários para que haja a fixação do catalisador metalocênico, como também do cocatalisador (MAO), para formar sítios ativos na polimerização de etileno. A presença de água adsorvida ou de grupos OH vicinais podem formar junto com o catalisador sítios inativos para a polimerização. A razão entre as bandas próximas a 3600 cm^{-1} representam as deformações axiais dos OH livres e a banda larga centrada em 3400 cm^{-1} são bandas de OH associado. Assim, foram calculadas as razões entre as áreas das bandas representando os OH livres com respeito aos OH associados. Os resultados encontrados são mostrados na Tabela VII. Por esta tabela, pode-se notar que o tratamento térmico eliminou praticamente todos os grupos OH da crisotila convertendo a estrutura em forsterita, conforme mostrada na DRX, porém alguns grupos OH podem ser visualizados no DRIFTS, principalmente OH associados, de acordo com a Tabela VII. O tratamento com HCl 3 mol/L ao dissolver a camada de brucita liberou os OH ligados ao silício e diminuiu a proporção de OH livres presentes na superfície da sílica, mesmo após o

tratamento térmico de 400 °C. Porém, o tratamento com HCl 0,1 mol/L (método C), foi o único dentre os métodos, que apresentou um aumento de OH livres com respeito à crisotila pura.

Tabela VII. Razão entre as áreas referentes aos picos 3600 e 3440 cm^{-1} .

	Pura	Térmica	3 mol/L	0,1 mol/L
A_{3685}/A_{3440}	0,33	0,04	0,19	0,37

Após os resultados das caracterizações das crisotilas pura e tratada, foi possível obter suas estruturas moleculares conforme mostrado na Figura 24. Assim, observou-se que a crisotila tratada com 0,1 mol/L de HCl modificou-se muito pouco devido a baixa concentração ácida e temperatura a que foi exposta. Porém, ao ser lixiviada com ácido mais concentrado modificou-se quase por completo, tornando-se uma sílica amorfa. E as fibras tratadas pelo aquecimento a 800 °C apresentaram uma estrutura compacta pela eliminação dos grupos OH da superfície, gerando a forsterita (Mg_2SiO_4).

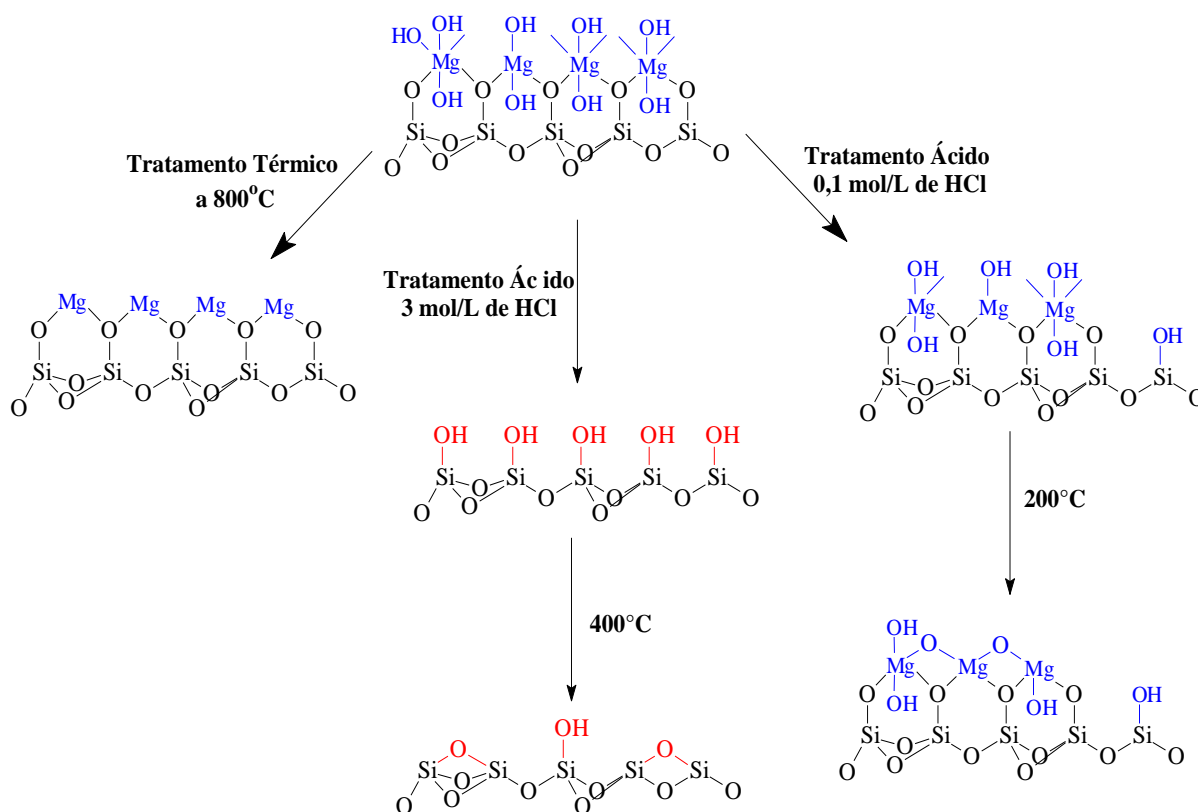


Figura 24. Esquema da ativação da crisotila por tratamentos ácido e térmico.

4.2. REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

Os resultados obtidos a partir das polimerizações com as crisotilas são apresentados nas tabelas a seguir. A maioria das polimerizações foi realizada em triplicata e os resultados que apresentaram maior massa polimérica foram considerados. Previamente ao início das sínteses, foi calculado o percentual teórico de crisotila a ser inserido no reator ou no suporte. Este valor calculado foi baseado na quantidade de crisotila a ser pesada de 0,5 a 5%, referente à massa obtida de polietileno (5,6 g) na polimerização sem crisotila. Após a obtenção do nanocompósito, este valor foi recalculado para se estabelecer o teor real de crisotila no polímero. Este foi nomeado nas tabelas como percentual calculado de crisotila. Para este cálculo utilizou-se o valor real de crisotila pesada e de nanocompósito obtido.

Polímero obtido com crisotila pura

Este nanocompósito foi produzido através do uso da crisotila original. Neste procedimento esperou-se a desativação total do catalisador devido à existência de grupos OH vicinais na superfície da crisotila não tratada. Porém, como visto na Tabela VIII, foi possível obter polímero a 1% de crisotila, porém acima deste percentual as reações mostraram-se ineficazes. Sendo assim, pode-se notar que apesar de ter sido possível obter reação com boa atividade, o aumento do percentual de crisotila no reator desativou o catalisador. Com isso acredita-se que o uso do catalisador diretamente sobre a crisotila sem tratamento com MAO seria ineficaz em percentuais acima de 1.

Tabela VIII. Nanocompósito com crisotila não tratada.

% teórico de crisotila	% calculado de crisotila	Massa de polímero (g)	Atividade (kg/mol.h.bar)
0,0	-	5,60 ± 2,7	3500
1,0	1,1	5,15 ± 1,5	3220

4.2.1. Método A

Os resultados das polimerizações realizadas com o catalisador suportado na crisotila (método A) são mostrados na Tabela IX. Pode-se notar que a obtenção dos nanocompósitos foi possível, e que não existiu uma tendência de acréscimo/decrécimo da atividade em

relação ao aumento do percentual de crisotila utilizado. Os valores de massa polimérica obtidos nos nanocompósitos foram inferiores ao do polímero puro, isso se deve ao fato de que neste método ocorreu o suporte do catalisador na superfície da crisotila e conseqüente lavagem do sólido em friltro de vidro sinterizado. Devido à lavagem, parte do catalisador acabou sendo eliminado com o solvente, pois nem todo catalisador se fixou no suporte e nem todo sítio catalítico foi ativo devido à imobilização. Assim, pela análise de RBS verificou-se que metade do teor de catalisador se fixou no suporte, sendo assim o valor da atividade catalítica da polimerização dobrou.

Tabela IX. Tratamento Térmico.

% teórico de crisotila	% calculado de crisotila	Massa de polímero (g)	Atividade (kg/mol.h.bar)
0,0	-	5,60 ± 2,7	3500
0,5	0,6	4,91 ± 1,6	3069
1,0	1,7	3,48 ± 0,1	4350
2,0	2,4	4,94 ± 1,0	6176
3,0	4,9	3,70 ± 1,2	4624
5,0	6,7	4,45 ± 2,2	5562

4.2.2. Método B

As reações de polimerização de obtenção dos nanocompósitos sintetizados conforme o método B, através do tratamento da crisotila com ácido clorídrico 3 mol/L, apresentaram atividades e massas de polímero superiores as de obtenção do polietileno puro, como mostrado na Tabela X. Isto é justificado pelo fato de toda quantidade medida de solução catalítica ser inserida no reator, sendo cada molécula do catalisador um sítio ativo. Ao contrário do método anterior no qual pode ter havido perda de catalisador no processo de lavagem do suporte. Os resultados também mostram que o uso da nanocarga tratada por este método não interferiu na atividade catalítica.

Tabela X. Tratamento Ácido 3 mol/L de HCl.

% teórico de crisotila	% calculado de crisotila	Massa de polímero (g)	Atividade (kg/mol.h.bar)
0,0	-	5,60 ± 2,7	3500
0,5	0,4	7,58 ± 0,5	4737
1,0	0,6	10,07 ± 1,4	6293
2,0	1,9	6,29 ± 1,8	3931
5,0	3,6	8,33 ± 0,2	5206

4.2.3. Método C

Em relação ao tratamento com 0,1 mol/L de HCl, foi variado a razão de Al/Zr no reator com o objetivo de minimizar a quantidade de MAO utilizado. Isto se justifica, por este reagente ser bastante volumoso, podendo bloquear o acesso do monômero ao sítio, como também por ser custoso. Após a obtenção dos nanocompósitos, observou-se que mesmo a razões Al/Zr menores que 1000, não houve um decréscimo na atividade como esperado, como visto na Tabela XI e Figura 25. Geralmente quando se utiliza catalisadores metalocênicos, é necessário o uso de razões igual ou superiores a 1000 para que haja a ativação deste. Neste estudo, a possibilidade de uso de razões inferiores se deu devido à presença de MAO no suporte catalítico.

