

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

MARCOS ROBERTO PAULINO BUENO

**MATERIAIS NANOESTRUTURADOS SINTÉTICOS TIPO ESMECTITAS:  
SUA SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM  
NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO**

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Raquel Santos Mauler  
Orientadora

Dr. Fábio Fernandes Mota  
Co-orientador

Porto Alegre  
2008

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

MARCOS ROBERTO PAULINO BUENO

**MATERIAIS NANOESTRUTURADOS SINTÉTICOS TIPO ESMECTITAS:  
SUA SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM  
NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO**

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

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Raquel Santos Mauler  
Orientadora

Dr. Fábio Fernandes Mota  
Co-orientador

Porto Alegre  
2008

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e nos Laboratórios da Braskem, no período compreendido entre Março/2005 e Dezembro/2008, sob orientação da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Raquel Santos Mauler. Esta dissertação foi considerada adequada para obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte comissão examinadora:

### **Comissão Examinadora**

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos

Prof. Dr. Ricardo Oliveira

Dr. Fábio Fernandes Mota

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Raquel Santos Mauler

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à minha família, Roberto, Zélia, Andréa, Ane e Moa, pelo incentivo e compreensão pelas sucessivas ausências nos finais de semana.

À minha amada irmã Ângela (in memoriam), que tanto me espelhei e me ensinou a lutar pelos meus sonhos.

À minha amada, companheira e amiga Kika, que tem sido uma lição de vida e amor nos últimos dois anos.

Aos meus queridos colegas e amigos da Braskem. Em especial à Adriane Simanke, Marcelo Farah, Édwin, Augusto e Márcia, que muito me ajudaram e me apoiaram neste trabalho.

A uma pessoa muito especial, chamada Mônica Evangelista, que me ajudou muito a ser o profissional que sou.

Aos meus queridos orientadores e Professores da UFRGS, Fábio Mota, Raquel Mauler e João Henrique.

À Braskem pela oportunidade de realização deste Mestrado.

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 A PARTÍCULA.....	3
2.1.1 Forma.....	3
2.1.2 Razão de Aspecto.....	4
2.1.3 Tamanho e Distribuição de Tamanho.....	5
2.1.4 Morfologia da Superfície da Partícula e Rugosidade.....	8
2.1.5 Área Específica.....	9
2.1.6 Interação Partícula-Partícula: Aglomerados e Agregados.....	10
2.1.7 Energia Superficial.....	15
2.2 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....	17
2.3 HÍBRIDOS E NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....	22
2.3.1 Nova Geração de Materiais: Híbridos.....	22
2.3.2 Nanocompósitos de Matriz Polimérica.....	26
2.3.3 Nanopartículas Tipo Esmeclita .....	33
2.4 NANOPARTÍCULAS SINTÉTICAS.....	38
2.4.1 Química Sol-Gel de Materiais Silicatos.....	38
2.4.1.1 Introdução à Química Sol-Gel.....	38
2.4.1.2 Hidrólise e Condensação.....	44
2.4.1.3 Gelificação.....	47
2.4.1.4 Envelhecimento ou Cura.....	48
2.4.1.5 Secagem.....	49
2.4.1.6 Processamento Sol-Gel.....	50
2.4.1.7 Materiais Híbridos Sintetizados por Processo Sol-Gel....	51
2.4.2 Síntese sob Matriz Micelar - "Template Syntesis" .....	53
2.4.2.1 Surfactantes em Solução.....	55
2.4.2.2 Mecanismo de Síntese.....	59
2.5 A MATRIZ: POLIETILENO.....	67
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	79
3.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS PARTICULADOS.....	79
3.1.1 Síntese da Sílica Híbrida Lamelar.....	79

3.1.2 Síntese do Al-Silsesquioxano Lamelar.....	85
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PARTICULADOS.....	86
3.3 PREPARO DAS AMOSTRAS.....	88
3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	89
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	92
4.1 MATERIAIS PARTICULADOS.....	92
4.1.1. Material Obtido pela Rota IA.....	92
4.1.2. Material Obtido pela Rota IB.....	105
4.1.3 Material Obtido Pela Rota II.....	112
4.2 COMPÓSITOS DE POLIETILENO.....	121
5. CONCLUSÃO.....	147
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	149
7. ANEXOS.....	160

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. a) Curvas de distribuição de tamanho de partícula de dois kaolins usados na indústria de papel. b) Vários perfis de curvas de distribuição de tamanho de partículas de sílica obtida por diferentes processos de fabricação.....	7
Figura 2. Evolução dos modelos microestruturais morfológicos para uma partícula de negro de fumo.....	9
Figura 3. Conseqüência da superfície estatística da divisão de um cubo contendo 16 x 16 x 16 átomos em cubos menores. N = número total de átomos e n = número de átomos na superfície.....	12
Figura 4. Modelo que descreve a formação de Agregados e Aglomerados a partir de partículas primárias e suas respectivas faixas de tamanho. A dinâmica de formação de Aglomerados e Agregados é função do processo de moagem e da Aglomeração, que é função de características superficiais da partícula.....	13
Figura 5. Curva potencial para duas partículas coloidais. Ao passo que a distância entre partículas diminui, forças repulsivas (Coulombianas) e atrativas (London - van der Waals) agem nas partículas, definindo o nível energético do sistema. Um mínimo energético determina qual a distância estável para as partículas envolvidas.....	14
Figura 6. Fases envolvidas no balanço de tensões da energia superficial de sólidos e líquidos.....	17
Figura 7. Componentes de um compósito polimérico com relação à natureza das fases.....	18
Figura 8. Fases e componentes de uma partícula imersa numa matriz polimérica.....	19
Figura 9. Nova classe de materiais chamados de híbridos e sua relação com os materiais clássicos.....	23
Figura 10. Grifo: ser híbrido da mitologia grega mostrando que a idéia de a cinergia produzida pela junção de naturezas diferentes é uma idéia antiga.....	24
Figura 11. Típicas interações seletivas aplicadas a materiais híbridos e suas forças relativas.....	25
Figura 12. Partículas exemplificando a classificação dos nanocompósitos em função da geometria da fase dispersa. (a) Nanopartícula esférica de sílica, (b) nanotubo de carbono, (c) whiskers de celulose e (d) argilomineral tipo esmectita.....	29

Figura 13. Comparação esquemática de um "macro"-compósito contendo fibras com dimensões (l x L) 1µm x 25 µm dispersas numa matriz amorfa e um "nano"-compósito contendo a mesma fração volumétrica, mas dimensões de 1nm x 25 nm. Ao lado, microscopia eletrônica de varredura de uma poliolefina carregada com fibra de vidro (fibra com 15 µm de espessura) e abaixo, uma microscopia eletrônica de transmissão da montmorilonita em matriz epoxi (espessura de 1 nm).....	31
Figura 14. Isolinhhas logarítmicas da área interfacial / unidade volumétrica das partículas (µm <sup>-1</sup> ) com respeito à razão de aspecto, $\alpha = H/R$ , e a maior dimensão da partícula (R = raio, H = comprimento) baseado na aproximação da geometria da partícula a um cilindro.....	32
Figura 15. Estrutura idealizada para a Montmorilonita, proposta por Hoffmann, Endell e Wilm, mostrando duas camadas tetraédricas fundidas, formando uma camada octaédrica. Os pontos cinza e preto indicam as localizações das substituições isomorfas nos sítios octaédricos e tetraédricos, respectivamente.....	33
Figura 16. Representação da camada ou barreira estérica de moléculas de surfactantes adsorvidas na superfície da partícula.....	40
Figura 17. Representação esquemática do pH referente ao ponto de carga zero (PZC) para partículas compostas de alguns óxidos sintetizados via reação sol-gel.....	41
Figura 18. Dupla camada elétrica em torno de uma partícula carregada positivamente. h é a distância da superfície da partícula e $\Phi$ é o potencial repulsivo na superfície da camada.....	43
Figura 19. Principais grupos silício-oxigênio envolvidos na síntese sol-gel.....	45
Figura 20. Mecanismos de reação via catálise ácida e básica para uma reação sol-gel, onde o precursor é um tetraalcooxisilano.....	45
Figura 21. Reações de condensação envolvendo a) um grupo silanol e alcooxi e b) dois grupos silanóis.....	46
Figura 22. Faixas relativas à catálise ácida, básica e à faixa do Ponto de Carga Zero - PZC para a sílica.....	46
Figura 23. Desenvolvimento morfológico da formação de gel. A formação da partícula passa pela formação de dímeros, seguidos pela formação de compostos cíclicos. Após, é mostrado o desenvolvimento morfológico para as catálises ácidas ou básicas.....	47

Figura 24. Desenho representando uma partícula porosa contendo líquidos intraporosos. Forças de contração na superfície dos poros, de diferentes tamanhos, durante a etapa de secagem.....	49
Figura 25. Algumas opções de processamento sol-gel, partindo-se de uma suspensão coloidal - sol.....	51
Figura 26. Formação de diferentes estruturas durante a hidrólise, dependendo do número de grupos orgânicos presentes na molécula de alcóxissilano.....	52
Figura 27. Precursores trialcoxissilanos geralmente usados em processos sol-gel, para a produção de materiais orgânico-inorgânicos híbridos.....	53
Figura 28. Representação de uma molécula de um surfactante contendo as duas principais características: a cabeça polar hidrofílica ligada à cauda apolar hidrofóbica.....	55
Figura 29. Algumas estruturas químicas de surfactantes usadas por Huo, Margolese e colaboradores para estudar esta variável na "Template Synthesis".....	55
Figura 30. Micelas em equilíbrio dinâmico com espécies moleculares solúveis. Concentração crítica - CMC 1, na qual a formação de esferas é observada e CMC 2, concentração na qual ocorre a transformação de fase esférica para a forma de bastonete cilíndrico.....	56
Figura 31. Evolução da morfologia mesoestrutural com o aumento da concentração do surfactante no meio reacional.....	56
Figura 32. Duas estratégias de síntese de materiais mesoporosos: (A) Automontagem Cooperativa - "Cooperative Self-assembly" e (B) Estruturas Líquido-cristalinas Verdadeiras como Matriz Micelar - "True Liquid-crystal Templating Process".....	60
Figura 33. Esquema ilustrando o processo de síntese da mesofase de silicato com base no mecanismo de Automontagem Cooperativa - "Cooperative Self-assembly". Neste processo, a transformação da mesofase inicia-se no bloco III, com a mistura das espécies inorgânicas e o surfactante. É importante destacar que as espécies inorgânicas já iniciaram seu processo de polimerização antes do contato com a Matriz Micelar "Template" (surfactante organizado na escala mesoestrutural).....	61
Figura 34. Efeito do pH sobre a taxa de condensação da sílica e sobre as propriedades de carga da superfície.....	63
Figura 35. Diagrama ilustrativo das etapas de formação do chamado "Colloidal Crystal Templating".....	66

Figura 36. Representação esquemática do processo sintético envolvendo partículas coloidais formadas pelo surfactante brometo cetiltrimetil-amônio (CTAB). Nesta representação, a rota sol-gel é usada para formar a estrutura porosa.....	67
Figura 37. Influência da densidade e do peso molecular nas propriedades e, por conseqüência, na classificação do polietileno.....	69
Figura 38. Célula unitária de um cristal ortorrômbico de polietileno.....	71
Figura 39. Mecanismos de tenacificação de polímeros.....	73
Figura 40. Defeitos intrínsecos microestruturais e sua importância na formação de "crazing" em polímeros semi-cristalinos.....	74
Figura 41. Nucleação e propagação de "crazing" em fluidos ativos.....	75
Figura 42. Estrutura molecular do tensoativo comercial Igepal. Particularmente, o Igepal CO-630 possui $n = 9-10$ .....	76
Figura 43. Representação do sistema micelar contido na solução de Igepal CO-630 em água, conforme é usado na Norma ASTM D 1693.....	76
Figura 44. Representação do "craze" formado na ponta da trinca, no fenômeno de ESC em polímeros.....	77
Figura 45. Montagem do reator. Início da reação, mostrando meio reacional turvo.....	80
Figura 46. Cuba de vidro e serpentina de cobre usadas para a obtenção de um filme de gel, com evaporação uniforme e rápida de solvente.....	81
Figura 47. Montagem das vidrarias e acessórios utilizados na síntese do material mesoestruturado pela Rota II.....	86
Figura 48. Teor de grupos orgânicos ligado à rede inorgânica para as amostras retiradas das cinco rotas, nos tempos de reação de 3, 4, 6, 12 e 30 horas. O teor de material orgânico, ligado quimicamente à rede inorgânica, foi determinado a partir da 6ª perda no termograma de TGA.....	94
Figura 49. Teor de grupo orgânico ligado à rede inorgânica para as amostras retiradas das cinco rotas, nos tempos de reação de 3, 4, 6, 12 e 30 horas para as amostras Extração do Solvente por Evaporação Rápida no Roto-evaporador, Extração do Solvente por Fluxo N <sub>2</sub> - Rápido e Extração do Solvente por fluxo de N <sub>2</sub> - Lento, para uma melhor visualização dessas amostras na Figura anterior. O teor de material orgânico ligado quimicamente à rede inorgânica foi determinado a partir da 6ª perda no termograma de TGA.....	95

Figura 50. Difractometria de Raio X de Alto Ângulo - WAXS da sílica amorfa comercial (Aerosil 200), de fabricação da Degussa, comparativamente às amostras obtidas por evaporação muito rápida de solvente no Roto-evaporador, na etapa de formação do gel. As figuras sobrepostas mostram a varredura até $2\theta$ de $40^\circ$ .....	97
Figura 51. Difractometria de Raio X de Alto Ângulo - WAXS das amostras obtidas por adição de não-solvente (hexano), na etapa de formação do gel. A fase inferior, rica em THF e a fase superior, rica em hexano. As figuras sobrepostas mostram a varredura até $2\theta$ de $40^\circ$ .....	98
Figura 52. Difractometria de Raio X de Alto Ângulo - WAXS comparando as amostras obtidas por retirada lenta e rápida de solvente por fluxo de nitrogênio, na etapa de formação do gel. As figuras sobrepostas mostram a varredura até $2\theta$ de $40^\circ$ .....	99
Figura 53. Aumento da cabeça polar do HDTEOS se um tempo suficiente for dado para que ocorra a policondesação em meio de THF. A forma esférica é somente ilustrativa. Além do aumento efetivo da cabeça, o número de cargas positivas também pode ser aumentado em meio ácido, pela protonação dos grupos OH da superfície.....	103
Figura 54. Representação esquemática de algumas prováveis estruturas obtidas na Rota sintética IA. A forma esférica é apenas ilustrativa, já que não foi investigada a morfologia das partículas obtidas nesta rota de síntese.....	104
Figura 55. Gráfico mostrando a influência da temperatura na ordem mesoestrutural, com base na intensidade relativa ao pico referente ao plano 001 do difratograma de WAXS, onde se usou o hexadeciltrióxido de silício (HDTEOS) como alquilsilano.....	105
Figura 56. Termograma da sílica híbrida obtida pela Rota IB, mostrando as várias isotermas de perda. As temperaturas devem-se provavelmente às perdas de álcool, água, Dinasytan e orgânicos, respectivamente.....	106
Figura 57. Difractograma de WAXS mostrando um padrão mesoestrutural lamelar para a sílica híbrida obtida pela Rota IB. O primeiro pico deve-se ao plano 001, relativo à distância basal lamelar. O segundo pico pode estar relacionado ao plano de reflexão 003.....	107
Figura 58. Difractograma das amostras obtidas na Rota IA (30HSN2R) e Rota IB, mostrando que a diminuição da distância basal pode indicar a mudança de configuração bi-camada para a configuração interpenetrada. A figura ao lado foi retirada de um	

estudo de Shimojima, Kuroda e colaboradores, que mostra a diferença de distância basal para os dois sistemas.....	108
Figura 59. Esquema simplificado do modelo proposto por Ukraincczyk e colaboradores para a sílica híbrida lamelar com a configuração bi-camada e para a configuração de cadeias interpenetradas.....	110
Figura 60. Espectro no infravermelho mostrando (A) banda alargada na região do grupo -OH que indica a presença de água adsorvida na superfície inorgânica da sílica. (B) mostra as bandas referentes ao estiramento assimétrico ( $\nu_{as} \sim 2918 \text{ cm}^{-1}$ ) e ao estiramento simétrico ( $\nu_s \sim 2849 \text{ cm}^{-1}$ ) indicando a alta organização das cadeias alquilas.....	111
Figura 61. Figura exemplificado um processo de "Spray drying". As figuras são somente para fins ilustrativos, e foram retiradas da Internet.....	112
Figura 62. Termograma obtido por TGA do material seco em estufa com atmosfera de nitrogênio na temperatura de 120°C por 3 horas.....	113
Figura 63. Microscopia Eletrônica de Varredura das partículas obtidas após passarem por todas as etapas de purificação, peneiração e secagem.....	114
Figura 64. Difratoograma do Al-silsesquioxano obtido na síntese. Os quatro picos principais são listados na tabela anexa à figura.....	115
Figura 65. Curva de espalhamento de Luz Síncrotron em baixo ângulo da amostra Rota II. A curva mostra a intensidade de espalhamento em função do vetor espalhamento - q ( $\text{nm}^{-1}$ ). Considerando o vetor espalhamento $q = \frac{4\pi \text{sen} \theta}{\lambda}$ , $\lambda = 0,1488 \text{ nm}$ , resultando um $2\theta$ de 1,74°. E $L = \frac{2\pi}{q}$ o que resulta num período Longo - L - de 4,9 nm.....	116
Figura 66. Curvas teóricas e dos dados obtidos da distância basal em função do número de carbonos do alquilsilano utilizado. O ponto numerado (16 carbonos) é relativo ao material sintetizado neste trabalho. Os pontos marcados por (*) foram retirados da literatura.....	117
Figura 67. Difratoogramas sobrepostos do Al-Silsesquioxano e do hidróxido de alumínio, obtido da reação do cloreto de alumínio com hidróxido de sódio, em meio alcoólico, nas mesmas condições de síntese e purificação realizadas para a obtenção do Al-Silsesquioxano.....	119

Figura 68. Espectro no Infravermelho do Al-Silsesquioxano. As principais bandas estão sendo indicadas pelos seus respectivos números de onda.....	120
Figura 69. Distribuição do tamanho de partícula para o material obtido pela Rota II. A argila comercial, modificada quimicamente - cloisite 15A - foi inserida para fins comparativos.....	121
Figura 70. Sobreposição das curvas de GPC dos polietilenos processado e não processado.....	123
Figura 71. Curvas reológicas das amostras. A faixa de taxa de cisalhamento é típica do processo de sopro onde a resina, usada no presente trabalho, é utilizada. Para avaliar a influência dos compósitos compatibilizados, a curva do polietileno contendo compatibilizante foi acrescentada.....	124
Figura 72. Para facilitar a discussão e a visualização das curvas, a Figura 71 foi desmembrada em quatro grupos. A Figura a mostra a influência da argila comercial - Cloisite 15A - pura e compatibilizada na reologia do sistema. A Figura b mostra a mesma comparação para o Al-silsesquioxano lamelar. A Figura c compara a influência e diferença das partículas Cloisite 15A e Al-silsesquioxano na reologia do sistema. Por fim, a Figura d mostra a influência das partículas compatibilizadas na reologia do sistema.....	126
Figura 73. Para fins comparativos práticos, o gráfico mostra as viscosidades das amostras à taxa de cisalhamento de $300 \text{ s}^{-1}$ (típica do processo de sopro).....	127
Figura 74. Figura esquemática usada para propor uma possível explicação para a diferença de comportamento reológico de uma partícula de sílica lamelar compatibilizada com polietileno graftizado com anidrido maleico e para a grande diferença de viscosidade entre baixas e altas taxas de cisalhamento, encontradas no estudo reológico das amostras.....	128
Figura 75. Difrátogramas dos compósitos contendo a Cloisite 15A com e sem compatibilizante.....	130
Figura 76. Difrátogramas dos compósitos contendo o Al-Silsesquioxano com e sem compatibilizante.....	131
Figura 77. Dados obtidos de colorimetria $L^*a^*b^*$ e os respectivos índices de amarelecimento e brancura para as amostras geradas no presente trabalho, comparativamente ao polietileno.....	132

Figura 78. As micrografias (a) e (b) são da amostra PE + PEgAM + Cloisite 15A. A (c) e (d) são as micrografias da amostra PE + PEgAM + Silsesquioxano e a (e) e (f) são da amostra de PE + Silsesquioxano.....	133
Figura 79. Corpos de prova do ensaio de Impacto na Tração. Corpo de prova Tipo "S" (figura superior) e corpo de prova Tipo "L" (figura inferior).....	136
Figura 80. Tenacidade à fratura dos compósitos e polietilenos puro e com compatibilizante, comparando a severidade das técnicas de análise usadas no presente trabalho.....	137
Figura 81. Representação esquemática das características relacionadas à interpretação das curvas Carga x Tempo obtidas no ensaio de Izod Instrumentado (figura superior). Curvas obtidas neste ensaio para o PE com e sem compatibilizante e compósitos (figura inferior).....	138
Figura 82. Partição da Energia Total de Fratura Izod - $W_t$ em Energia de Iniciação da Fratura - $W_i$ e Energia de Propagação da Fratura - $W_p$ .....	139
Figura 83. Microscopia Eletrônica de Varredura - SEM - da superfície da fratura dos corpos de prova Izod, mostrando as diferenças morfológicas usadas para verificar mudanças no mecanismo de tenacificação dos materiais sob solicitação no impacto..	140
Figura 84. Figura esquemática e dados de velocidade média de propagação da trinca, no ensaio de impacto Izod Instrumentado. A velocidade de propagação de uma trinca, após o início da fratura, é uma importante propriedade dos materiais para fins de aplicação prática.....	142
Figura 85. Figura mostrando o tempo de falha - F50% - obtidos no ensaio de ESCR..	144
Figura 86. Figura esquemática mostrando a influência do Módulo Elástico e da Tensão no Escoamento no ensaio de ESCR. Essa questão foi levantada e discutida por Lustiger e colaboradores.....	146

## LISTA DE TABELAS

Tabela I. Principais formas de partículas - Formas idealizadas, suas características e exemplos.....	4
Tabela II. Exemplos de partículas comerciais, com suas respectivas faixas de tamanhos médios. A primeira coluna apresenta a faixa de tamanho da região mais fina. A segunda coluna apresenta os exemplos de partículas usadas em compósitos poliméricos, juntamente com a sua respectiva faixa de tamanho.....	6
Tabela III. Diferentes tipos interações ou ligações químicas, suas respectivas energias de ligação, alcance e caráter (quanto sua seletividade e direção preferencial).....	25
Tabela IV. Comparação das propriedades gerais entre materiais típicos inorgânicos e orgânicos (polímeros). As diferentes propriedades dão uma noção das propriedades finais dos híbridos que seriam formados a partir destes dois tipos de materiais.....	26
Tabela V. Exemplos de cristais lamelares suscetíveis à intercalação por polímeros, divididos por sua natureza química.....	33
Tabela VI. Classificação das 26 amostras geradas quanto as suas rotas, identificação, processo e ordem de processo. Os números 1, 2, 3 e 4 se referem à ordem dos processos.....	83
Tabela VII. Descrição das amostras quanto seu aspecto mecânico após os processos de reação, gelificação e envelhecimento.....	84
Tabela VIII. Configuração da seqüência de elementos de rosca usada na extrusão das amostras.....	89
Tabela IX. Faixas de temperatura observadas para as isotermas de perda dos materiais obtidos pela Rota IA.....	93
Tabela X. Análise elementar, obtida por Fluorescência de RX, do material sintetizado.....	112
Tabela XI. Teor de partícula calculado por dados de TGA e gravimetria. O percentual é dado em peso %.....	122
Tabela XII. Índice de Fluides do polietileno processado e não processado.....	122
Tabela XIII. Dados obtidos a partir das curvas de análise térmica - DSC, das amostras geradas.....	129
Tabela XIV. Dados de densidade obtidos pelo método da Coluna Gradiente.....	131

Tabela XV. Resultados das propriedades mecânicas e termomecânicas dos compósitos.....	135
---	-----

## LISTA DE ABREVIATURAS

- <l> Distância média entre partículas.
- ABS Poli(acrilonitrila, butadieno, estireno).
- ANVISA Agência Nacional de Vigilância Sanitária.
- ASTM Sociedade Americana para Testes e Materiais.
- CMC Concentração Crítica Micelar.
- CMT Temperatura Crítica Micelar.
- C<sub>n</sub>TEOS n-alkyltriethoxysilano (n=1,2,3...).
- CTAB Brometo de cetiltrimetoxiamônio.
- DP50 Tamanho Médio de Partícula.
- DSC Calorimetria Exploratória Diferencial.
- DV Detector Viscosimétrico.
- $d\gamma/dt$  Taxa de Cisalhamento.
- E Módulo Elástico.
- E<sub>a</sub> Módulo Elástico de um Cristal Ortorrômbico na Direção a.
- E<sub>b</sub> Módulo Elástico de um Cristal Ortorrômbico na Direção b.
- E<sub>c</sub> Módulo Elástico de um Cristal Ortorrômbico na Direção c.
- EISA Auto montagem Induzida pela Evaporação.
- ESC Tensofissuramento Ambiental.
- ESCR Resistência ao Tensofissuramento Ambiental.
- F<sub>50%</sub> Tempo à 50% dos Corpos de Prova Falhados.
- FTIR Infravermelho por Transformada de Fourier.
- g Aceleração da Gravidade.
- GPC Cromatografia de Permeação em Gel.
- H Posição, no eixo h, limite entre a Camada de Stern e a Camada Difusa, num colóide.
- H Comprimento da partícula no composto.
- H<sub>1</sub> Morfologia Micelar Hexagonal.
- HDT Temperatura de Distorção Térmica.
- HDTEOS Hexadeciltriethoxysilano.
- I Espécie silicato aniônico.
- IEP Ponto Isoelétrico.