Tabela XI. Tratamento Ácido 0,1 mol/L de HCl variando o teor de MAO no reator.

% teórico de crisotila	% calculado de crisotila	Massa de polímero (g)	Atividade (kg/mol.h.bar)	Razão Al/Zr
0,0	-	5,60	3500	1000
1,0	1,7	3,44	4302	1000
1,0	1,9	3,92	4906	500
1,0	1,6	4,79	5984	300
1,0	2,3	2,21	2760	200

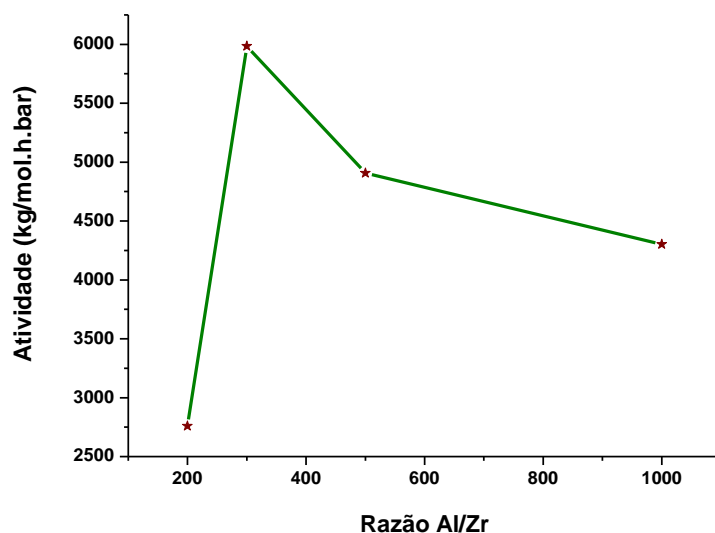


Figura 25. Variação da razão Al/Zr no reator.

Além da variação da razão Al/Zr, foi modificado o percentual de crisotila nos nanocompósitos, similar aos demais métodos. Porém, como o melhor resultado em relação à variação de cocatalisador/catalisador neste método foi de 300, este valor manteve-se para todas as reações do Método C onde houve mudança no percentual de crisotila. Conforme a Tabela XII pode-se perceber que houve um aumento na atividade catalítica até o valor teórico de 2,0%, a partir disto houve uma diminuição na atividade. O declínio da atividade acima de 2,0% pode ser justificado pela alta quantidade de MAO utilizada no momento de produção do suporte. A quantidade de MAO agitada com crisotila e catalisador foi de 100% em massa. Esse valor tornou-se excessivo a partir de 3,0 %, com a possibilidade de bloqueio do centro ativo pelo MAO. Como observado na Figura 25, existe uma quantidade ideal de MAO a ser utilizada, acima de um dado valor o catalisador se desativa.

Tabela XII. Tratamento Ácido 0,1N HCl.

% teórico de crisotila	% calculado de crisotila	Massa de polímero (g)	Atividade (kg/mol.h.bar)
0,5	3,6	1,09 ± 1,2	1362
1,0	1,6	4,79 ± 1,1	5984
2,0	2,6	5,60 ± 0,8	7000
3,0	6,6	2,79 ± 0,7	3500

4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

4.3.1. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Os resultados das análises de DSC referentes às temperaturas de fusão (T_m), o grau de cristalinidade (X_c) e a temperatura de cristalização (T_c), são apresentados nas Tabelas a seguir.

O grau de cristalinidade dos polímeros foi determinado por DSC empregando-se a equação abaixo:

$$X_c = (\Delta H_f^a / \Delta H_f^\circ) \times 100$$

Onde:

X_c : Grau de Cristalinidade

ΔH_f^a : Calor de fusão da amostra

ΔH_f° : Calor de fusão de um polietileno hipoteticamente 100% cristalino (269,61 J/g)

Nanocompósito com crisotila pura

Como não foi possível obter nanocompósitos com uso de crisotila pura a percentuais acima de 1, os resultados para 1,1% de crisotila pura são mostrados na Tabela XIII. A T_m apresentou-se dentro dos valores respectivos a um polietileno de alta densidade. Os valores de X_c e T_c dos nanocompósitos deste método foram acima dos encontrados no polímero puro.

Tabela XIII. Resultados de DSC obtidos pelos nanocompósitos com crisotila pura.

% Calculado de crisotila	T_m (°C)	X_c (%)	T_c (°C)
0,0	132,7	55	116,9
1,1	132,2	77	120,3

Método A

Os dados de DSC da Tabela XIV, referentes aos polímeros obtidos pelo suporte do catalisador na superfície da crisotila tratada termicamente apresentou temperaturas de fusão bem próximas ao do polietileno puro. Porém, as cristalinidades de todos os nanocompósitos deste método apresentaram-se levemente inferiores.

Tabela XIV. Resultados de DSC obtidos pelos nanocompósitos do Método A*.

% Calculado de crisotila	Tm (°C)	Xc (%)
0,0	132,7	55
0,6	133,7	46
1,7	133,3	40
2,4	132,9	44
4,9	133,4	45
6,7	133,7	43

* Polimerizações com Razão Al/Zr = 1000.

Método B

A partir das curvas de DSC dos nanocompósitos obtidos por este método, observou-se que os valores de temperatura de fusão e de cristalinidade foram bem próximos ao do polímero puro, como mostra a Tabela XV. A sílica amorfa formada por este método parece não ter interferido na cristalização do PE.

Tabela XV. Resultados de DSC obtidos pelos nanocompósitos do Método B^{1*}.

% Calculado de crisotila	Tm (°C)	Xc (%)	Tc (°C)
0,0	132,7	55	116,9
0,4	132,6	47	114,9
0,6	131,8	52	115,0
1,9	133,0	59	115,1
3,6	132,5	54	115,4

^{1*}Polimerizações com Razão Al/Zr = 1000.

Método C

As polimerizações do método C referentes à variação da razão cocatalisador/catalisador posto no reator, mostram valores de Tm dos nanocompósitos semelhante ao PE, havendo um leve aumento de 3°C em razões de 500 e 200. As cristalinidades dos polímeros obtidos com crisotila foram superiores ao puro, com exceção em razão 200. Em relação às Tc, vistos na Tabela XVI, observaram-se valores superiores, de 2° acima, nas temperaturas dos nanocompósitos quando comparados com o PE.

Tabela XVI. Resultados de DSC obtidos pelos nanocompósitos do Método C^{2*}.

% Calculado de crisotila	Tm (°C)	Xc (%)	Tc (°C)	Razão Al/Zr
0,0	132,7	55	116,9	1000
1,7	133,5	57	118,3	1000
1,9	135,6	59	119,3	500
1,6	132,9	69	118,5	300
2,3	135,5	45	118,5	200

^{2*} Nestas polimerizações houve variação da razão Al/Zr no reator.

No caso onde foi variado o percentual de crisotila como suporte, as Tm apresentaram-se superiores ao do polímero puro, porém a cristalinidade mostrou-se inferior. A temperatura de cristalização verificada na Tabela XVII apresentou certo aumento na temperatura em percentuais de 3% e 6,6%.

Tabela XVII. Resultados de DSC obtidos pelos nanocompósitos do Método C.

% Calculado de crisotila	Tm (°C)	Xc (%)	Tc (°C)
0,0	132,7	55	116,9
1,6	132,9	69	118,5
2,6	135,1	53	116,6
3,6	133,7	47	118,9
6,6	133,7	43	117,7

4.3.2. Microscopia eletrônica de varredura

Devido à crisotila apresentar uma forma fibrosa, buscou-se pela análise de MEV a possibilidade de formação de nanocompósitos fibrilares. Segundo a Figura 26, pode-se perceber que após a adição de crisotila, independente do método abordado, o nanocompósito apresentou-se com um aspecto bastante fibrilar comparado com o polietileno puro.