K	Fator de Intesificação de Tensões.
l	Menor dimensão da partícula.
L	Maior dimensão da partícula.
L*a*b*	Sistema de cores CIE 1976.
L1	Morfologia Micelar Esférica.
LCT	Matriz Líquido-cristalina.
L $\alpha$	Estrutura morfológica lamelar.
M	Massa Molecular.
m	Fator Consistência.
M <sup>+n</sup>	Cátion metálico.
M41S	Classe de materiais mesoporosos descobertos pela Mobil Oil na Década de 90.
MCM	"Mobil Composition of Matter".
MFI	Índice de Fluidez.
n	Índice de pseudoplasticidade.
Nc	Fase nemática.
NMR	Ressonância Magnética Nuclear.
P.E.	Ponto de Ebulição
p <sub>0</sub>	Pressão em superfície plana.
PA	Poliamida.
PE	Polietileno.
PEAD	Polietileno de Alta Densidade.
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade.
PEUAPM	Polietileno de Ultra-alto Peso Molecular.
pH	Potencial de Hidrogênio.
PP	Polipropileno.
pr	Pressão em superfície curvada.
PS	Poliestireno.
PWS	Morfologia Pilar Dentro da Esfera.
PZC	Ponto de Carga Zero.
r	Raio da partícula coloidal.
R	Raio da partícula no compósito.
Rg	Raio de giro.

RI	Detector de índice de refração.
RPM	Rotações por minuto.
S	Área Específica Total da partícula.
S <sup>-</sup>	Tensoativo aniônico.
S <sup>+</sup>	Tensoativo catiônico.
S <sup>0</sup>	Tensoativo neutro.
SAXS	Espalhamento de Raio-X de Baixo Ângulo.
SCG	Crescimento Lento de Trincas
Si <sup>29</sup> NMR	Ressonância Magnética Nuclear de Silício.
S <sub>Total</sub>	Área Específica Específica da partícula.
T	Espessura do corpo de prova.
T <sub>c</sub>	Temperatura de cristalização.
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão.
TEOS	Tetraetoxisilano.
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea.
TGA	Análise Termogravimétrica.
THF	Tetrahidrofurano.
T <sub>m2</sub>	Temperatura de Fusão Cristalina na segunda fusão.
TWT	Morfologia de Tubo Dentro de Tubo.
V1	Morfologia Micelar Cúbica.
V <sub>A</sub>	Potencial atrativo.
V <sub>R</sub>	Potencial repulsivo.
W	Largura do corpo de prova.
WAXS	Difração de Raio-X de Alto Ângulo.
W <sub>i</sub>	Trabalho para iniciar a fratura no ensaio de Impacto Instrumentado.
W <sub>p</sub>	Trabalho para propagar a fratura no ensaio de Impacto Instrumentado.
W <sub>t</sub>	Trabalho Total de fratura no ensaio de Impacto Instrumentado.
X <sup>-</sup>	Contra-íon.
XRF	Fluorescência de Raios-X.
z	Carga interlamelar da fórmula unitária.
α	Razão de aspecto.
γ	Tensão superficial.

$\delta$	Parâmetro de solubilidade.
$\Delta H^0$	Entalpia padrão de fusão.
$\Delta H_f$	Entalpia de fusão aparente.
$\varepsilon$	Deformação na tração.
$\eta$	Viscosidade.
$\theta$	Ângulo de Feixe de Raio-X.
$\rho$	Densidade do fluido.
$\rho'$	Densidade da partícula.
$v_{as}$	Estiramento assimétrico.
$v_s$	Estiramento simétrico.
$\Phi_0$	magnitude do potencial da superfície da partícula.
$\Phi_\zeta$	Potencial Zeta da partícula.

## RESUMO

Materiais naturais nanoestruturados, tipo smectita, têm sido amplamente usados em nanocompósitos poliméricos, com ganhos expressivos em muitas propriedades. Porém, devido a sua natureza polar, seu uso em nanocompósitos de poliolefinas apresenta uma série de problemas. Entre esses problemas está a dificuldade de esfoliação na matriz, o que geralmente resulta um sistema não nano-estruturado e, por conseqüência, com pouco ou nenhum ganho em propriedades. Para tentar resolver esse problema, materiais tipo smectita têm sido modificados com sais de amônio quartenário. Esses, por sua vez, possuem características tóxicas, impedindo seu uso em embalagens de alimentos. Com o objetivo de estudar uma nova alternativa que contorne esses problemas, dois materiais lamelares nano-estruturados, tipo smectita, contendo grupos alquila ligados por ligação sigma com a rede inorgânica, foram sintetizados. Ambos apresentaram excelente ordem mesoestrutural. Um dos materiais sintetizados, formado por um Al-silsesquioxano lamelar, contendo alto teor de cadeia alquila entre as lamelas inorgânicas, foi usado na formação de compósito de polietileno. Comparativamente, uma argila natural, modificada com sais de amônio quaternário (Cloisite 15A), foi usada para fins comparativos. Os compósitos, então obtidos, foram caracterizados para avaliar diferenças microestruturais, morfológicas e mudanças em suas propriedades mecânicas e reológicas. Comparativamente à argila comercial Cloisite 15A, os compósitos contendo os materiais sintéticos apresentaram reologia diferenciada, melhor resistência ao impacto e ao Tensofissuramento Acelerado pelo Ambiente (ESCR).

**Palavras Chave:** Nanocompósitos; Template Synthesis; Silsesquioxano Lamelar; Polietileno.

## ABSTRACT

Nanostructured natural materials, as smectites, have been widely used in polymeric nanocomposites, with significant gains in many properties. However, due to its polar nature, the use in nanocomposites of polyolefins presents a series of drawbacks. Among these problems, its difficulty exfoliation in the matrix, which generally results in a system not nanostructured and, consequently, with little or no gain on properties. To try to resolve this problem, materials type smectite have been modified with quaternary ammonium salts. These salts, in turn, have toxic characteristics, preventing its use in food packaging. In order to study a new alternative that bypasses these problems, two lamellar nanostructured materials, like smectite, with alkyl groups containing sigma links connected to lamellar inorganic network, were synthesized. Both materials had excellent mesostructural order. One of the synthesized materials, formed by a lamellar Al-silsesquioxane, containing high levels of alkyl chain between the inorganic lamella, was used in the formation of a polyethylene composite. Commercial natural clay, modified with quaternary ammonium salts (Cloisite 15A), was used for comparative purposes. The composites then obtained, were characterized to assess microstructural differences, morphological change, and its mechanical and rheological properties. Comparatively to commercial clay (Cloisite 15A), the composites containing synthetic materials, showed differentiated rheologies properties, better impact resistance and better Environmental Stress Cracking Resistance (ESCR).

**Keywords:** Nanocomposites; Template Synthesis; Lamellar Silsesquioxane ; Polyethylene.

# 1. INTRODUÇÃO

De uma forma geral, nanocompósito de matriz polimérica pode ser definido como qualquer compósito onde a fase inorgânica dispersa, possui dimensões nanométricas. Nanocompósitos de matriz poliméricas têm sido extensivamente investigados nas últimas décadas <sup>[1]</sup>. Atingir as propriedades mecânicas dos compósitos tradicionais, com pequena fração volumétrica de material particulado, somado à manutenção de outras propriedades importantes como a densidade e processabilidade dos polímeros puros, são características que tornam estes sistemas muito promissores e são a força motriz de tanto interesse.

Entre as partículas inorgânicas nanométricas usadas para compor este tipo de sistema, argilominerais tipo esmectita são, de longe, as mais empregadas <sup>[2]</sup>. Entre os principais componentes deste grupo estão a Montmorilonita e a Hectorita. Tais argilominerais possuem características muito atrativas para a indústria, como abundância natural, baixo custo, elevada Área Específica, boa estabilidade química e térmica, elevada capacidade de troca catiônica e alta reatividade superficial, o que facilita a modificação química e permite sua utilização em diferentes polímeros <sup>[2, 3]</sup>. Por outro lado, argilominerais naturais têm mostrado algumas desvantagens que acabam limitando seu uso, tais como presença de impurezas em geral, metais pesados como o Cr e Cd, cor acentuada - principalmente devido à presença de Fe <sup>[4, 5]</sup>, defeitos cristalinos que dificultam a expansibilidade das lamelas, variedade de composição, reprodutibilidade na obtenção de propriedades, tamanho e distribuição de tamanho de poro, razão de aspecto <sup>[3, 2]</sup> e necessidade de modificação com sal de amônio quaternário, que é caro e tóxico <sup>[3, 6, 7, 117]</sup>. O que limita sua utilização em poliolefinas, que são muito utilizadas em fabricação de embalagens para alimentos.

Com o intuito de contornar estas desvantagens, o uso de partículas sintéticas tipo esmectitas tem atraído grande interesse nas últimas décadas <sup>[2,3, 8]</sup>. Entre as principais rotas sintéticas para este tipo de partícula está a rota em condições hidrotérmicas <sup>[2, 8, 9]</sup>, onde destaca-se trabalhos como o de Carrado e colaboradores <sup>[2, 8]</sup>. E a rota chamada de "Template Synthesis", que usa via não hidrotérmica, onde moléculas orgânicas anfifílicas organizam-se em solução para formar uma grande variedade de morfologias, onde uma rede tridimensional inorgânica é polimerizada na interface orgânica /

inorgânica. Ao contrário da síntese em condições hidrotérmicas, a rota "Template Synthesis" é realizada em condições brandas (temperaturas geralmente abaixo de 100 °C) e a relativamente tempos menores de síntese, o que torna esta rota mais interessante para a indústria.

Nesse contexto, o presente trabalho tem o objetivo de estudar a influência do uso de um material particulado obtido via "Template Synthesis", como potencial nanopartícula em nanocompósitos de polietileno. E avaliar sua influência na processabilidade e propriedades físico-mecânicas, em comparação às propriedades originais da matriz. Para este fim, duas rotas de síntese, apresentando características de possuir altos teores de grupamentos alquil, conectados por ligação sigma nas lamelas inorgânicas, foram escolhidas na Literatura. A primeira rota, chamada de Rota I, foi retirada de trabalhos de Shimojima e colaboradores<sup>[10, 11, 12]</sup>, ao passo que a segunda rota, chamada de Rota II, foi retirada de trabalho de Ukrainczyk e colaboradores<sup>[3]</sup>. Ambas possuindo as características de simplicidade, elevado grau de modificação e ordem mesoestrutural. Comparativamente, uma argila natural, modificada com sal de amônio quaternário, que possui o nome comercial de Cloisite 15A, foi também utilizada.

Ao longo do trabalho, o sistema particulado será tratado como um compósito convencional de baixa fração volumétrica. Considerá-lo um nanocompósito, será função das características e propriedades levantadas na sua caracterização. Como será discutido a seguir, um compósito convencional só é considerado um nanocompósito quando algumas características peculiares são atingidas<sup>[13]</sup>. A grande maioria das partículas usadas nos compósitos convencionais são nanopartículas em potencial. Isso dependerá, entre outros fatores, do grau de transformação de aglomerados em agregados nanométricos e em partículas primárias. Isso dependerá, principalmente, da competição de forças hidrodinâmicas, impostas pelas condições de extrusão e de forças coesivas, impostas pelas características superficiais das partículas primárias do material em questão.



## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 A PARTÍCULA**

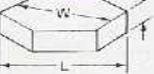
#### **2.1.1 Forma<sup>[14, 15]</sup>**

Muitas das partículas usadas comumente na produção de compósitos poliméricos são minerais moídos de rochas ou minérios, que são processadas para se obter o material na forma de partículas. Quando esses minerais não clivam ou fraturam uniformemente, formas irregulares, são obtidas. Por outro lado, partículas obtidas por outros meios, tais como esferas de vidro, silicatos e carbonatos precipitados, terão uma forma mais definida.

Cada forma de partícula proporciona certas vantagens. Por exemplo, partículas esféricas dão a mais alta densidade de empacotamento, uma distribuição de tensão uniforme, aumentam o fluxo do pó e do fundido, baixando a viscosidade. Formas cúbicas e tabulares também proporcionam boa densidade de empacotamento e dão bom reforço aos compósitos. Partículas de dendrímeros possuem uma elevadíssima Área Específica, disponível para interações. Flocos ou placas possuem grandes superfícies planares, o que facilita a orientação, baixa a permeabilidade a gases, líquidos e vapores. Partículas alongadas proporcionam reforço superior, reduzindo encolhimento e expansão térmica de moldados, e facilitam propriedades tixotrópicas.

A Tabela I mostra uma classificação das partículas pelo critério forma. As cinco formas idealizadas são descritas por classificação, descrição, razão de aspecto (comprimento, largura e espessura), relativa à esfera, diâmetro de sedimentação, Área Específica equivalente à esfera e, por fim, alguns exemplos. As formas dendrídica e irregular não estão incluídas.

Tabela I. Principais formas de partículas - Formas idealizadas, suas características e exemplos <sup>[15]</sup>.

Classe de Formas Idealizadas					
					
Classe das Partículas	Esfera	Cubo	Bloco	Floco	Fibra
Forma Descritiva [a]	Esferoidal [b]	Cúbica [c] Prismática Romboédrica	Tabular Prismática Pinacóide Irregular	Escamosa [d]	acicular
<b>Razão de Aspecto</b>					
Comprimento (L)	1	~1	1,4 - 4	1	1
Largura (W)	1	~1	1	< 1	< 1/10
Espessura (T)	1	~1	1 - <1	1/4 - 1/100	< 1/10
<b>Sedimentação</b>					
Diâmetro [e]	1	esd	esd	esd [f]	esd [f]
<b>Área Superficial</b>					
Equivalência [g]	1	1,24 [h]	1,26 - 1,5 [i]	1,5 - 9,9 [j]	1,87 para 1/10 2,3 para 1/20 [k]
<b>Exemplos</b>					
Exemplo	Esfera de Vidro Micro-esfera	Calcita [l] Feldspato	Calcita Feldspato Sílica Barita	Caolin Mica Talco Grafite Alumina	esd esd esd

a) Classe de partículas preferida, uma vez que é baseada na Área Específica relativa. A primeira descrição é preferida.

b) Considerando que a esfera verdadeira é a melhor aproximação para a forma esferóide.

c) Geralmente cubo distorcido. Mais aproximadamente prismático.

d) Geralmente tendo a natureza de placas hexagonais, como ilustrado.

e) De acordo com a Lei de Stokes, esd = diâmetro esférico equivalente, tendo o mesmo volume que a partícula em questão.

f) Deve ser modificada por dissimetrias maiores que 4-1, dimensão da partícula do máximo ao mínimo.

g) Equivalente ao diâmetro da esfera = 1. Uma aproximação da área quando a partícula tem o volume equivalente a um esd = 1.

h) Sobre o mesmo para as formas cúbica e prismática.

i) Para os comprimentos 1,4 - 4, respectivamente.

j) Baseadas em placas hexagonais, como segue:

Comprimento / Espessura	Fator de Área
4/1	1,47
6/1	1,78
8/1	2,09
10/1	2,34
100/1	9,88

k) Para uma seção transversal quadrada.

l) Existem mais que 300 formas de cristal para a calcita, mas geralmente é irregular, com baixa Área Específica.

### 2.1.2 Razão de Aspecto<sup>[14]</sup>

Para uma partícula anisométrica, a Razão de Aspecto -  $\alpha$  - é definida pela divisão do comprimento pelo diâmetro da partícula, ou, de um modo mais formal, pela

divisão de dois eixos ortogonais da partícula. A maioria das partículas usadas em compósitos cai no grupo de cargas de baixa Razão de Aspecto (abaixo de 10). Partículas alongadas de minerais naturais possuem Razão de Aspecto na faixa de 10 a 70. Fibras (com exceção das fibras moídas) possuem Razão de Aspecto bem maior que 100. Para uso em compósitos como reforçante, alta Razão de Aspecto é um parâmetro muito importante, sendo que partículas com elevados valores de  $\alpha$ , são mais efetivas. Também, para fins de aplicações elétricas, altos valores de  $\alpha$  dão alto desempenho a relativamente baixa concentração. A Razão de Aspecto medida na partícula não é necessariamente a mesma encontrada no produto final, devido à degradação do comprimento da partícula, no processamento.

### **2.1.3 Tamanho e Distribuição de Tamanho<sup>[14]</sup>**

As partículas comumente usadas industrialmente em compósitos possuem tamanhos na faixa de 1 a 10  $\mu\text{m}$ . As partículas de tamanho maiores são usadas na produção de artigos decorativos ou para baratear produtos menos nobres. Exemplos disso são a areia usada em estuque e a areia usada em compósitos de poliéster insaturado. Algumas partículas produzidas a partir de materiais difíceis de pulverizar (por exemplo, borracha), também pertencem a este grupo. Após, encontramos os pigmentos, na faixa de 0,1 a 0,5  $\mu\text{m}$  e os metais pulverizados, a partir de 0,5  $\mu\text{m}$ . As partículas obtidas industrialmente, a partir de minerais, possuem tamanhos maiores que 100 nm. Partículas que podem ser classificadas como "nanopartículas" são produzidas por rotas industriais sintéticas, como as sílicas precipitadas e a sílica pirogênica "fumed silica" ou dióxido de titânio ultrafino, onde encontramos tamanhos menores que 10 nm. Alguns exemplos são citados na Tabela II.

Tabela II. Exemplos de partículas comerciais, com suas respectivas faixas de tamanhos médios. A primeira coluna apresenta a faixa de tamanho da região mais fina. A segunda coluna apresenta os exemplos de partículas usadas em compósitos poliméricos, juntamente com a sua respectiva faixa de tamanho <sup>[14]</sup>.

<b>Faixa de Dimensão (µm)</b>	<b>Partícula (Faixa de Dimensão) (µm)</b>
menor que 0,01	Partículas primárias de sílica - Sílica Pirogênica (0,005 - 0,04), sílica precipitada (0,005 - 0,1), dióxido de titânio ultrafino (0,008 - 0,04).
0,011 - 0,03	Óxido de alumínio (0,013 - 0,1), negro de fumo (0,14 - 0,25), carbonato de cálcio precipitado (0,02 - 0,4), pentóxido de antimônio coloidal (0,025 - 0,075), nanopartículas de óxido de ferro.
0,031 - 0,06	óxido de zinco (0,036 - 3), ferritas (0,05 - 14)
0,061 - 0,1	Titanato de bário (0,07 - 2,7)
0,1 - 0,5	Bentonita (0,18 - 1), pigmento de dióxido de titânio (0,19 - 0,3), trióxido de antimônio (0,2 - 3), caolin (0,2 - 7,3), agregados de sílica (Sílica Pirogênica) (0,2 - 15), carbonato de cálcio (0,2 - 22), pó de prata (0,25 - 25), sulfato de zinco (0,3 - 0,35), bissulfito de molibdênio (0,4 - 38), hidróxido de magnésio (0,5 - 7,7).
0,6 - 1	Borato de zinco (0,6 - 1), hidróxido de alumínio (0,7 - 55), pó de tungstênio (0,7 - 18), pó de ouro (0,8 - 9), óxido de ferro (0,8 - 10).
1 - 5	Precipitado de aglomerados de sílica (1 - 40), grão de cerâmica (1 - 50), talco (1,4 - 19), pó de cobre (1,5 - 5), sílica gel (2 - 15), quartzo (2 - 19), areia (2 - 3000), pó de níquel (2,2 - 9), terra diatomácea (7 - 24,6), hidróxido de cálcio (5).
6 - 10	Esfera de vidro (7 - 8), grafite (6 - 96).
10 - 100	Pó de alumínio (10 - 23), pentóxido de antimônio (10 - 40), serragem (10 - 100), óxido de berílio (20), apatita (43).
acima de 100	Grão de cerâmica porosa (100 - 350), partículas de borracha (100 - 2000), areia natural (500 - 3000).

Podemos observar, a partir dos dados da Tabela II, que partículas que possuem poucos nanômetros só podem ser obtidas industrialmente por meios sintéticos. Estas, produzidas por estes meios estão, intencionalmente ou não, agregadas ou aglomeradas na forma de pó. Portanto, para a dispersão de partículas em compósitos, o tamanho de agregados ou aglomerados é tão relevante quanto o tamanho médio das partículas sozinhas.

Existem vários métodos para determinar o tamanho médio das partículas (peneiração, espalhamento de luz, microscopia, etc.). A determinação do tamanho médio é complicada por fatores inerentes ao método e à partícula. Entre estes fatores complicantes estão a distribuição de tamanho, a presença de associação de partículas, e a forma das partículas. Se as partículas não são esféricas (como acontece na maioria dos casos), mais de um parâmetro é necessário para descrever o tamanho médio. Se a forma for irregular, numerosos parâmetros são necessários para descrever suas dimensões. A escolha de um método confiável é função da faixa de tamanho e do conhecimento de certas propriedades da partícula.

A Figura 1 mostra duas diferentes formas de representar a curva de distribuição de tamanho de partícula. Esta distribuição é função das operações unitárias usadas na obtenção de partículas naturais ou, também, nas condições reacionais ou condições de precipitação em indústrias que utilizam métodos sintéticos. A Figura 1b, por exemplo, mostra os diferentes perfis de curva para a sílica sintética. A grande variedade de tamanhos e distribuições mostra o quanto o método pirogênico (fumed silica Aerosil 300) é eficiente em controle desta propriedade.

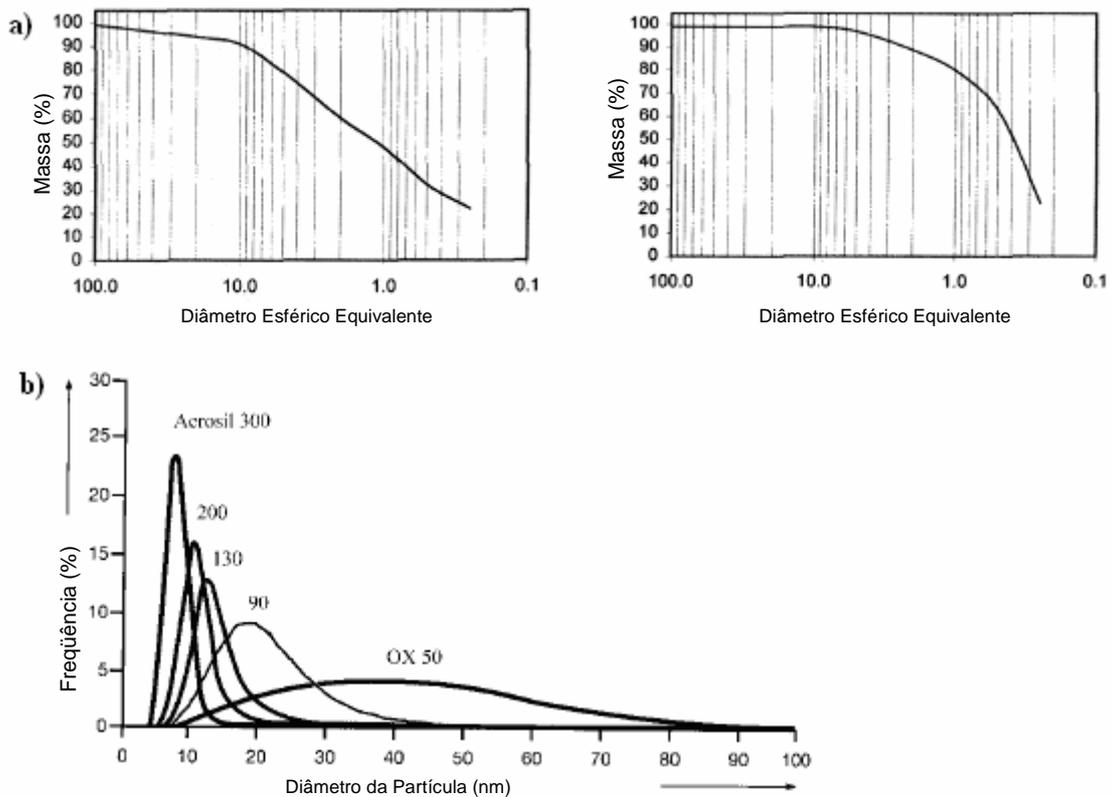


Figura 1. a) Curvas de distribuição de tamanho de partícula de dois kaolins usados na indústria de papel. b) Vários perfis de curvas de distribuição de tamanho de partículas de sílica obtida por diferentes processos de fabricação<sup>[14]</sup>.

Gráficos nem sempre dão a melhor estimativa da distribuição, a não ser que sejam bem diferentes. A forma matemática de representar os dados é, às vezes, mais conveniente. Granulometria em número e em peso é dada pelas seguintes equações:

$$L_n = \frac{\sum_i d_i x n_i}{\sum_i n_i} \quad \text{Equação 1}$$

$$L_w = \frac{\sum_i d_i^2 x n_i}{\sum_i d_i x n_i} \quad \text{Equação 2}$$

Onde,

$d_i$  é o diâmetro da partícula.

$n_i$  é o número de partículas.

O resultado é expresso pela razão -  $L_w/L_n$  ou pelo fator de dispersividade, calculado pela seguinte equação:

$$D = \frac{L_w - L_n}{L_n} \quad \text{Equação 3}$$

Em compósitos, a distribuição do tamanho de partícula influencia a viscosidade e a quantidade de carga a ser acrescentada na matriz polimérica.

#### 2.1.4 Morfologia da Superfície da Partícula e Rugosidade<sup>[14]</sup>

A superfície das partículas dos minerais pode ser estimada a partir do conhecimento de sua estrutura cristalina, já que os cristais de um determinado mineral possuem um padrão de clivagem, que é característico do mineral em questão. A maioria dos cristais, particularmente aqueles de origem mineral, cliva em uma única direção, produzindo partículas na forma de placas. A interação que pode ocorrer em tais superfícies é, portanto, função da estrutura cristalina do mineral a qual dita um padrão definido de organização química e, por consequência, os grupos funcionais que estarão disponíveis para determinar as características de interação da superfície.

Em materiais sintéticos, a organização da superfície também depende da estrutura interna da partícula. Negro de fumo é um bom exemplo. A Figura 2 mostra os modelos propostos na literatura para a estrutura primária dos agregados de negro de fumo. Este agregado ou partícula primária é formado por pequenos elementos os quais são interconectados para formar uma partícula quase esférica. Estudos recentes indicam que o núcleo da partícula é menos denso, formado por vazios, mas organizados de tal

forma que escamas de grafite forma-se na superfície, dando um padrão de rugosidade que acomoda bem as cadeias de polímeros.