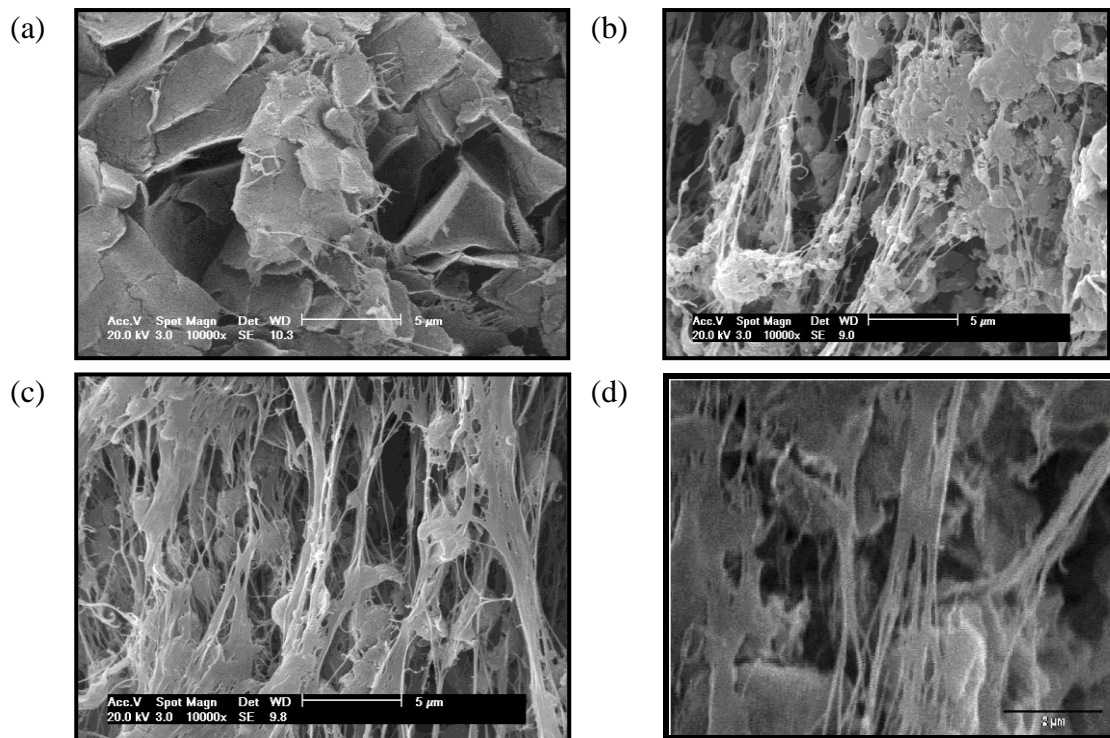


Figura 26. MEV das amostras de (a) polietileno puro, (b) polietileno com 6,7% de crisotila modificada pelo tratamento térmico, (c) polietileno com 3,6 % de crisotila modificada com HCl 3 mol/L e (d) polietileno com 4,8 % de crisotila modificada por HCl 0,1 mol/L.

4.3.3. Microscopia eletrônica de transmissão

As micrografias dos nanocompósitos são apresentadas nas Figuras 27, 28 e 29. As três imagens da Figura 27 correspondem a uma amostra de um nanocompósito produzido pela crisotila ativada conforme o Método C, com ácido clorídrico 0,1 mol/L (200 °C), porém sem suporte do catalisador. Sendo assim, por estas imagens é possível verificar a eficácia da polimerização *in situ* pela visível formação de polímero ao redor do nanotubo de crisotila.

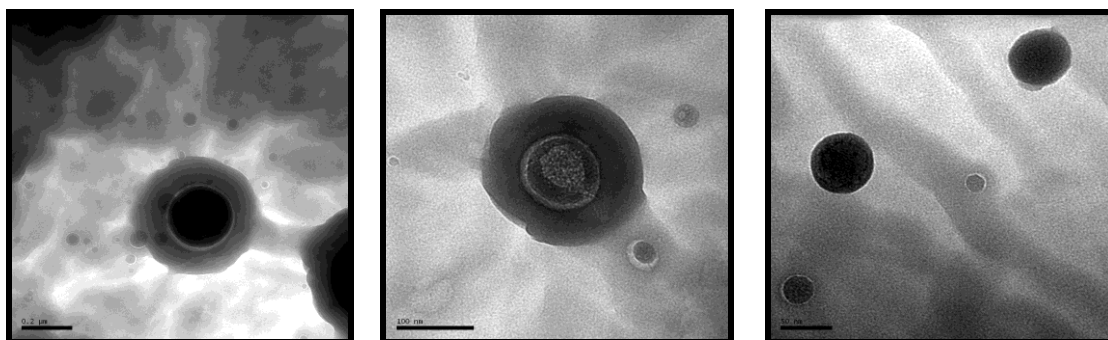


Figura 27. MET de nanocompósito gerado com 0,5 % de crisotila tratada com HCl 0,1 mol/L e tratada em seguida com MAO.

As imagens relacionadas aos nanocompósitos das Figuras 28 e 29 mostram a presença da nanocarga em todas as amostras, independente no método abordado, e sua dispersão no polímero. Além disso, pode-se notar a presença de aglomerados, principalmente em amostras referentes a métodos onde o catalisador utilizado não foi suportado no amianto, como (a) e (b) na Figura 28, (a) e (b) na Figura 29.

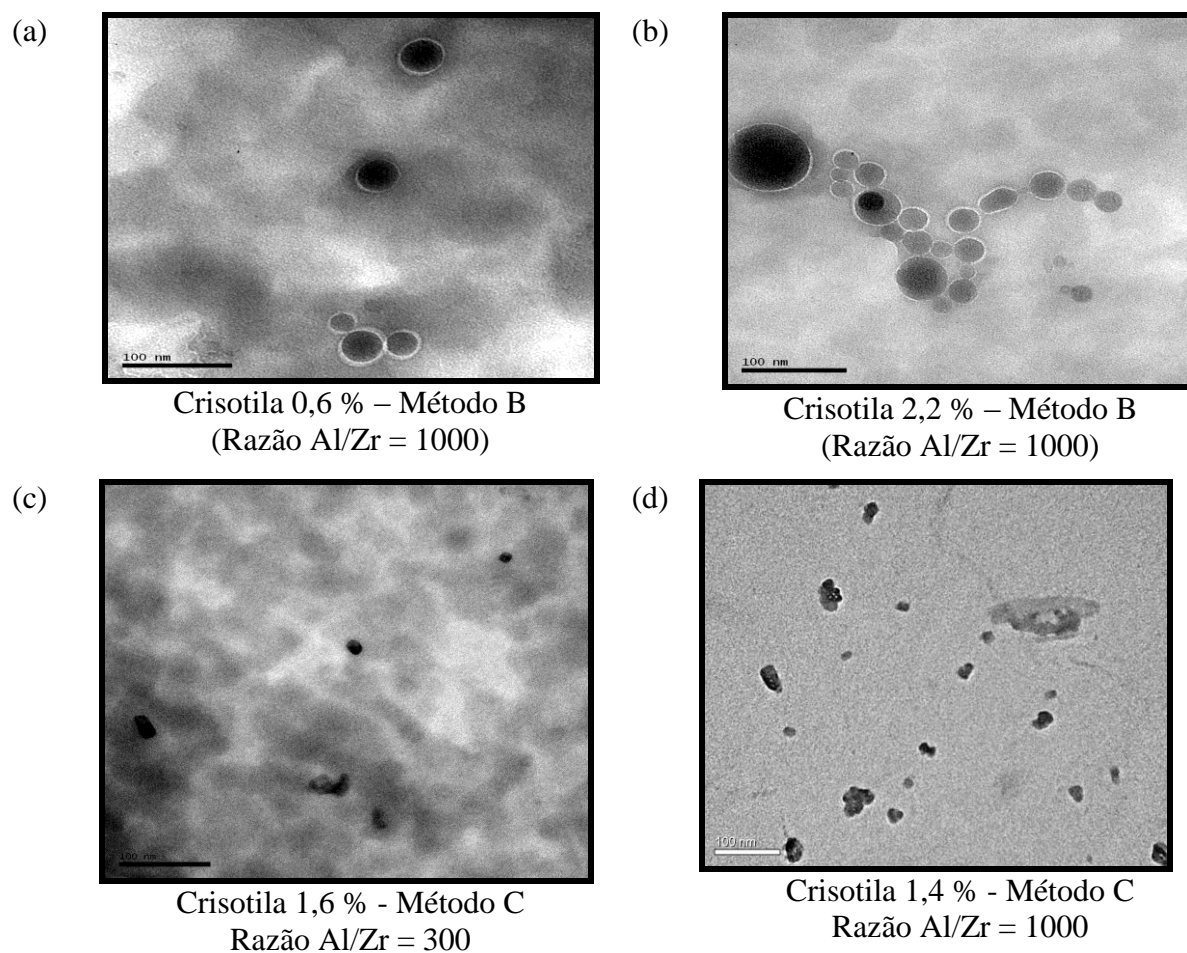


Figura 28. MET dos nanocompósitos com crisotila modificada conforme os métodos B e C.

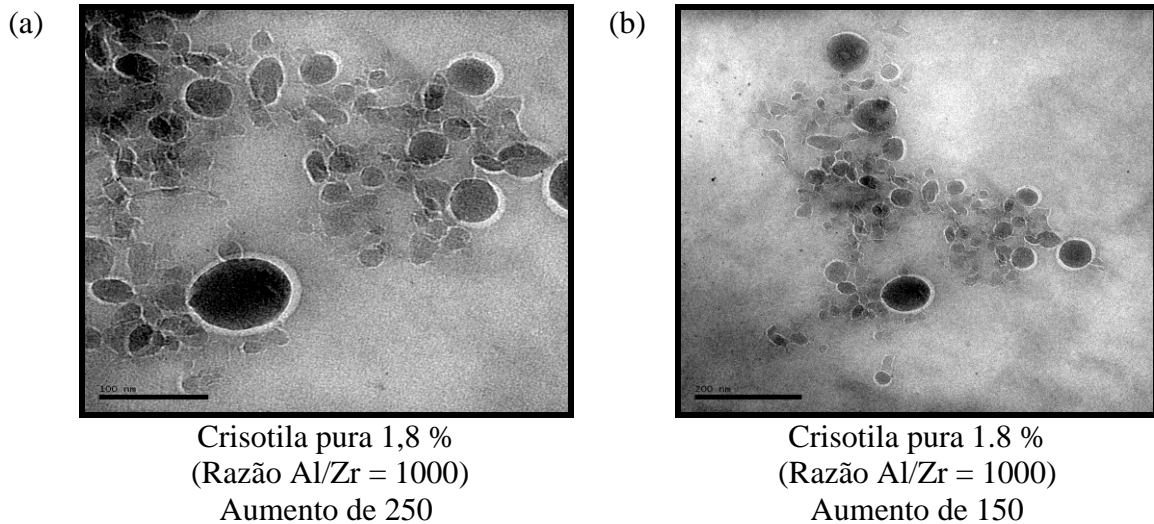


Figura 29. MET de amostras de polietileno com crisotila pura.

4.3.4. Difração de Raios-X

Os difratogramas dos nanocompósitos apresentados na Figura 30 se mostraram bastantes semelhantes ao do polietileno puro (a). O polietileno possui dois picos característicos em $21,44$ e $23,99^\circ$, correspondente aos planos (110) e (200) do cristal ortorrômbico do polietileno, respectivamente ^[12]. No caso do difratograma obtido neste trabalho os ângulos encontrados para os planos (110) e (200) foram de $21,51$ e $23,92^\circ$, nesta ordem. Os picos principais respectivos a crisotila pura em $12,1$ e $60,2^\circ$ ^[64], não são vistos nos nanocompósitos, nem os respectivos aos tratamentos da crisotila, como o de sílica amorfa em 22° . Isto significa que a crisotila utilizada, independente do método, apresentou-se bastante dispersa no polímero.

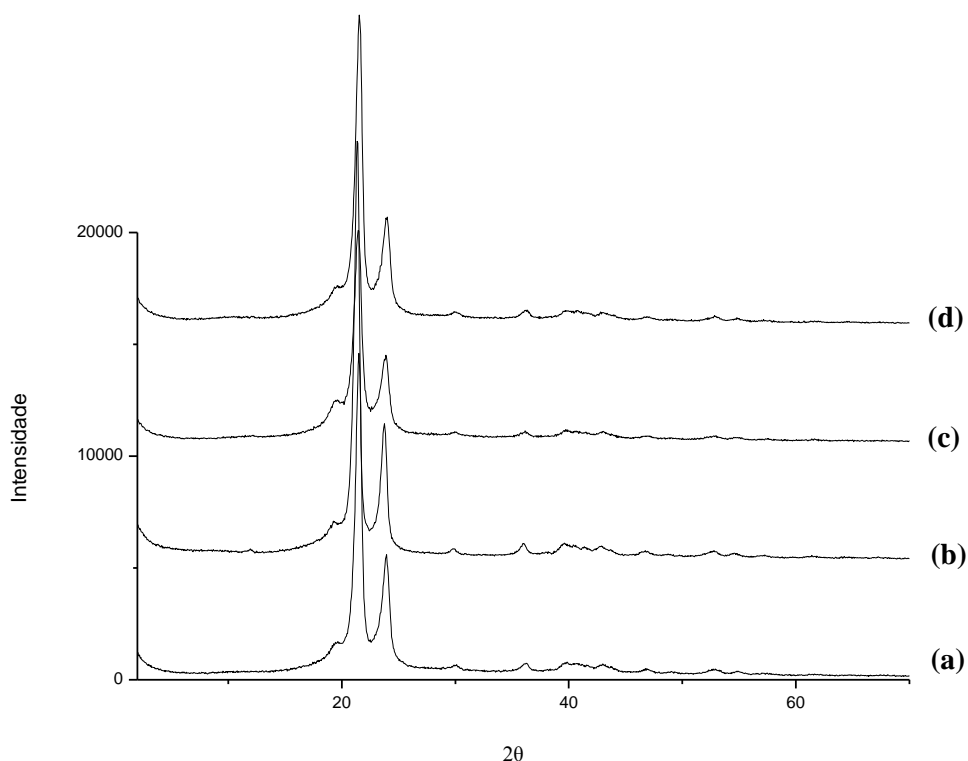


Figura 30. DRX do (a) polietileno puro, (b) nanocompósito com 1,8 % de crisotila original, (c) nanocompósito com crisotila modificada com 1,7 % de HCl 0,1 mol/L e (d) 2,3 % de HCl 3 mol/L.

4.3.5. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica, apresentada na Tabela XVIII, refere-se às amostras dos nanocompósitos obtidos pelos Métodos A, B e C. Os resultados do uso de 0,5 e 6,7% de crisotila nas polimerizações no Método A mostraram que as temperaturas de degradação nos nanocompósitos foram superiores ao do polietileno puro. As amostras referentes aos nanocompósitos do Método B (Figura 31) não mostraram uma tendência, havendo um aumento na temperatura de degradação com o aumento do percentual de crisotila até 2,3 % e um declínio até 3,6 %. No método C ocorreu um decréscimo da temperatura de degradação diante do aumento do percentual de crisotila, como observado na Figura 31. Porém, apesar do decréscimo, este método apresentou a maioria de suas temperaturas superiores aos demais métodos. Conforme mostrado na tabela a seguir, todos os nanocompósitos obtidos apresentaram temperatura de degradação acima da temperatura do polietileno puro, indicando uma maior estabilidade térmica do polímero após a adição de crisotila.

Tabela XVIII. Resultados de TGA dos Métodos A, B e C.

Amostra	Temperatura de degradação (°C)	Métodos
PE puro	461,05	-
PE 0,4% crist.	465,08	B
PE 0,5% crist.	469,12	A
PE 2,3% crist.	482,01	B
PE 2,6% crist.	483,52	C
PE 3,6% crist.	479,74	C
PE 3,6% crist.	473,16	B
PE 6,6% crist.	478,22	C
PE 6,7% crist.	481,71	A

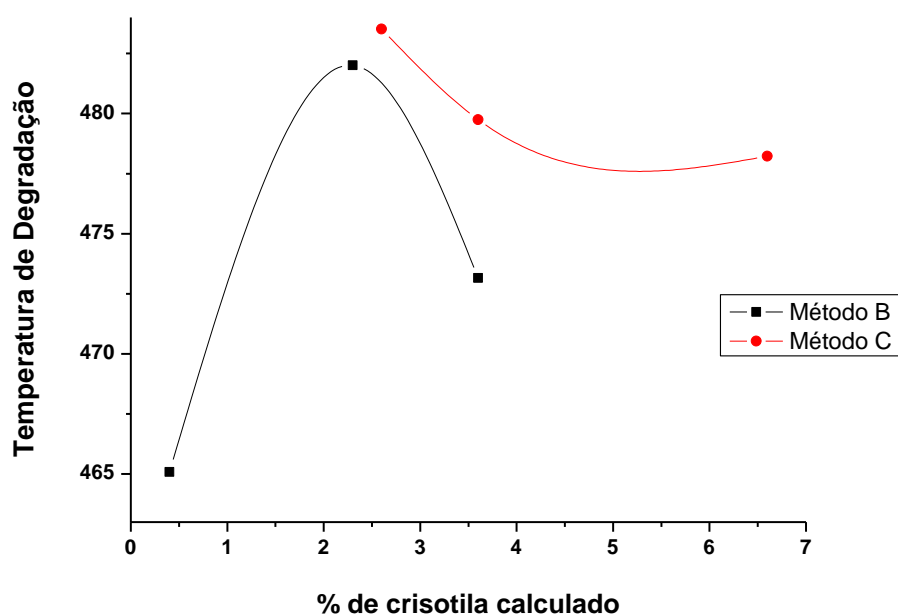


Figura 31. Gráfico referente ao percentual calculado de crisotila nos nanocompósitos.

Na Tabela XIX e na Figura 32, são mostrados os resultados relativos à temperatura de degradação de amostras de nanocompósitos obtidos a partir do Método C, nos casos onde houve a variação da razão Al/Zr no reator. Pelos dados pode-se concluir que ocorreu um pequeno aumento da temperatura de degradação com o aumento da razão Al/Zr até 500, havendo um grande declínio de 500 para 1000. Essa diminuição da estabilidade térmica está

relacionada à presença de um alto conteúdo residual de alumínio podendo catalisar a degradação do polímero [78].

Tabela XIX. Resultados da análise termogravimétrica do Método C.

Amostra	Temperatura de degradação (°C)
Al/Zr 1000	440,50
Al/Zr 500	492,60
Al/Zr 300	491,09
Al/Zr 200	482,76

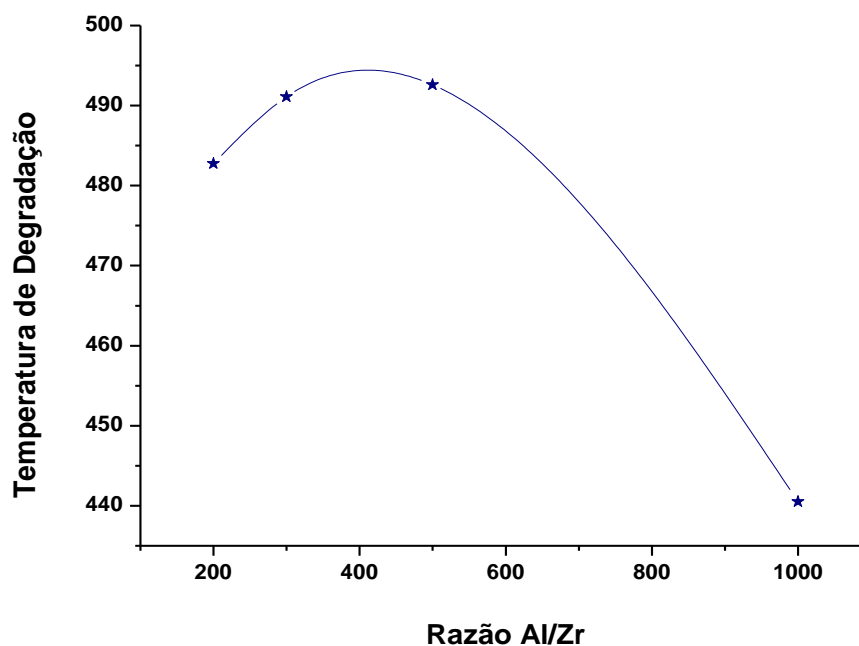


Figura 32. Resultados de TGA referentes à variação da razão Al/Zr no Método C.