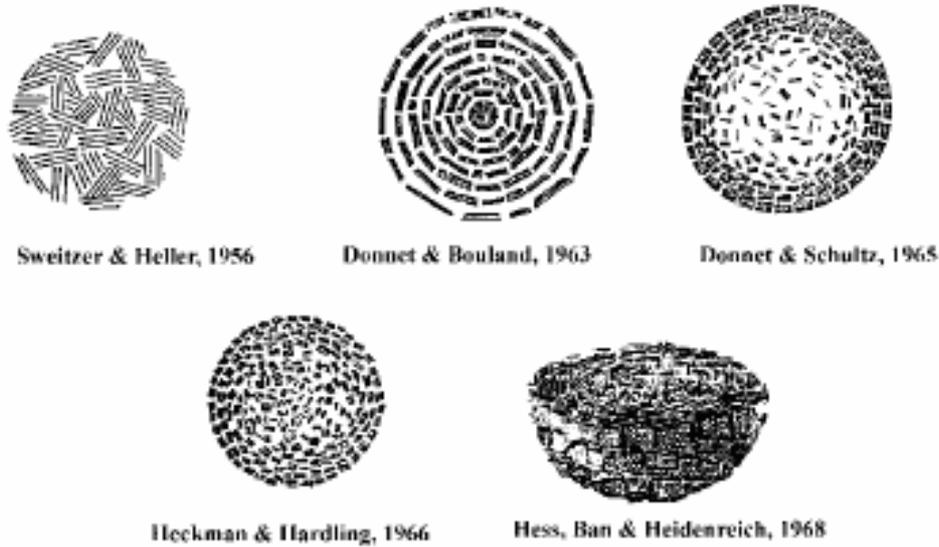


Figura 2. Evolução dos modelos microestruturais morfológicos para uma partícula de negro de fumo.

A rugosidade da superfície é importante no desenvolvimento de forças adesivas entre a superfície da partícula e a matriz. Essa rugosidade não está relacionada com defeitos na superfície da partícula, mas está muito relacionada com a forma das partículas primárias<sup>[14]</sup>.

### 2.1.5 Área Específica<sup>[15]</sup>

Devido aos fenômenos de interação do polímero com a superfície, a Área Específica é uma das mais importantes propriedades do material particulado quando o mesmo destina-se à fabricação de compósitos poliméricos. Muitos destes fenômenos tornam-se mais pronunciados quando, junto com os materiais particulados, é adicionado um material modificador de superfície, como surfactantes, dispersantes, etc. A fisico-química das superfícies sólidas é altamente complexa, dependendo de muitos fatores como composição química, presença de carga elétrica, impurezas, agentes modificadores, afinidade com o polímero, etc.

Um bem fundamentado método de determinação da Área Específica de partículas se baseia na Técnica BET, desenvolvida por S. Brunauer, P. H. Emmett e E. Teller, na década de 30<sup>[16]</sup>. A técnica baseia-se na Teoria Langmuir, a qual é uma teoria de adsorção molecular monocamada de adsorções de múltiplas camadas, onde se leva em conta as seguintes hipóteses:

- a) Moléculas gasosas adsorvem em uma superfície sólida em camadas infinitesimais.
- b) Não há interações em cada camada adsorvida.
- c) A Teoria Langmuir pode ser aplicada a cada camada.

A equação BET é expressa por:

$$\frac{1}{v[(P_0/P)-1]} = \frac{c-1}{v_m c} \left( \frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{v_m c} \quad \text{Equação 4}$$

Onde P e P<sub>0</sub> estão em equilíbrio e a pressão de saturação de sorbatos na temperatura de adsorção, v é a quantidade de gás adsorvida e v<sub>m</sub> é a quantidade de gás adsorvida na monocamada. c é constante BET, expressa por:

$$c = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad \text{Equação 5}$$

Onde E<sub>1</sub> é o calor de adsorção da primeira camada, E<sub>L</sub> é para a segunda e para a maior camada, que é igual ao calor de liquefação.

A Equação 5 é uma isoterma de adsorção e pode ser plotada como equação linear com 1/v[(P<sub>0</sub>/P)-1] no eixo Y e P/P<sub>0</sub> no eixo X, baseado em resultados experimentais. Esta curva é chamada de Curva BET. A relação linear desta curva é mantida somente na faixa de 0,05 < P/P<sub>0</sub> < 0,35. O valor da declividade e da intersecção

com o eixo Y, desta curva são usados para calcular a quantidade de gás adsorvida na monocamada -  $v_m$  e a constante BET -  $c$ .

A Área Específica Total  $S_{total}$  e a Área Específica Específica  $S$  são obtidas pelas seguintes equações:

$$S_{total} = \frac{(v_m N_s)}{V} \quad \text{Equação 6}$$

$$S = \frac{S_{total}}{a} \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

$N$ , é o número de Avogadro.

$S$ , é a seção reta de adsorção.

$V$  é o volume molar do gás adsorvente.

$a$ , é o peso do sólido.

A Área Específica de um sólido é dependente da distribuição de tamanho, forma e porosidade. Os dois casos extremos<sup>[14]</sup> são as zeólitas, que possuem o menor tamanho de poro e a terra diatomácea.

A transição do mundo macroscópico para o mundo microscópico, nanoscópico e molecular altera significativamente as propriedades dos materiais. É o assim chamado efeito quantum de tamanho, assim que a Área Específica dos materiais vai aumentando. Ao passo que nos materiais macroscópicos, a maioria dos átomos fica escondido dentro do volume, em pequenos materiais, a exposição dos átomos é muito aumentada. Se por exemplo, tomarmos um cubo de átomos bem empacotados contendo  $16 \times 16 \times 16$  átomos (Figura 3). Este cubo conterà um total de 4096 átomos, sendo que 1352 (~33%) estarão expostos na sua superfície. Se este cubo for dividido em 8 cubos de tamanho  $8 \times 8 \times 8$  átomos, o número total de átomos continuará o mesmo, mas agora teremos 2368 (~58%) átomos expostos na superfície. Repetindo-se este procedimento mais uma vez

para cada cubo, teremos a formação de 64 cubos onde resultará em 3584 (~88%) átomos expostos na superfície. Isso pode ser repetido até que tenhamos somente átomos dispersos.

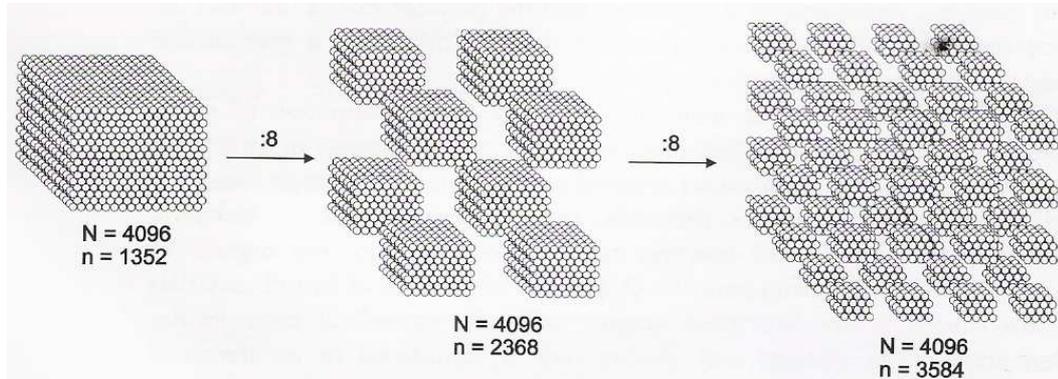


Figura 3. Conseqüência da superfície estatística da divisão de um cubo contendo 16 x 16 x 16 átomos em cubos menores. N = número total de átomos e n = número de átomos na superfície<sup>[17]</sup>.

A alta concentração de número de átomos presentes na superfície faz com se aumente significativamente as interações com o meio. Estas interações mudam as propriedades volumétricas dos materiais, trazendo conseqüências macroscópicas para o mesmo. Mas isso será discutido com mais detalhes.

### 2.1.6 Interação Partícula-Partícula: Aglomerados e Agregados

As propriedades dos polímeros carregados geralmente dependem das seguintes características da partícula:

- 1 - Tamanho e distribuição de tamanho das partículas.
- 2 - Forma.
- 3 - Características superficiais.

Para vários compósitos poliméricos formados pelo mesmo tipo de partícula e com as mesmas características citadas acima, o desempenho mecânico, elétrico e ótico será função do grau de dispersão destas partículas na matriz polimérica<sup>[18]</sup>. É bem

conhecido que grandes aglomerados tendem a formar defeitos, levando à falha mecânica.

O desafio primário do processamento de compósitos é a dispersão de aglomerados de partículas. Estes aglomerados tendem a quebrar em partes menores, chamadas de agregados. Os agregados são formados pelas partículas primárias (**Figura 4**).

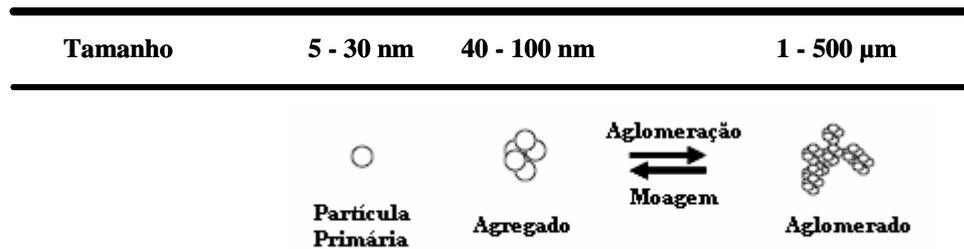


Figura 4. Modelo que descreve a formação de Agregados e Aglomerados a partir de partículas primárias e suas respectivas faixas de tamanho<sup>[18]</sup>. A dinâmica de formação de Aglomerados e Agregados é função do processo de moagem e da Aglomeração, que é função de características superficiais da partícula.

Durante a extrusão de compósitos, o cisalhamento imposto ao sistema induz **dispersão** e **distribuição** nas partículas no volume da matriz polimérica. Em uma extrusão dispersiva, os aglomerados são quebrados em agregados, e partículas primárias separam-se. Por outro lado, uma extrusão distributiva separa as partículas de forma que as mesmas fiquem distribuídas de forma mais uniforme na massa polimérica<sup>[18]</sup>. A experiência em extrusão de compósitos mostra que a dispersão de partículas é uma tarefa difícil. A extrusão dispersiva é governada pela competição entre forças hidrodinâmicas agindo sobre o aglomerado e forças coesivas que unem as partículas primárias em agregados e aglomerados. As forças hidrodinâmicas são determinadas pela viscosidade e geometria do campo de fluxo produzidas pela tensão de cisalhamento, ao passo que as forças coesivas partícula-partícula são determinadas pelas forças de interação partícula-partícula. A Figura 5 mostra a energia potencial de duas partículas vizinhas. As forças London-van der Waals são atrativas, ao passo que as forças Coulombianas são repulsivas<sup>[14]</sup>. Suas magnitudes relativas determinarão se as partículas serão atraídas ou repelidas.

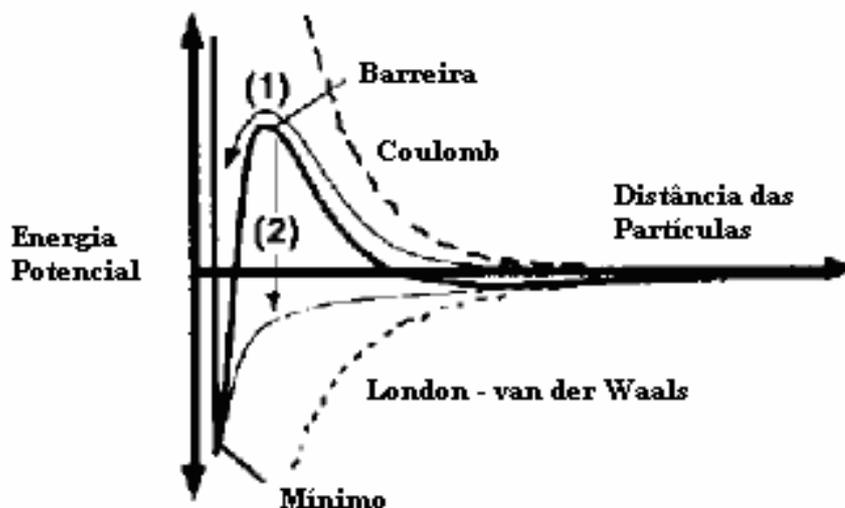


Figura 5. Curva potencial para duas partículas coloidais<sup>[14]</sup>. Ao passo que a distância entre partículas diminui, forças repulsivas (Coulombianas) e atrativas (London - van der Waals) agem nas partículas, definindo o nível energético do sistema. Um mínimo energético determina qual a distância estável para as partículas envolvidas.

Algumas partículas usadas em compósitos poliméricos possuem uma tendência natural de aglomerar. As partículas de argila, por exemplo, possuem cargas diferentes em suas faces cristalinas. Essa característica é responsável pela sua floculação ou defloculação quando as partículas estão dispersas num meio aquoso, dependendo do pH do meio.

As forças de van der Waals são as principais forças responsáveis pela aglomeração das partículas durante o processo de produção e armazenamento. São estas forças que, por consequência, comandam o processo de dispersão na produção de compósitos. Para a aglomeração ocorrer, a soma de todas as forças no ambiente da partícula (gravidade, inércia, arraste, etc.) deve ser menor que as forças responsáveis pela adesão das mesmas:

$$T_a = \frac{\sum_i B_i}{\sum_j E_j} > 1 \quad \text{Equação 8}$$

Onde,

$T_a$  é a tendência a aglomerar.

$B_i$  é a força de coesão.