4.3.6. Análise dinâmico-mecânica

As propriedades dinâmico-mecânicas do polietileno puro, do nanocompósito com crisotila original e dos nanocompósitos segundo os Métodos B e C, podem ser vistas nas Figuras 33, 34 e 35. A Figura 33 refere-se ao módulo de armazenamento dos nanocompósitos obtidos pelos variados métodos e diferentes percentuais de crisotila, bem como o módulo do polietileno puro. De acordo com esta figura, observa-se um aumento no módulo de

armazenamento com a respectiva diminuição do percentual de crisotila. Além disso, pode-se verificar que independente do método utilizado, o módulo de armazenamento em todos os nanocompósitos foram superiores ao do polietileno puro, indicando um aumento na rigidez do material. Esse resultado também indica que a nanocarga proporciona um efeito de reforço na matriz polimérica.

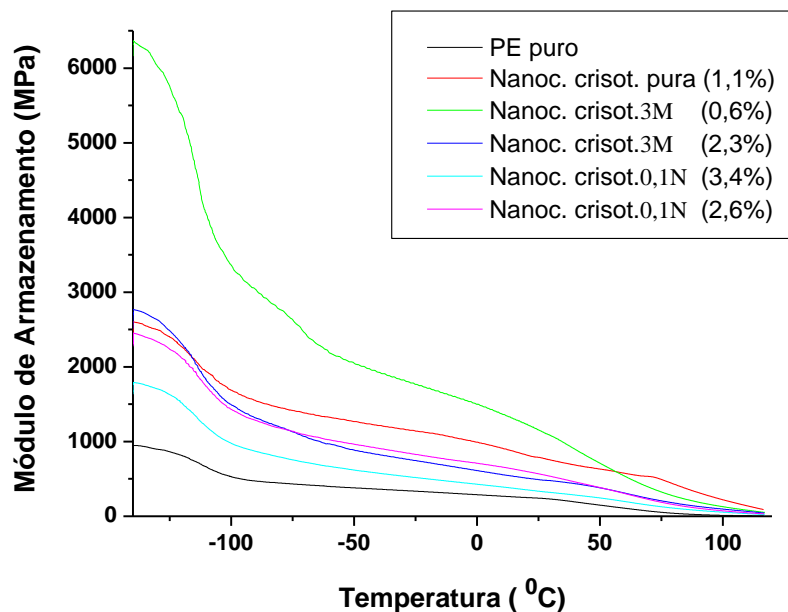


Figura 33. Módulo de armazenamento dos nanocompósitos obtidos através do uso de catalisador não suportado e variados teores de crisotila.

A Figura 34 representa o módulo de perda dos nanocompósitos e do polietileno puro. De acordo com esta figura, pode-se notar que os nanocompósitos apresentaram módulo de perda superior ao polímero puro em todos os casos. Além disso, é possível verificar que nos métodos em que o catalisador não foi suportado na crisotila os valores da componente de perda foram superiores aos métodos em que o catalisador foi suportado.

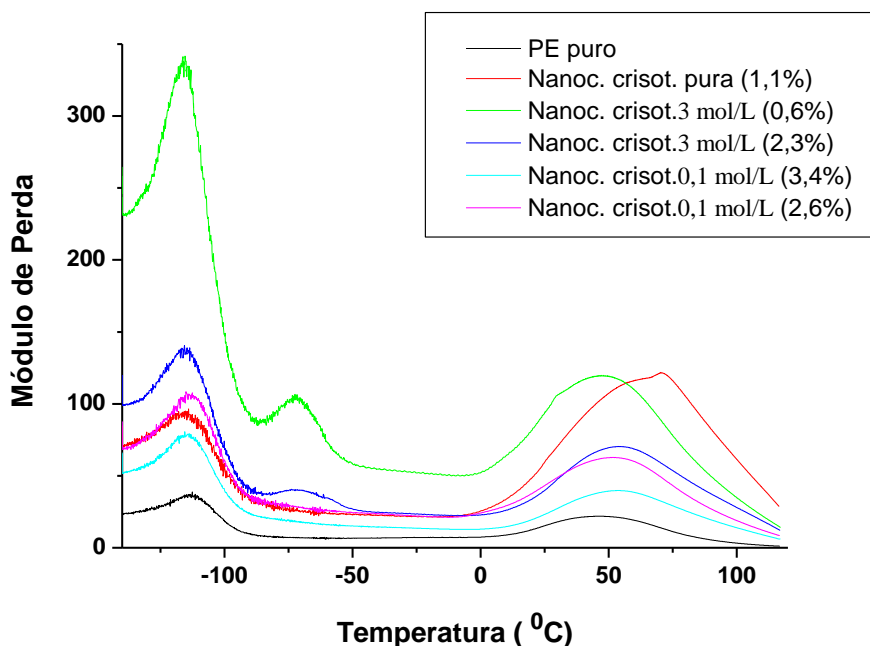


Figura 34. Módulo de perda dos nanocompósitos com diferenciados métodos e teores de crisotila.

Conforme o gráfico apresentado na Figura 35 pode-se identificar três tipos de transições, α , β e γ . A transição γ normalmente ocorre abaixo de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, com o polímero no estado vítreo e refere-se ao movimento (ou relaxação) de pequenos grupos laterais, segmento de cadeia e grupos terminais. A transição β aparece entre $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, e se refere à relaxação de segmentos de cadeia e grupos laterais na fase amorfa, a movimentos de difusão da cadeia na fase amorfa ou pode estar relacionada com a interface ^[2]. Este tipo de relaxação somente é observado em polietilenos ramificados, porém os nanocompósitos com crisotila no estado amorfo (Método B) apresentaram uma pequena relaxação próxima a $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$, ausente nos demais métodos. A relaxação α pode ser visualizada de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, e está relacionada com a movimentação de unidades CH_2 dentro da rede cristalina e os mecanismos envolvidos são os mesmos observados na transição γ . A transição γ corresponde à temperatura de transição vítrea, T_g , nos nanocompósitos produzidos.

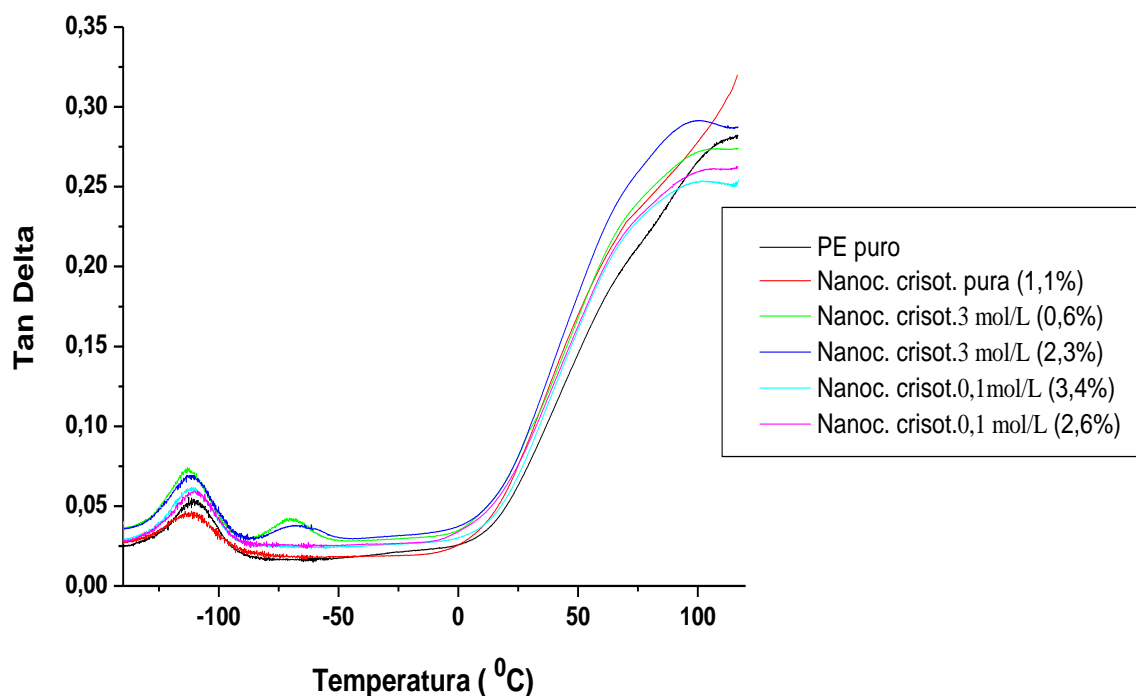


Figura 35. Tan δ do polietileno puro e nanocompósitos com crisotila pura ou tratada.

A partir da Figura 35 e Tabela XX, pode-se verificar que não houve um deslocamento significativo das temperaturas de transição vítrea dos nanocompósitos quando comparados com o do polímero puro. Quando se observa um deslocamento no pico do amortecimento Tan δ em polímeros para valores menores, isto indica uma mobilidade das cadeias devido aos agentes externos ou frações de massa molecular menores, enquanto que o aumento da rigidez da cadeia polimérica se dá pela inclusão de grupos rígidos, grupos laterais volumosos, aumento da polaridade e da fração cristalina.

Tabela XX. Temperatura de transição vítrea do gráfico do amortecimento Tan δ .

Polímero	T _g (°C)
Polietileno Puro	-110
Nanoc. Crisot. Pura (1,1%)	-112
Nanoc. Crisot. 3 mol/L (0,6%)	-113
Nanoc. Crisot. 3 mol/L (2,3%)	-111
Nanoc. Crisot. 0,1 mol/L (2,6%)	-111
Nanoc. Crisot. 0,1 mol/L (3,4%)	-110

Em relação à intensidade do pico de amortecimento $\text{Tan } \delta$, o valor no máximo do pico de T_g é proporcional à sua fração volumétrica, visto que esse parâmetro depende da quantidade relativa de material na amostra que está relaxando. Sendo assim, é possível estimar a concentração volumétrica de uma fase dispersa em uma matriz. Assim, conclui-se que os picos mais intensos apresentam uma maior concentração volumétrica de crisotila no polietileno. Os picos que apresentaram valores de amortecimento maiores foram referentes às amostras de crisotila tratadas com ácido clorídrico 3 mol/L, com percentuais 0,6% e 2,3%. Nestes dois casos, as polimerizações foram realizadas com catalisador não suportado, podendo assim ter ocorrido certa aglomeração da crisotila na amostra, comprovando sua heterogeneidade no polímero. Os outros dois resultados, ainda superiores ao polímero puro, foram aqueles em que os nanocompósitos foram obtidos com o catalisador suportado na crisotila. A diminuição no valor de $\text{Tan } \delta$ desses nanocompósitos pode estar relacionada com as cadeias poliméricas que se formam ao redor dos nanotubos de crisotila. Isso faz com que ocorra uma maior dispersão da nanocarga, conseqüentemente a concentração volumétrica de crisotila encontrada em tais amostras seriam menores do que as amostras onde a crisotila não foi suportada. Esses resultados seriam condizentes com as imagens de MET dos nanocompósitos.

O nanocompósito obtido com crisotila sem tratamento apresentou um valor de $\text{Tan } \delta$ inferior aos demais métodos e ao polímero puro. Além disso, a intensidade menor do pico pode ser explicada pela aglomeração da crisotila devido ao procedimento de dispersão da nanocarga no reator. A fração de material selecionada para produzir o filme polimérico, poderia conter pouca quantidade de nanocarga, o que justificaria a baixa intensidade do pico. Porém, dentre os nanocompósitos, este é o que melhor apresenta interface polímero/nanocarga.

O pico alargado referente à transição β pode ser observado nos nanocompósitos com crisotila tratada com HCl 3 mol/L. Esta transição é atribuída, segundo alguns autores, à transição vítrea do polietileno na fase amorfa ^[79,80]. Porém, outros autores mencionam esta atribuição à fase interfacial ^[81,82]. Esta talvez seja a melhor justificativa neste caso, pois a interface do polímero se dá com uma nanocarga no estado amorfo.

4.3.7. Resistência mecânica sob tração

Os resultados dos ensaios de resistência mecânica sob tração são mostrados nas curvas de tensão/deformação das Figuras 36 e 37. Através das curvas da Figura 36 foi possível obter os dados referentes à tensão e deformação na ruptura do polietileno puro e dos nanocompósitos obtidos sem suporte catalítico. Por esta figura pode-se observar um aumento na tensão de tração dos nanocompósitos no início do estiramento, mostrando que os polímeros sintetizados tornaram-se mais rígidos devido à adição de crisotila. Porém, conforme mostrado na Tabela XXI pode-se notar uma diminuição na tensão na ruptura dos nanocompósitos obtidos sem o suporte do catalisador em relação ao polímero puro. A deformação na ruptura teve um aumento na presença de crisotila pura (1,1%) e se manteve constante na presença de baixa concentração da sílica amorfa, decrescendo com o aumento desta.

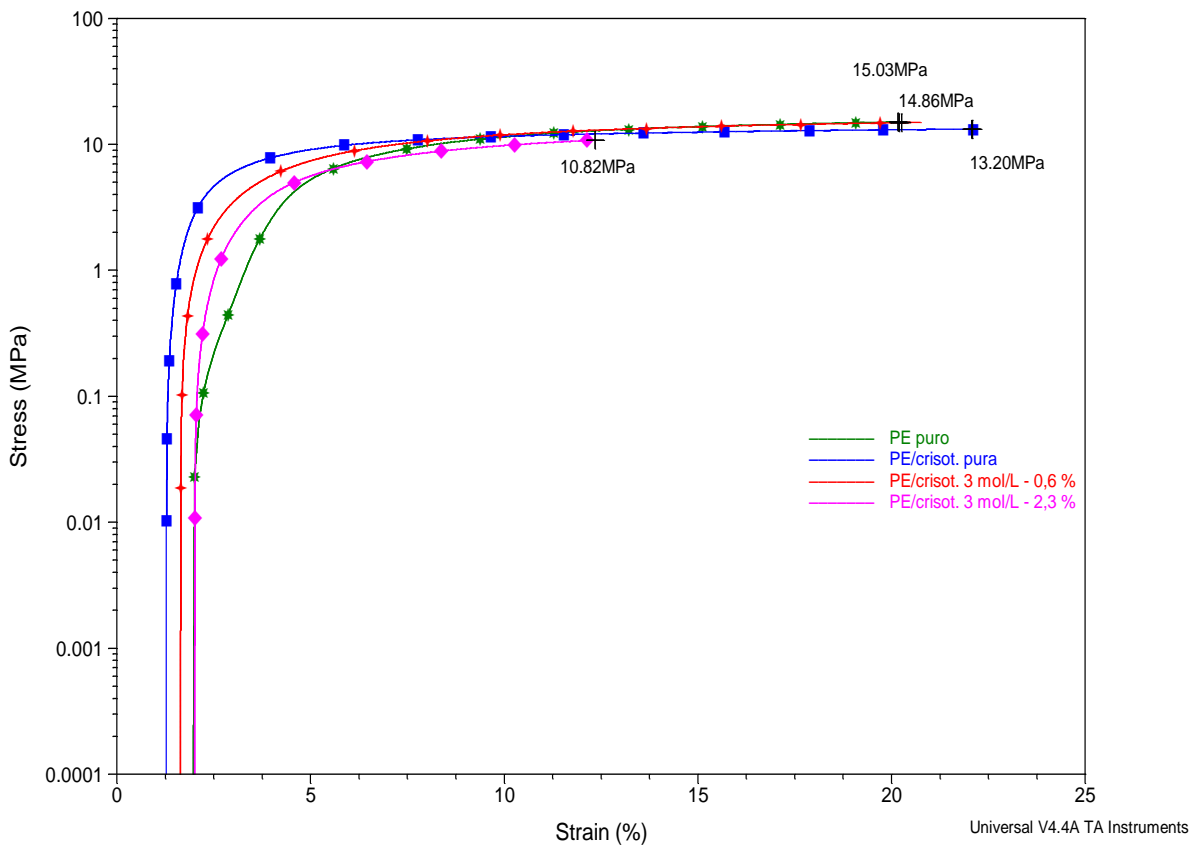


Figura 36. Curvas de tensão/deformação do polietileno puro e nanocompósitos com catalisador dispersado no reator, através do uso de crisotila sem tratamento e lixiviada com HCl 3 mol/L.

Tabela XXI. Dados sobre tensão de tração nos Métodos sem o suporte do catalisador sobre a crisotila.

Amostra	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)
Polietileno Puro	15,03	20,64
Nanoc. Crisot. Pura – 1,1%	13,20	22,07
Nanoc. Crisot. 3 mol/L – 0,6 %	14,86	20,14
Nanoc. Crisot. 3 mol/L – 2,3 %	10,82	12,11

No caso das curvas dos nanocompósitos obtidos pela variação do percentual de crisotila segundo o método C na Figura 37, também se observa um aumento na tensão de tração para o início da deformação, mostrando um aumento na rigidez comparando-se com o polietileno puro. Além disso, conforme a Tabela XXII verifica-se uma diminuição da tensão e deformação na ruptura dos nanocompósitos em relação ao polímero puro, com exceção da deformação na ruptura a 3,4% de crisotila do método C que apresentou valor semelhante.

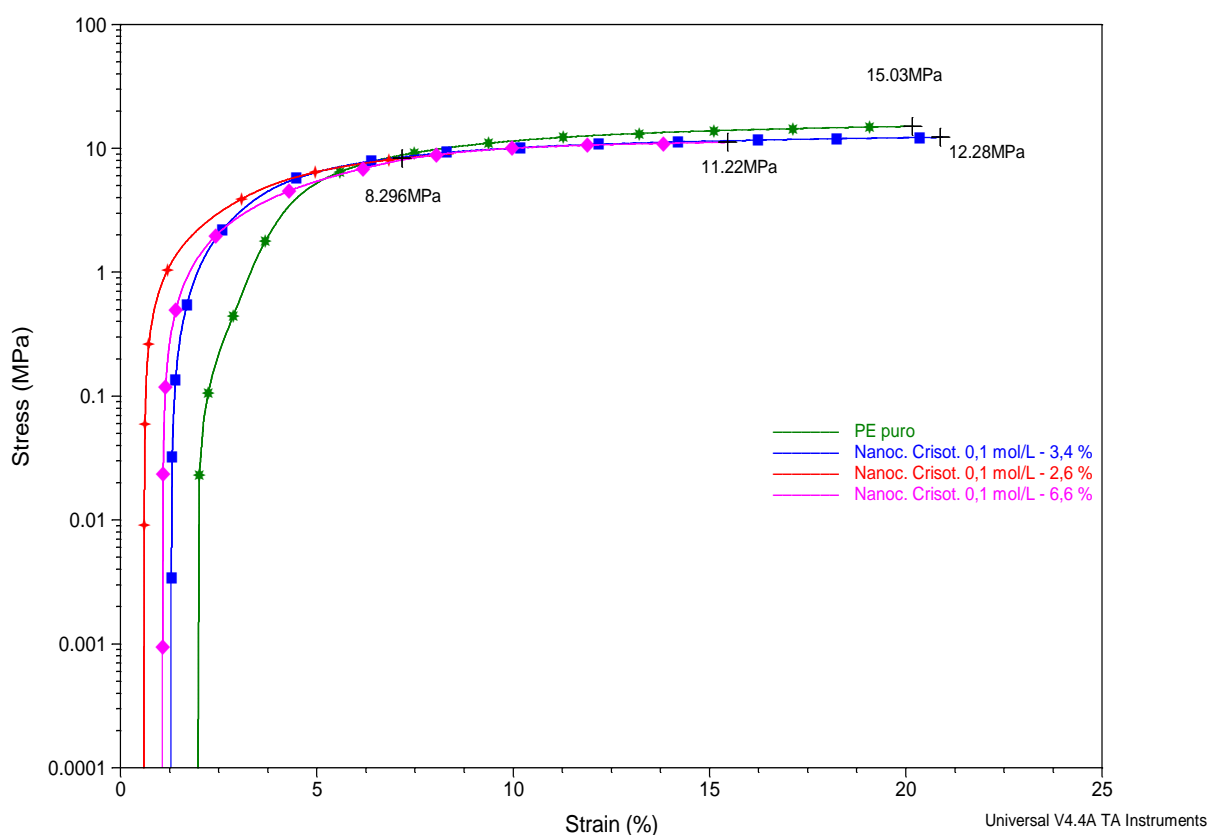


Figura 37. Curvas de tensão/deformação do polietileno puro e dos nanocompósitos com catalisador suportado na crisotila conforme o Método C.