$E_j$  é a força ambiental

As forças que causam aglomeração entre as partículas podem ser agrupadas em:

**Forças de Compactação:** sinterização, fusão, agentes de aglutinação, etc.

**Forças de Adesão e Coesão:** efeito de aglutinantes viscosos, camadas de adsorção.

**Forças de Atração:** van der Waals, ligação de hidrogênio, forças elétricas e magnéticas.

**Forças interfaciais:** capilaridade, líquidos ligantes ( $H_2O$  - pontes de hidrogênio).

Dependendo do mecanismo de aglomeração e, por conseqüência, os tipos de forças envolvidas, o aglomerado terá uma resistência à moagem e estará diretamente ligado à dificuldade de dispersão na matriz polimérica, mesmo nos casos onde a afinidade partícula-polímero é alta.

### 2.1.7 Energia Superficial

Partículas numa matriz polimérica são espontaneamente molhadas ou permanecem não molhadas pelo polímero dependendo da magnitude relativa entre as suas energias superficiais sólido-vapor ( $\gamma_{SV}$ ) e as suas energias superficiais líquido-vapor ( $\gamma_{LV}$ )<sup>[14]</sup>:

$$\cos \theta = 1 + b \ln\left(\frac{\gamma_c}{\gamma_{LV}}\right) \quad \text{Equação 9}$$

$$\gamma_{SV} = \left[ b \exp\left(\frac{1}{b-1}\right) \right] \gamma_c \quad \text{Equação 10}$$

$$\gamma_{LS} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{LV} \left[ 1 - b \exp\left(1 - \frac{1}{b}\right) + b \exp\left(1 - \frac{1}{b}\right) \ln \frac{\gamma_{SV}}{b\gamma_{LV}} \right] \quad \text{Equação 11}$$

Onde,

$\theta$ , é o ângulo de contato de uma gota de líquido que molha a partícula.

$b$ , é o parâmetro de interação de Lee.

$\gamma_c$ , é a tensão superficial crítica.

$\gamma_{LV}$ , é a energia superficial líquido/vapor.

$\gamma_{SV}$ , é a energia superficial sólido/vapor.

$\gamma_{LS}$ , é a energia superficial líquido/sólido.

Todas as energias superficiais podem ser determinadas por medidas de ângulo de contato e  $b$  pode ser obtido pela média geométrica dos valores de  $b$  dos constituintes.

$\gamma$  é o trabalho reversível requerido para criar uma nova unidade de área da nova superfície. A tensão superficial de um líquido tenta minimizar a energia superficial mantendo sua gota na forma esférica. Por sua vez, a energia superficial de um sólido tenta espalhar a gota do líquido sobre a superfície. Existem dois componentes distintos na tensão superficial de um sólido: o componente dispersivo e o componente polar:

$$\gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^p \quad \text{Equação 12}$$

O ângulo de contato é uma ferramenta útil da medida da molhabilidade da superfície, dando informação de uma fina camada de átomos da superfície (1 nm)<sup>[20]</sup>. O ângulo de contato é o resultado do balanço de forças entre três interfaces: sólido, líquido e vapor. A forma da gota muda até que a soma destas forças seja minimizada. A Figura 6 esquematiza o balanço vetorial envolvido.

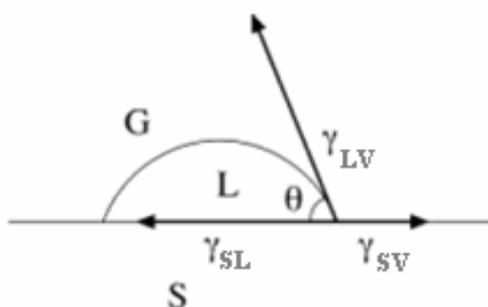


Figura 6. Fases envolvidas no balanço de tensões da energia superficial de sólidos e líquidos.

## 2.2 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Desde a preparação do primeiro polímero sintético em 1912, por Leo Baekeland<sup>[21]</sup>, que ficou conhecido como Baquelite, uma série de novos materiais foram surgindo e dominando mercados onde os metais, papel, vidro e cerâmica eram soberanos. Mobilizados por um espírito empreendedor e de posse destes novos materiais, foram desenvolvidas plantas e máquinas para transformar o plástico em produtos comercializáveis. A crise do petróleo, que iniciou na década de 60 e que se estendeu pela década de 70, elevou os preços dos materiais poliméricos a valores exorbitantes<sup>[22]</sup>. Como consequência, surge a necessidade de adicionar materiais mais baratos ao polímero para diminuir custo. Materiais sólidos baratos, dos mais variados tipos, foram adicionados, e as propriedades foram observadas. Isso fez com que crescesse o interesse por estes materiais derivados, os quais começaram a ser chamados de compostos. Misturas de polímero com materiais sólidos insolúveis, chamados de cargas (fillers), surgem como um importante ramo da nova família dos materiais poliméricos: os compósitos.

Avanços na área de compósitos trouxeram um volume muito grande de conhecimento sobre os efeitos sinérgicos das partícula sólidas com a matriz polimérica. Apesar disso, adicionar grandes quantidades de materiais sólidos ao polímero (em torno de 20 a 30% em volume) beneficiava algumas propriedades em detrimento de outras<sup>[22]</sup>. Algumas vezes, as cargas são usadas com outras funções diferentes das de enchimento ou de reforçantes, tais como retardantes de chama,

nucleação heterogênea, cor, tixotropia, lubrificação e para alterar as propriedades térmicas e elétricas.

Cargas podem ser definidas como materiais sólidos, não solúveis na matriz polimérica, que são adicionados aos polímeros em quantidades suficientes para diminuir os custos de produção e/ou alterar as propriedades físicas<sup>[22]</sup>. A terminologia utilizada neste assunto é bastante diversificada. Tradicionalmente costuma-se dividir entre *carga* e *reforço*. Considera-se carga como um mineral utilizado para enchimento, geralmente para fins de minimização de custos enquanto reforço para os materiais na forma de fibra, que melhora as propriedades mecânicas do polímero. Com o aumento no conhecimento nesta área, verificou-se que algumas cargas minerais também atuam como agentes de reforço em polímeros. Então, de acordo com a capacidade de reforço, passou-se a classificar as cargas como:

- *Carga inerte ou de enchimento.*
- *Carga ativa ou reforçante.*

Um compósito terá propriedades diferentes dependendo da composição e das propriedades de seus componentes. Ou seja, não há mudança nas propriedades de cada componente do compósito e sim, no volume formado por ambos. A Figura 7 esquematiza, de uma forma simplista os componentes e as características básicas do compósito.

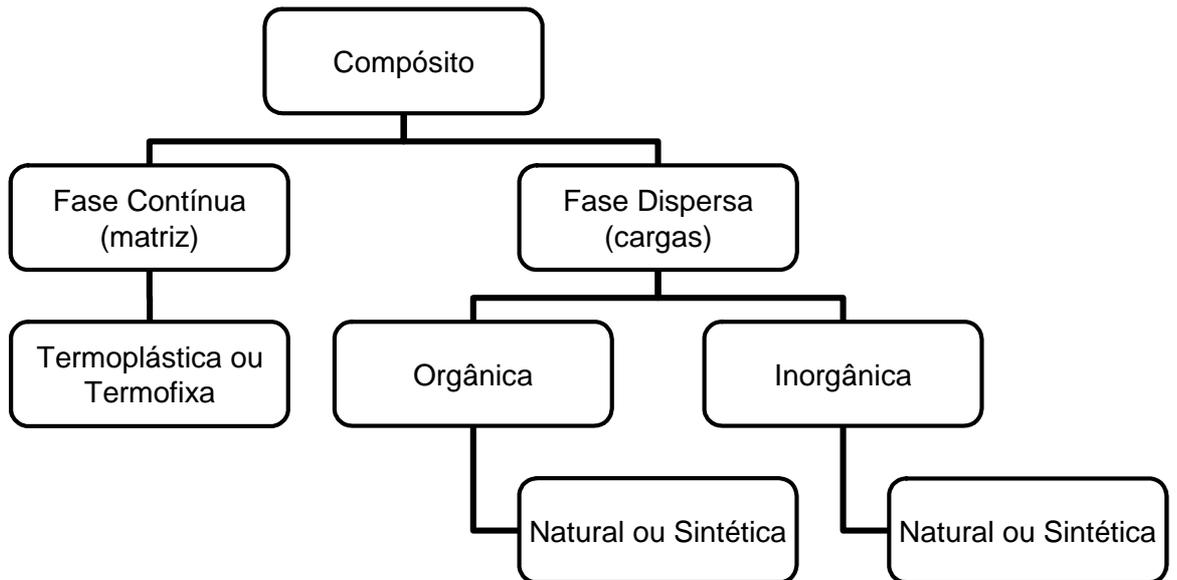


Figura 7. Componentes de um compósito polimérico com relação à natureza das fases.

Por outro lado, se um compósito é observado a nível microscópico, mais uma fase deve ser considerada: a fase formada pelo material perturbado pela presença da partícula, comumente chamada de interface. A Figura 8 esquematiza as fases que formam um compósito polimérico. Dentro da fase perturbada encontra-se a interface entre o polímero e a partícula. As características químicas do polímero e da superfície da partícula darão as características da fase perturbada.

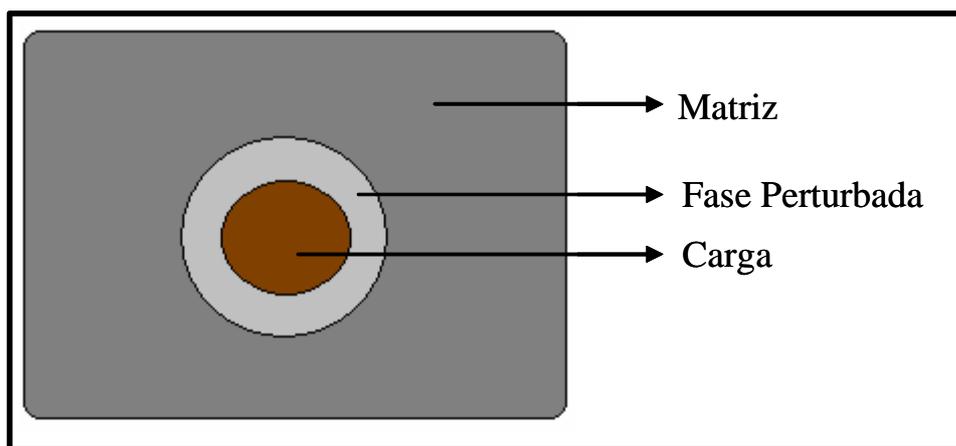


Figura 8. Fases e componentes de uma partícula imersa numa matriz polimérica.

Considerando que a partícula possua propriedades mecânicas superiores as do polímero, se a resistência à tração do compósito for maior que a resistência à tração do

polímero puro, significa que a matriz polimérica transferiu parte da tensão para a fase dispersa. De um modo qualitativo, o grau de adesão entre a partícula e o polímero pode ser medido por um ensaio de tração. Para um compósito convencional, o grau de adesão entre as fases influenciará de forma direta nas características do material. Uma fraca adesão resulta em vazios na interface, aumentando a concentração de tensões locais, o que geralmente resulta em colapso mecânico caracterizado por fratura frágil, diminuindo a resistência do material em solicitações rápidas (impacto).

Existe um conjunto de mecanismos de adesão entre os constituintes de um compósito:

*a) Adsorção e molhamento.* O molhamento eficiente da carga pelo polímero remove o ar incluso e cobre todas as protuberâncias da superfície da partícula. Este mecanismo é dependente das tensões superficiais da partícula e do polímero. Em cargas hidrofílicas onde uma camada de água cobre a superfície, este mecanismo não se mostra efetivo. A adsorção e molhamento da carga pelo polímero também influem no estado conformacional das cadeias, alterando a transição vítrea e o modo de cristalização do polímero, podendo atuar como nucleante heterogêneo.

*b) Interdifusão.* É possível formar uma ligação entre as duas superfícies poliméricas pela difusão de moléculas de uma fase para outra. A resistência de ligação depende do grau de emaranhamento moleculares gerado, que é facilitado pela presença de plastificantes ou solventes.

*c) Atração eletrostática.* Ocorre quando duas superfícies possuem cargas elétricas opostas, como nos casos de interações ácido-base e ligações iônicas. A resistência da ligação depende da densidade de cargas elétricas. Embora não seja um mecanismo decisivo, tem grande importância em alguns tipos de tratamentos superficiais de carga.

*d) Ligação química.* É a forma mais eficiente de adesão em compósitos. Ocorre geralmente com a aplicação de um agente de acoplamento na superfície da carga, que servem de ponte entre o polímero e a carga, como resultado de sua dupla funcionalidade. Agentes de acoplamento são definidos como qualquer molécula contendo dois ou mais grupos capazes de formar ligação química entre duas superfícies

de natureza química diferentes. A resistência da interface dependerá do número de ligações químicas por unidade de área de contato da interface.

*e) Adesão mecânica.* É resultado do preenchimento do polímero em entalhes da partícula, que é na verdade rugosa, com cantos vivos, cavidades e outras irregularidades. A resistência deste tipo de ligação tende a ser baixa, se comparada com as anteriores, a menos que haja uma grande concentração de ângulos de reentrância na superfície da partícula.

Comparando estes mecanismos de adesão, os mecanismos de adsorção e de ligação química são as formas mais efetivas de obtenção de reforço. Considerando a falta de afinidade inerente à diferente natureza do polímero (orgânico) e a carga (geralmente inorgânica), a modificação superficial da carga com agente de acoplamento tem grande importância na obtenção de um bom desempenho mecânico do compósito. O agente de acoplamento promove uma ligação química entre as fases ou altera a energia superficial da carga para permitir um molhamento eficiente. Este último caso é importante quando o polímero tem natureza apolar hidrofóbica (como as poliolefinas) com cargas polares hidrofílicas.