Tabela XXII. Dados sobre tensão de tração nos Métodos com o suporte do catalisador sobre a crisotila.

Amostra	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)
Polietileno Puro	15,03	20,64
Nanoc. Crisot. 0,1 mol/L – 2,6 %	8,29	5,60
Nanoc. Crisot. 0,1 mol/L – 3,4 %	12,28	20,85
Nanoc. Crisot. 0,1 mol/L – 6,6 %	11,22	15,37

O módulo de elasticidade ou módulo de Young dos nanocompósitos foi calculado pela razão entre a tensão de tração nominal e a deformação correspondente, abaixo do limite de proporcionalidade do material. O valor do módulo de elasticidade apresentado na Tabela XXIII mostra que a maioria dos nanocompósitos obteve módulo de elasticidade muito próximos do valor do polietileno puro ou superior como em 2,6% de crisotila 0,1 mol/L de HCl. Apesar de não haver uma tendência do módulo de Young em relação ao acréscimo do percentual de crisotila, pode-se considerar que a crisotila atuou como um agente de reforço.

Tabela XXIII. Módulo de Elasticidade dos nanocompósitos e polietileno puro.

Amostra	Módulo de Elasticidade (MPa)
PE puro	0,80
PE/ crisot. Pura 1,1%	0,68
PE/crisot. 3 mol/L 0,6%	0,82
PE/crisot. 3 mol/L 2,3%	0,93
PE/crisot. 0,1 mol/L 2,6 %	1,50
PE/crisot. 0,1 mol/L 3,4%	0,66
PE/crisot. 0,1 mol/L 6,6 %	0,79

5. CONCLUSÃO

As caracterizações das crisotilas tratadas mostraram modificações nas superfícies conforme o método estudado. Os resultados referentes ao tratamento térmico a 800 °C mostraram uma modificação na crisotila, transformando-a em forsterita, através da eliminação dos grupos OH como visto no DRIFTS. A perda dos grupos OH gerou uma compactação e aglomeração da camada de silicato e magnésio, de acordo com a análise de DRX e as imagens de MET. A lixiviação da crisotila com ácido clorídrico 3 mol/L, transformou a crisotila em uma sílica amorfa devido à perda da camada de brucita comprovada por MEV-EDS e DRIFTS. A perda do formato de nanotubos pôde ser observada em MET, através da fragmentação dos nanotubos em diferentes tamanhos e formas, e por DRX pela aparição de um halo amorfo em 22° no difratograma. Em relação ao tratamento ácido 0,1 mol/L de HCl verificou-se pouca modificação na estrutura das fibras de crisotila, devido a baixa concentração ácida utilizada neste método. Sua estrutura manteve as camadas de brucita e silicato, com pequena perda de Mg(OH)₂ conforme o pico desta amostra no EDS.

Os resultados mostraram também que as crisotilas tratadas com ácido clorídrico diluído foram melhores para o uso como nanocarga do que as tratadas termicamente ou com ácido concentrado. A eliminação de grande quantidade de grupos OH da superfície da nanocarga no tratamento com ácido concentrado tornou a crisotila mais higroscópica.

Os dados obtidos nas polimerizações mostraram que o uso da crisotila como nanocarga foi satisfatório para gerar nanocompósitos de polietileno/crisotila por polimerização *in situ*. Isto se deve aos tratamentos realizados sobre a superfície da nanocarga que impediram a desativação dos sítios catalíticos. Os nanocompósitos obtidos pelos métodos A, B e C, onde houve o tratamento sobre a crisotila, mostraram boas atividades, chegando a superar a atividade do polietileno puro principalmente nos métodos de uso de catalisador sem suporte. Os nanocompósitos obtidos pelo uso de crisotila sem tratamento mostraram uma desativação dos sítios catalíticos em percentuais superiores a 1. Esta desativação ocorreu devido à presença de grupos OH vicinais na superfície da crisotila pura.

A caracterização dos polímeros sintetizados por MEV mostrou que os polímeros tornaram-se mais fibrosos após a adição de crisotila. Por MET pode-se observar a dispersão da nanocarga na matriz polimérica mostrando a eficácia da polimerização *in situ*. Com esta mesma técnica, foi possível observar certa aglomeração da nanocarga no polímero em procedimentos com crisotilas não suportadas. Porém esta aglomeração não é verificada na

DRX, pois os picos respectivos às crisotilas tratadas não apareceram no difratograma do nanocompósito.

A análise termogravimétrica dos nanocompósitos dos métodos A, B e C apresentou valores de temperatura de degradação superiores ao polímero puro, indicando assim que a adição de crisotila no polietileno produziu um aumento em sua estabilidade térmica. Em relação à temperatura de degradação do método C onde foi variada a razão Al/Zr no reator, os resultados mostraram que houve um aumento na temperatura a razões de 300 a 500, apresentando um declínio até 1000. Este decréscimo mostrou que há um valor limite de MAO a ser utilizado, pois valores superiores tendem a catalisar a degradação do polímero.

Em relação às propriedades mecânicas dos nanocompósitos pôde-se observar um aumento na rigidez dos nanocompósitos, mostrando que a crisotila atuou como agente de reforço na matriz polimérica.

Após o uso de diferenciados tratamentos sobre a crisotila pode-se considerar que o Método C foi o que apresentou melhores resultados para esta como nanocarga. Devido ao uso de ácido diluído foi dentre os métodos o que mais se aproximou do aspecto da crisotila pura, mantendo os nanotubos de crisotila, reduzindo seu comprimento e sua toxicidade. Além disso, o uso da crisotila como suporte auxiliou na sua dispersão na matriz polimérica.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ Hage, E.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **1998**, 8, 6
- ² Canevarolo Jr., V. S. e colaboradores; *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. Arliber Editora Ltda, São Paulo, SP, 2004. p. 448
- ³ Santos, A. R.; *Síntese de Nanocompósitos de Propileno com Catalisadores Metalocênicos Suportados em Argilas*. Dissertação de Mestrado, Rio de Janeiro, RJ, 2006.
- ⁴ Yao, F.; Wu, Q.; Lei, Y.; Xu, Y.; *Industrial Crops and Productions*, **2008**, 28, 63
- ⁵ Hernández, A. L. H.; Santos, C. V.; Icasa, M.; Castano, V. C.; *Composites: Part B*, **2007**, 38, 405
- ⁶ Esteves, A. C. C.; Timmons, A.-B.; Trindade T.; *Quim. Nova*, **2004**, 27, 798
- ⁷ Alexandre, M.; Dubois, P.; *Mater. Sci. Eng.*, **2000**, 28, 1-63
- ⁸ Lee, D.-h.; Kim, H.-s.; Yoon, K.-b.; Min, K. E.; Seo, K. H.; Noh, S. K.; *Sci. Technol. of Adv. Mater.*, **2005**, 6, 457-462
- ⁹ Khumalo, V. M.; Kocsis, J. K.; Thomann, R.; *eXPRESS Polym. Lett.*, **2010**, 4, 264
- ¹⁰ Chaichana, E.; Jongsomjit, B.; Praserttham, P.; *Chem. Eng. Sci.*, **2007**, 62, 899
- ¹¹ Li, Y.-C.; Chen, G.-H.; *Polym. Eng. Sci.*, **2007**, 47, 882
- ¹² Fim, F. C.; Guterres, J.; Basso, N. R. S.; Galland, G. B.; *J. of Polym. Sci.:Part A: Polym. Chem.*, **2010**, 48, 692.
- ¹³ Dong, X.; Wang, L.; Sun, T.; Zhou, J.; Yang, Q.; *J. of Molecular Catalysis A: Chem.*, **2006**, 255, 10
- ¹⁴ Mignoni, M. L.; *Síntese, caracterização e aplicações de nanocompósitos polímero-argila*. Dissertação de Mestrado, Porto Alegre, RS, 2008
- ¹⁵ Thostenson, E.T.; Li, C.; Chou, T.-W.; *Compos. Sci. Technol.*, **2005**, 65, 491

-
- ¹⁶ Paul, D.R.; Robeson, L.M.; *Polymer*, **2008**, 49, 3187
- ¹⁷ Ray, S.S.; Okamoto, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, 28, 1539
- ¹⁸ Coutinho, F. M. B. et al.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **2003**, 13, No 1, p. 1-13,
- ¹⁹ Walsikoski, C. M.; Caracterização do Polietileno de Baixa Densidade Através da Técnica de Análise Dinâmico-Mecânica e Comparação com a Análise de Impedância Dielétrica. Dissertação de Mestrado, Curitiba, PR, Janeiro de 2002.
- ²⁰ Marinho, J. R. D.; *Macromoléculas e Polímeros*, Editora Manole Ltda, Barueri, SP, 2005 p.506
- ²¹ Designer Plastics. The economist technology quarterly (March – **2001**)
- ²² Quijada, R.; Dupont, J.; Lacerda, M.; Scippioni, R.; Galland, G. B.; *Macromol. Chem. Phys.*, **1995**, 196, 3991
- ²³ Mano, E. B.; Introdução a Polímeros, Editora Edgard Blucher Ltda, São Paulo, SP, 1985, p.111
- ²⁴ Guitián, R.; *Plástico Moderno*, **1995**, p.45
- ²⁵ Miles, D. C.; Briston, J. H.; *Polymer Technology*”, Temple Press Book, London (1965).
- ²⁶ Doak, K. W. – “Ethylene Polymers”. Em: Mark, H. M.; Bikales, N. M.; Overberg, C. G.; Menges, G. – “*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*”, John-Wiley & Sons, New York , 1986, 6.
- ²⁷ Coutinho, F. M. B.; Reações de polimerização em cadeia: mecanismo e cinética. Interciência, Rio de Janeiro, RJ, 2006, p. 198
- ²⁸ Marques, M. F. V.; Poloponsky, M.; Chaves, E. G.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **2002**, 12, No. 1, 48
- ²⁹ Kaminsky, W., *J. Polym.Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2004**, 42, 3911

-
- ³⁰ Marques, M. F. V.; Junior, P. A. C.; Guimarães, M. J. C.; Coutinho, F. M. B.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia* – **1998**, 26
- ³¹ Ferreira Netto e Carlos A. Hemais, *Polímeros: Ciência e Tecnologia* - Jul/Set – 97 (artigo 4)
- ³² Kaminsky, W., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1413
- ³³ Furuyama, R., Saito, J., Ishii, S., Mitani, M., Matsui, S., Tohi, Y., Makio, H., Matsukawa, N., Tanaka, H., Fujita, T., *J. Mol. Cat. A. Chem.*, **2003**, 200, 31.
- ³⁴ Reiner, H. Herrmann H. Ceras de Grife: Ceras/polímeros feitos sob medida por catálise metalocênica. Disponível em: <<http://www.plastico.com.br/revista/pm368/ceras1.htm>> Acesso em: 22 julho. 2010.
- ³⁵ Kaminsky, W.; Laban, A.; *Metallocene Catalysis. Applied Catalysis A: General*, **2001**, 222, 47
- ³⁶ Denner, C. E.; Alt, H. G.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, 89, 1336
- ³⁷ Franceschini, F. C.; Polimerização de propeno com catalisadores metalocênicos via suportaço *in-situ* utilizando SMAO como suporte. Tese de Doutorado, UFRGS , Porto Alegre, RS, Julho de 2006.
- ³⁸ Odian, G.; *Principles of Polymerization*, 4th ed., John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2004; Chapter 8
- ³⁹ Piel, C.; Polymerization of Ethene and Ethene co- α -Olefin: Investigation on Short- and Long- Chain Branching and Structure- property Relationships. Dissertation submitted of Departament of Chemistry University of Hamburg, 2005.
- ⁴⁰ Fisch, A. G.; Heterogeinização de Metalocenos por Encapsulamento em Suportes Funcionais. Tese de Doutorado, UFRGS, Porto Alegre, RS, 2009.
- ⁴¹ Bianchini, D.; Estudo da Imobilização de Catalisadores Metalocênicos sobre Sílicas Modificadas com Silsesquioxanos. Tese de Doutorado, Porto Alegre, RS, Abril de 2007.

-
- ⁴² Greco, P.P.; Metalocenos Suportados para a Polimerização de Etileno: Efeito do uso de Espaçadores na Superfície da Sílica. Tese de Doutorado, Porto Alegre, RS, Dezembro de 2008.
- ⁴³ Severn, J. R.; Chadwick, J. C.; Duchateau, R.; Friederichs, N.; *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 4073
- ⁴⁴ Guimarães, R.; Stedile, F. C.; Santos, J. H. Z.; *J. Mol. Cat. A, Chem.*, **2003**, 206, 353
- ⁴⁵ Yang, H.; Xiao, Y.; Liu, K.; Yang, Y.; Feng, Q.; *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2007**, 301, 341
- ⁴⁶ Zaremba, T.; Krzakala, A.; Piotrowski, J.; Garczorz, D.; *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2010**
- ⁴⁷ McDonald, J. C.; McDonald, A. D.; *Ann. Occup. Hyg.*, **1997**, 41, No. 6, 699
- ⁴⁸ Gazzano, E., Foresti, E., Lesci, I. G.; Tomatis, M.; Riganti, C.; Fubini, B.; Roveri, N.; Ghigo, D.; *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **2005**, 206, 356
- ⁴⁹ Schneider, C. G.; Utilização de Crisotila Modificada Quimicamente como Carga em Polietileno de Alta Densidade. Tese de Doutorado, Porto Alegre, RS, Outubro de 2008.
- ⁵⁰ Foresti, E.; Fornero, E.; Lesci, I. G.; Rinaudo, C.; Zuccheri, T.; Roveri, N.; *J. Hazard. Mater.*, **2009**, 167, 1070
- ⁵¹ Valentim, I.B., Joekes, I., *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2006**, 290, 106
- ⁵² Bernstein, D. M.; Rogers, R.; Smith, P.; *Inhalation. Toxicology.*, **2004**, 16, 745
- ⁵³ Bernstein, D. M.; Chevalier, J.; Smith, P.; *Inhalation. Toxicology*, **2003**, 15, 1387
- ⁵⁴ Bernstein, D. M.; Chevalier, J.; *Inhalation. Toxicology.*, **2005**, 17, 427
- ⁵⁵ Hesterberg, T. W.; Chase, G.; Axten, C.; Hadley, J.; Bernstein, D. M.; Thevenaz, P., *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **1998**, 151, 262
- ⁵⁶ Diagnostic Reagents: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6^a ed.; VCH, Weinheim, Germany, **1994**, 151

-
- ⁵⁷ Santos, P. S. Tecnologia de argilas, aplicada às argilas brasileiras. Edgard Blucher Ltda, **1975**, 2, 742
- ⁵⁸ Ottaviani, M.F.; Venturi, F.; *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 265
- ⁵⁹ Pardini, V. L.; Pinto, A. C.; Andrade, J. B.; *Quím. Nova*, **2003**, 26, No.5
- ⁶⁰ Wypych, F.; Schreiner, W. H.; Richard, E.; *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**, 276, 167
- ⁶¹ Valentim, I.B.; Martins, M.H.; Joekes, I., *Colloids Surf. B: Biointerf.*, **2008**, 66, 96
- ⁶² Disponível em: www.sama.br, acessado em: 17/08/2010
- ⁶³ Bloise, A.; Belluso, E.; Fornero, E.; Rinaudo, C.; Barrese, E.; Capella, S.; *Microporous and Mesoporous Materials*, **2010**, 132, 239
- ⁶⁴ Habaue, S.; Hirasa, T.; Akagi, Y.; Yamashi, K.; Kajiwara, M.; *J. of Inorganic and Organometallic Polym. Mater.*, **2006**, 16, 155
- ⁶⁵ MacKenzie, K. J. D.; McGavin, D. G. Thermal and mossbauer studies of iron-containing hydrous silicates: Part 8. Chrysotile. *Thermochim. Acta.* 244 (1994) 205-221.
- ⁶⁶ Malkov, A.A.; Korytkova, E.N.; Maslennikova, T.P.; Shtykhova, A.M.; Gusarov, V.V.; *Russian J. Appl. Chem.*, **2009**, 82, No. 12, 2079
- ⁶⁷ Morgan, A., *Ann. Occup. Tlyg.*, **1997**, 41, No. 3, 249
- ⁶⁸ Mendelovici, E.; Frost, R. L.; *J. Colloid Interface Sci.*, **2005**, 289, 597
- ⁶⁹ Frost, R. L.; Mendelovici, E.; *J. Colloid Interface Sci.*, **2006**, 294, 47
- ⁷⁰ Wang, L.; Lu, A.; Wang, C.; Zheng, X.; Zhao, D.; Liu, R.; *J. Colloid Interface Sci.*, **2006**, 295, 436
- ⁷¹ Sinclair, W. E., Asbestos – Its Origin, production and utilization, Minig Publication LTD, London, 1959.
- ⁷² Disponível em: www.crisotilabrasil.org.br, acesso em: 17/08/2010

-
- ⁷³ Li, K.-T.; Dai, C.-L.; Kuo, C.-W.; *Catalysis Communications*, **2007**, 8, 1209
- ⁷⁴ Shin, S.-Y. A.; Simon, L. C.; Soares, J. B. P.; Scholz, G.; *Polymer*, **2003**, 44, 5317
- ⁷⁵ Du, Z.; Rong, J.; Zhang, W.; Jing, Z.; Li, H.; *J. of Materials Sci.*, **2003**, 38, 4863
- ⁷⁶ Wang, Q.; Kaliaguine, S.; *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.* , **1992**, 44, 1107
- ⁷⁷ Suquest, H.; *Clays and Clay Minerals*, **1989**, 37, 439
- ⁷⁸ Leone, G.; Bertini, F.; Canetti, M.; Boggioni, L.; Conzatti, L.; Tritto, I.; *J. of Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **2009**, 47, 548
- ⁷⁹ Khama, Y.P.; Turi, E.A.; Taylor, T.J.; Vickroy, V.V.; Abott, R.F.; *Macromolecules*, **1985** 18, 1302
- ⁸⁰ Boyd, R.H.; *Polymer*, **1985**, 26, 323
- ⁸¹ Popli, R.; Glotim, M.; Madelkern, L.; *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **1984**, 22, 455
- ⁸² Popli, R.; Glotim, M.; Madelkern, L.; *Polym. Bull*, **1983**, 9, 260