De uma forma geral, o uso de cargas inertes altera as propriedades dos polímeros. Abaixo são listadas algumas delas:

- a) Maior estabilidade dimensional da peça composta do material polimérico.
- b) Menor retração de moldagem.
- c) Menor dependência das propriedades com a temperatura.
- d) Maior rigidez.
- e) Maior dureza.
- f) Maior densidade.
- g) Maior resistência térmica (HDT).
- h) Acabamento superficial inferior.
- i) Menor resistência à tração.
- j) Menor fluência.
- k) Menor custo.

Por outro lado, o uso de cargas reforçantes apresenta um custo superior. Este tipo de carga geralmente melhora a resistência à tração e a tenacidade do material. A tenacidade à fratura, geralmente medida em ensaios de impacto, possui comportamento variado. De um modo geral, a presença de cargas rígidas em matrizes dúcteis (como é o caso do PP, ABS e PE) reduz a resistência do material ao passo que cargas rígidas em materiais frágeis (como o PS) aumentam a resistência do material. Partículas fibrosas impõem anisotropia no material pela orientação preferencial do fluxo no molde melhorando significativamente muitas propriedades numa dada direção.

As propriedades dos compósitos poliméricos dependem basicamente dos seguintes fatores:

- a) Propriedades dos componentes individuais e composição.
- b) Grau de interação entre as fases.
- c) Razão de aspecto e porosidade da carga.
- d) Grau de mistura entre os componentes.
- e) Tamanho e distribuição de tamanho das partículas.

Ao se adicionar uma carga ao polímero, para formar um material conjugado bifásico, espera-se em primeiro lugar que as propriedades do compósito sejam intermediárias entre as propriedades dos componentes individuais. Isto é chamada de regra das misturas, em que a propriedade  $P$  de um compósito é dada pela Equação 13.

$$P = P_a \cdot V_a + P_b \cdot V_b \quad \text{Equação 13}$$

Onde os índices  $a$  e  $b$  refere-se aos dois componentes e  $V$  é a fração volumétrica dos mesmos. A regra de mistura, com raras exceções, só é verificada na prática quando a adesão entre os dois componentes é perfeita. No outro extremo, onde a adesão entre os componentes é muito fraca, a Equação 14 é proposta.

$$P = \frac{P_a \cdot P_b}{P_a \cdot V_a + P_b \cdot V_b} \quad \text{Equação 14}$$

Estas equações são as mais simples. Existe uma série de modelos para prever as propriedades dos compósitos utilizando diferente grau de interação entre as fases. De qualquer modo estas previsões são bastante limitadas pelas particularidades de cada sistema.

## 2.3 HÍBRIDOS E NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

### 2.3.1 - Nova Geração de Materiais: Híbridos

Recentes rupturas tecnológicas e necessidades de novas funções têm gerado uma forte demanda por novos materiais<sup>[17]</sup>. Materiais como metais, cerâmicas, polímeros, não possuem por si só, todas as características desejadas. Com isso, o esforço científico resultou em formar uma nova classe de materiais chamados de *materiais híbridos*. Este termo exprime a contribuição de propriedades desejadas de materiais de classes diferentes, acumuladas num único material. A Figura 9 sintetiza esta definição.

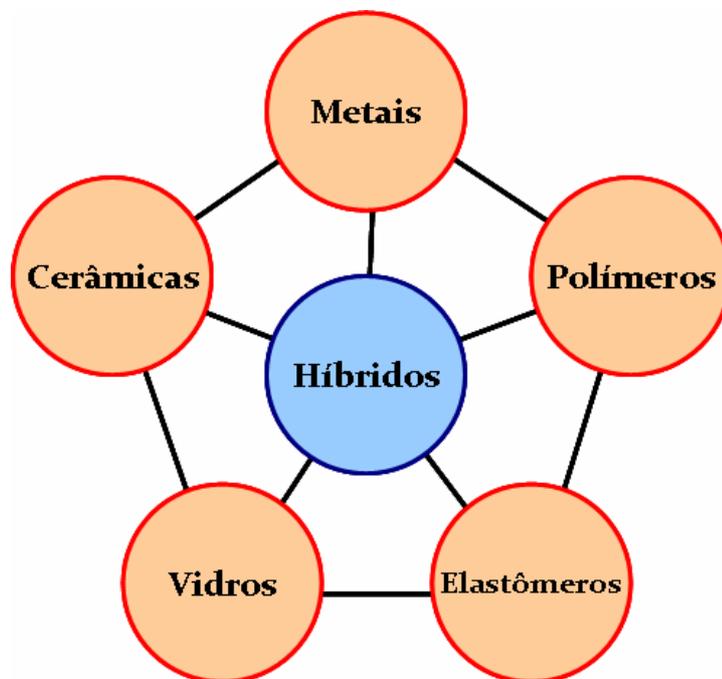


Figura 9. Nova classe de materiais chamados de híbridos e sua relação com os materiais clássicos<sup>[23]</sup>.

O termo "híbrido", apesar de exprimir uma nova classe de materiais, está longe de ser novo. Encontramos na mitologia grega o *grifo*, um ser híbrido que aliava o corpo

de leão à perspicácia e capacidade de voar conferida pela cabeça e asas de uma águia, resultando num temeroso guardião do templo dos Deuses (Figura 10)<sup>[24]</sup>. Mas não só na imaginação humana povoam a existência de seres híbridos. Na própria natureza existem materiais híbridos admiráveis, sintetizados através de processos químicos em meio aquoso, sob condições de pressão e temperatura ambientes, com mecanismos de “automontagem” envolvendo interações eletrostáticas, ligações de pontes de hidrogênio ou forças de van der Waals<sup>[24]</sup>. O conceito de ligação e estrutura destes materiais é extensivamente estudado por muitos cientistas com o intuito de entender o processo fundamental de sua formação e transferir este entendimento para a síntese de novos materiais. Esta área é chamada de biomimetização. A idéia de sintetizar materiais com característica inorgânica e orgânica, em temperatura ambiente e em condições brandas de pH, e com fino controle morfológico, fascina muitos cientistas e pode trazer importantes contribuições para o desenvolvimento industrial.



Figura 10. Grifo: ser híbrido da mitologia grega mostrando que a idéia de a cinergia produzida pela junção de naturezas diferentes é uma idéia antiga.

A origem exata do início da manipulação de substâncias para a formação de híbridos pelo homem não é conhecida por nós<sup>[17]</sup>. Sabe-se que há milhares de anos atrás, o homem já misturava substâncias orgânicas com inorgânicas para produzir tintas, com as quais pintavam figuras muito duráveis e que ajudaram o homem moderno entender um pouco sobre a cultura de seu ancestral pré-histórico. O próprio uso de partículas inorgânicas para modificar as propriedades de polímeros, que se difundiu na década de

60, traz um pouco deste conceito, ou de certa forma, a tentativa de obter materiais deste tipo.

Segundo Kickelbick<sup>[17]</sup>, híbridos podem ser definidos como todo material que contém fases de naturezas diferentes blendadas em escala molecular. Uma definição mais detalhada distingue as interações em vários níveis de natureza de ligação (Figura 11). A Classe I de híbridos é formada pelas interações fracas entre as duas fases, enquanto que as seguintes são caracterizadas por possuir forte interação entre os componentes ou fases. A Tabela III mostra a extensa faixa de energia de interações que pode haver entre os componentes compostos pelas cinco classes de ligações químicas mostrada na Figura 11.

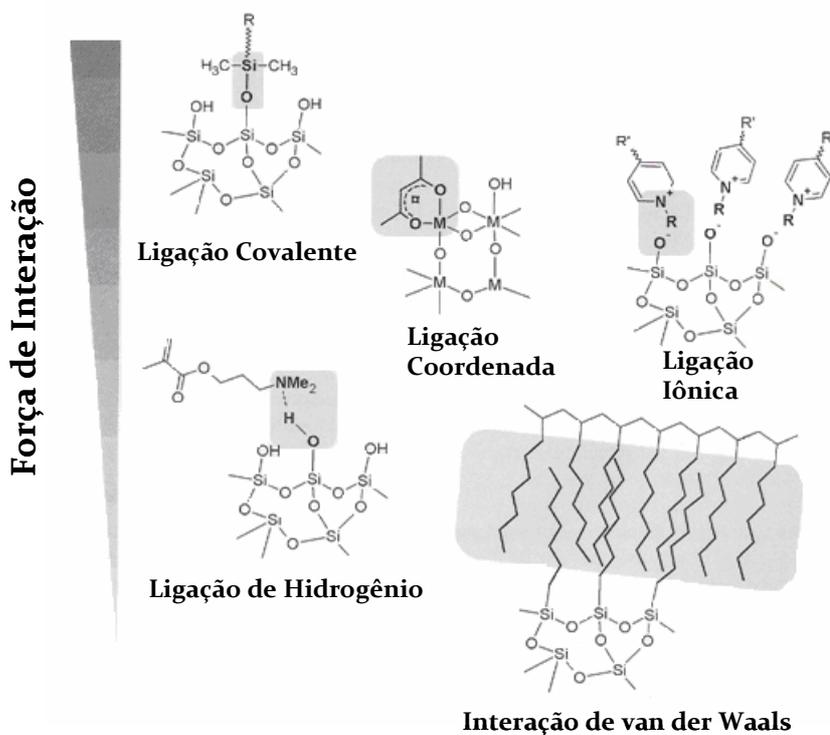


Figura 11. Típicas interações seletivas aplicadas a materiais híbridos e suas forças relativas<sup>[17]</sup>.

Tabela III. Diferentes tipos interações ou ligações químicas, suas respectivas energias de ligação, alcance e caráter (quanto sua seletividade e direção preferencial)<sup>[17]</sup>.

Classe	Tipo de Interação	Energia de Interação [kJ/mol]	Faixa	Caráter
I	van der Waals	~ 50	curta	não seletiva, não direcional
II	Ligação H	5-65	curta	seletiva, direcional
III	Ligação Coordenada	50-200	curta	direcional
IV	Iônica	50-250[a]	longa	não seletiva
V	Covalente	350	curta	predominantemente irreversível

a) Dependendo do solvente e do íon. Dados para o meio orgânico.

A grande vantagem de usar materiais híbridos orgânico-inorgânicos é, sem dúvida, a de combinar, no produto final, as propriedades dos componentes orgânicos e inorgânicos. A Tabela IV contém algumas propriedades e características gerais destes dois tipos de materiais. Devido à vastidão de propriedades, a combinação de materiais em híbridos torna-se uma tarefa criativa, com uma infinidade de combinações, o que é muito atrativo tecnologicamente.

Tabela IV. Comparação das propriedades gerais entre materiais típicos inorgânicos e orgânicos (polímeros). As diferentes propriedades dão uma noção das propriedades finais dos híbridos que seriam formados a partir destes dois tipos de materiais<sup>[17]</sup>.

Propriedades	Orgânicos (polímeros)	Inorgânicos
Natureza da Ligação	Covalente (C-C), van der Waals, Ligação H	iônico ou iônico-covalente (M-O)
Tg	Baixa (-120°C a 200°C)	Alta (>> 200°C)
Estabilidade Térmica	Baixa (< 350°C a 450°C)	Alta (>> 100°C)
Densidade	0,9 a 1,2	2 a 4
Índice de Refração	1,2 a 1,6	1,15 a 2,7
Propriedades Mecânicas	Elásticos Plásticos Borrachosos (dependendo da Tg)	Rígidos Tenazes Frágeis
Hidrofobicidade	Hidrofílicos/Hidrofóbicos	Hidrofílicos
Permeabilidade	+/- Permeáveis a Gases	Baixa Permeabilidade a Gases
Propriedades Eletrônicas	de Isolante a Condutíveis Propriedades Redox	Isolantes a Semicondutores Propriedades Redox Propriedades Magnéticas
Processabilidade	Alta	Baixa para Partículas Alta para Sol-Gel Coatings

Uma outra força motriz da área de materiais híbridos é a possibilidade de formar materiais multifuncionais. Um exemplo típico disso é a incorporação de agregados inorgânicos ou nanopartículas com propriedades óticas, eletrônicas ou magnéticas específicas à matriz polimérica.

### 2.3.2 - Nanocompósitos de Matriz Polimérica

O termo "nanocompósito" descreve um material de duas fases, onde uma das fases está dispersa na segunda, a nível nanométrico ( $10^{-9}$  m). Nanocompósito é um termo bastante novo<sup>[1]</sup>. No entanto, se consultarmos a bibliografia do passado, uma grande quantidade de trabalhos poderia, hoje, ser classificada como o que chamamos de nanocompósitos. O primeiro trabalho que poderia ser classificado nesse termo foi publicado em 1950 numa patente (US 2,531,396) de autoria da National Lead Company. O segundo trabalho foi uma patente japonesa de 1976. Após, somente na década de 90 este assunto volta a ser tema de interesse e novas publicações aparecem. Além de Patentes, pode-se citar o trabalho de Blumstein, que polimerizou metilmetacrilato, que foi adsorvido em Montmorilonita e, após, notou um crescimento orientado do polímero<sup>[17]</sup>.

Dois fatos históricos marcaram esta nova área emergente e consolidaram o termo *nanocompósito*<sup>[25]</sup>: primeiro, o relatório do grupo de pesquisadores da Toyota em 1989<sup>[1]</sup> sobre nanocompósitos de Poliamida-6, onde o grupo noticiou o uso de Montmorilonita como nanopartícula<sup>[26]</sup>. O fato de que pequena quantidade desta argila ter resultado em aumentos significativos em propriedades mecânicas e térmicas, desviou muitos olhares científicos para esta área. Eles observaram que uma pequena adição de 5% de argila em Nylon resultou num aumento de 40% na resistência à tração, 68% de aumento no módulo elástico na tração, 60% de aumento na resistência à flexão, aumento de 126% no módulo elástico na flexão, ao passo que a temperatura de distorção térmica aumentou de 65°C para 152°C, e isso com um leve detrimento da resistência ao impacto de aproximadamente 10%. O segundo fato se traduz nos trabalhos de Vaia<sup>[27]</sup> e colaboradores, que mostraram que era possível misturar silicatos lamelares ao polímero fundido, sem a necessidade do uso de solventes orgânicos.

A natureza é rica em exemplos destes materiais que podem ser classificados no conceito de nanocompósitos. Alguns destes, sintetizados através de processos químicos em meio aquoso, sob condições de pressão e temperatura ambientes, por meio de mecanismos chamados de "automontagem", envolvem interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio ou forças de van der Waals. Alguns exemplos típicos são o nacre (revestimento das pérolas) que consiste em lamelas nanométricas de aragonite ( $\text{CaCO}_3$ ),

dispersas numa mistura de proteínas e polissacarídeos, os ossos, os dentes e as conchas de alguns moluscos, que apresentam propriedades mecânicas extraordinárias. Estes materiais apresentam sinergias perfeitas entre seus componentes<sup>[24]</sup>.

Nanocompósitos poliméricos têm sido uma área de intensa pesquisa acadêmica e industrial nos últimos 25 anos. Representam uma alternativa radical aos compósitos poliméricos clássicos ou às blendas poliméricas. Em contraste aos compósitos convencionais, onde a carga possui dimensões na ordem de microns, os nanocompósitos apresentam cargas com dimensões na ordem de poucos nanômetros - em torno de 10.000 vezes mais fino que o cabelo humano. O valor desta nova tecnologia não se baseia somente no aumento de propriedades mecânicas em relação ao polímero puro, nem a substituição da tecnologia corrente de compósitos e blendas tradicionais. Em vez disso, esta tecnologia vem acrescentar novas propriedades que são ausentes no polímero puro, sem sacrificar a processabilidade, propriedades mecânicas ou aumento de peso. Nesses materiais, tais propriedades são alcançadas com pequena concentração de cargas na matriz. Na grande parte dos trabalhos publicados, uma concentração de 1 a 5 % em volume era suficiente para alcançar as propriedades que compósitos poliméricos clássicos só atingem com teores típicos de 10 - 30 %.

Mas quais são as características que tornam estes materiais tão diferentes dos compósitos convencionais, chegando ao ponto de merecerem uma classe exclusiva e um papel de "nova ciência"? Como está exemplificado na Figura 12: partículas com geometria de tubos (nanotubos de carbono, "whiskers" de celulose, etc.) ou placas (grafite esfolhado, silicato lamelar, etc.), as dimensões nanoscópicas e a extrema razão de aspecto resultam em seis características inter-relacionadas que distinguem os nanocompósitos dos compósitos convencionais<sup>[13]</sup>:

1. Baixo limite de percolação (~ 0,1 - 2 % vol.).
2. Correlação partícula-partícula surgindo à baixa fração volumétrica ( $\Phi_c < 0,001$ ).
3. Elevada concentração de partícula por unidade de volume de partícula ( $10^6 - 10^8$  partícula por  $\mu\text{m}^3$ ).
4. Elevada Área Específica por unidade de volume de partícula ( $10^3 - 10^4 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ ).

5. Pequena distância entre partículas (10 - 50 nm a  $\Phi \sim 1-8$  % vol.).
6. Ordens de grandeza comparáveis entre as dimensões da nanopartícula, distância entre partículas e volume de relaxação das cadeias do polímero.

No caso particular de partículas com forma esférica, as duas primeiras características não são observadas devido à pequena razão de aspecto inerente a esta geometria. Todavia, nanocompósitos contendo partículas com baixa razão de aspecto podem ser considerados como materiais intermediários entre os compósitos clássicos e os nanocompósitos formados por sistemas particulados possuindo elevada razão de aspecto<sup>[13]</sup>.

As nanocargas podem ser divididas em três tipos, em função da geometria da fase dispersa:

1. Isodimensionais: Quando as três dimensões são da ordem de nanômetros. Que tem como exemplo as nanopartículas esféricas de sílica.

2. Bidimensionais: Quando duas dimensões são da ordem de nanômetros. Que têm como exemplos, o nanotubo de carbono e os “whiskers” de celulose.

3. Tridimensionais: Quando apenas uma dimensão está na escala nanométrica, sob a forma de lâminas (materiais lamelares). Que tem como exemplo os argilominerais do tipo esmectitas.

Neste momento é importante diferenciar nanocompósito de nanocarga. Nanocarga é todo agregado de partícula de dimensões nanoscópicas passíveis de serem separadas e dispersas numa matriz polimérica por meios conhecidos de dispersão (extrusão, solvente, etc.). Por outro lado, nanocompósito são sistemas multifásicos onde a fase dispersa contém partículas nanoscópicas dispersas uniformemente na matriz. Transformar um sistema composto por nanocarga em um nanocompósito é o grande desafio da nanociência moderna.

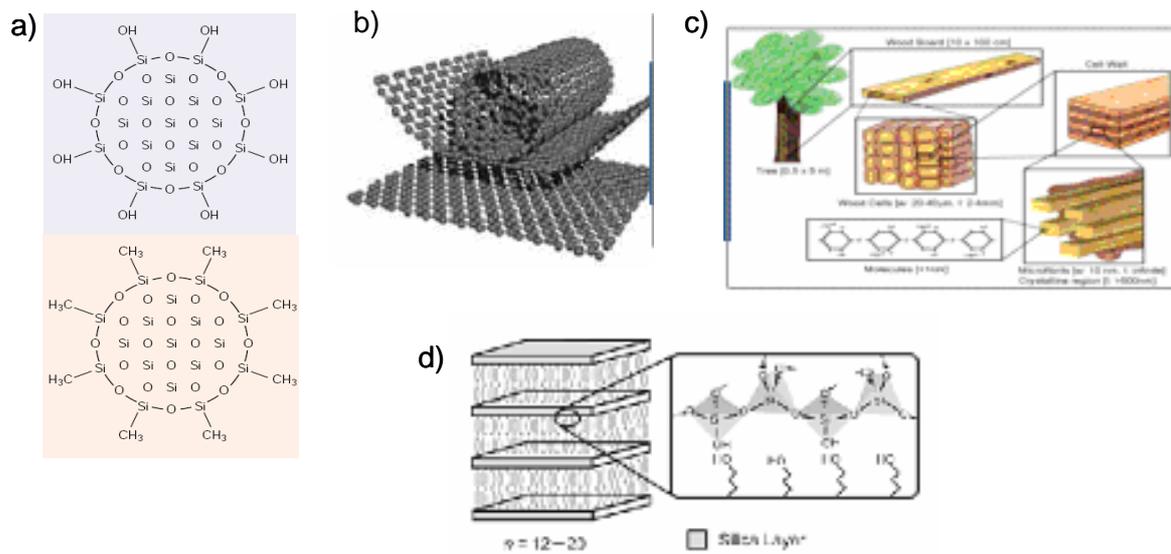


Figura 12. Partículas exemplificando a classificação dos nanocompósitos em função da geometria da fase dispersa. (a) Nanopartícula esférica de sílica, (b) nanotubo de carbono, (c) whiskers de celulose e (d) argilomineral tipo esmectita.

De um modo genérico e como já foi discutido para os compósitos clássicos, um nanocompósito pode ser dividido em três componentes: a matriz, a partícula reforçante e a região interfacial. A região interfacial é responsável pela "comunicação" entre a matriz e a carga. Ela possui propriedades diferentes da matriz devido à proximidade com a superfície da carga. Nominalmente, a extensão desta região perturbada pela interação da matriz com a superfície da partícula estende-se no volume da matriz numa extensão de quatro vezes o raio de giro -  $R_g$  - das cadeias poliméricas, as quais possuem valores típicos da ordem de grandeza de dezenas de nanômetros<sup>[13]</sup>. Em nanocompósitos, diferentemente dos compósitos convencionais, a distância entre partículas é comparável com esta dimensão ( $\sim 10$  nm) e, por conseqüência, o volume relativo da fração interfacial aumenta drasticamente assim que a partícula assume tamanhos menores. Para os polímeros, o raio de giro -  $R_g$  é o parâmetro espacial chave para o qual a maioria das propriedades dinâmicas e estáticas dos polímeros podem ser relacionadas. A Figura 13<sup>[13]</sup> compara duas escalas morfológicas, sendo a figura superior representa um "macro" compósito clássico, contendo fibras com dimensões de  $1\mu\text{m} \times 25\mu\text{m}$ , mergulhadas numa matriz amorfa, para com um sistema de nanopartículas fibrilares, com a mesma fração volumétrica, mas com dimensões de  $1\text{nm} \times 25\text{nm}$ , ocupando o mesmo volume de matriz amorfa - figura inferior. Pode-se observar o grande aumento do volume da região interfacial (região verde) quando

partículas contendo dimensões na ordem micrométrica são substituídas pela mesma fração volumétrica de partículas com dimensões de ordem nanométrica. Neste tipo de sistema, as propriedades macroscópicas do material serão influenciadas pelas propriedades do material interfacial. Material perturbado pela presença da partícula. E no caso de um nanocompósito idealizado, o aumento da densidade de partículas para a mesma fração volumétrica, a distância média entre partículas  $\langle l \rangle$  é comparável ao tamanho da região interfacial, o que faz com que as macro propriedades tendam às propriedades das regiões interfaciais.

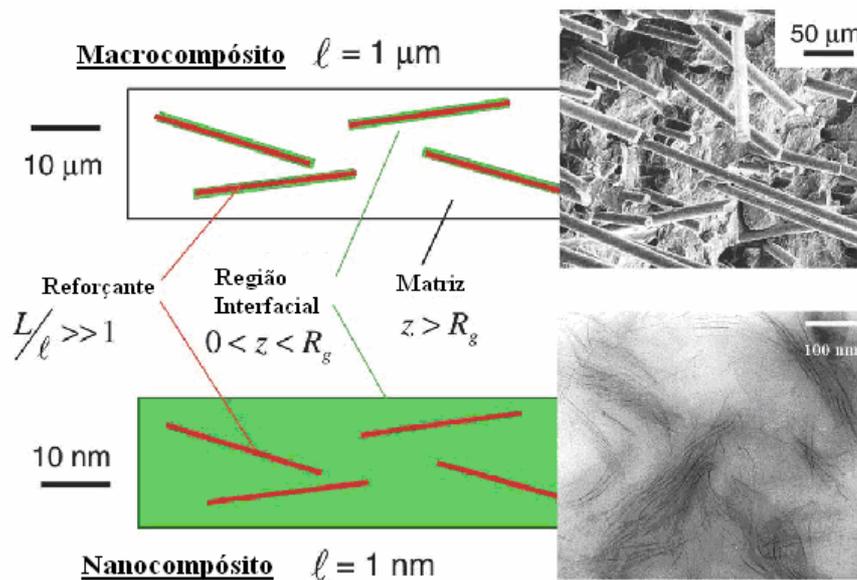


Figura 13. Comparação esquemática de um "macro"-compósito contendo fibras com dimensões (l x L) 1 μm x 25 μm dispersas numa matriz amorfa e um "nano"-compósito contendo a mesma fração volumétrica, mas dimensões de 1 nm x 25 nm. Ao lado, microscopia eletrônica de varredura de uma poliolefina carregada com fibra de vidro (fibra com 15 μm de espessura) e abaixo, uma microscopia eletrônica de transmissão da montmorilonita em matriz epoxi (espessura de 1 nm) <sup>[13]</sup>.

Para quantificar a concepção acima, Vaia e Wagner <sup>[13]</sup> discutem a dependência da área interfacial por volume de carga ( $\mu\text{m}^{-1} = \text{m}^2/\text{mL}$ ) em relação à razão de aspecto -  $\alpha$ . e a maior dimensão da partícula - L (μm). Razão de aspecto maior que 1 corresponde às partículas que tendem à forma de bastão, enquanto que razão de aspecto menor que 1 corresponde às partículas que tendem à forma de placas (Figura 14). A grande maioria dos minerais usados como carga, possui pequena razão de aspecto (0,2 a 5) e aglomerados com dimensões entre 0,1 a 10 μm, o que resulta em uma área interfacial

por volume de partícula na faixa de 1 a 100  $\mu\text{m}^{-1}$ . Em comparação, fibras de elevada razão de aspecto usadas como reforçantes, possuindo diâmetros entre 10-50  $\mu\text{m}$  e comprimentos maiores que 100  $\mu\text{m}$  produzem uma área interfacial por unidade de volume de carga de 0,1 a 10  $\mu\text{m}^{-1}$  - uma a três ordens de grandeza menores que das cargas minerais. Por outro lado, nanocargas, tais como nanofibras de carbono e nanoplacas de montmorilonita, geram de uma a três ordens de grandeza mais área interfacial por unidade de volume do que as cargas minerais.

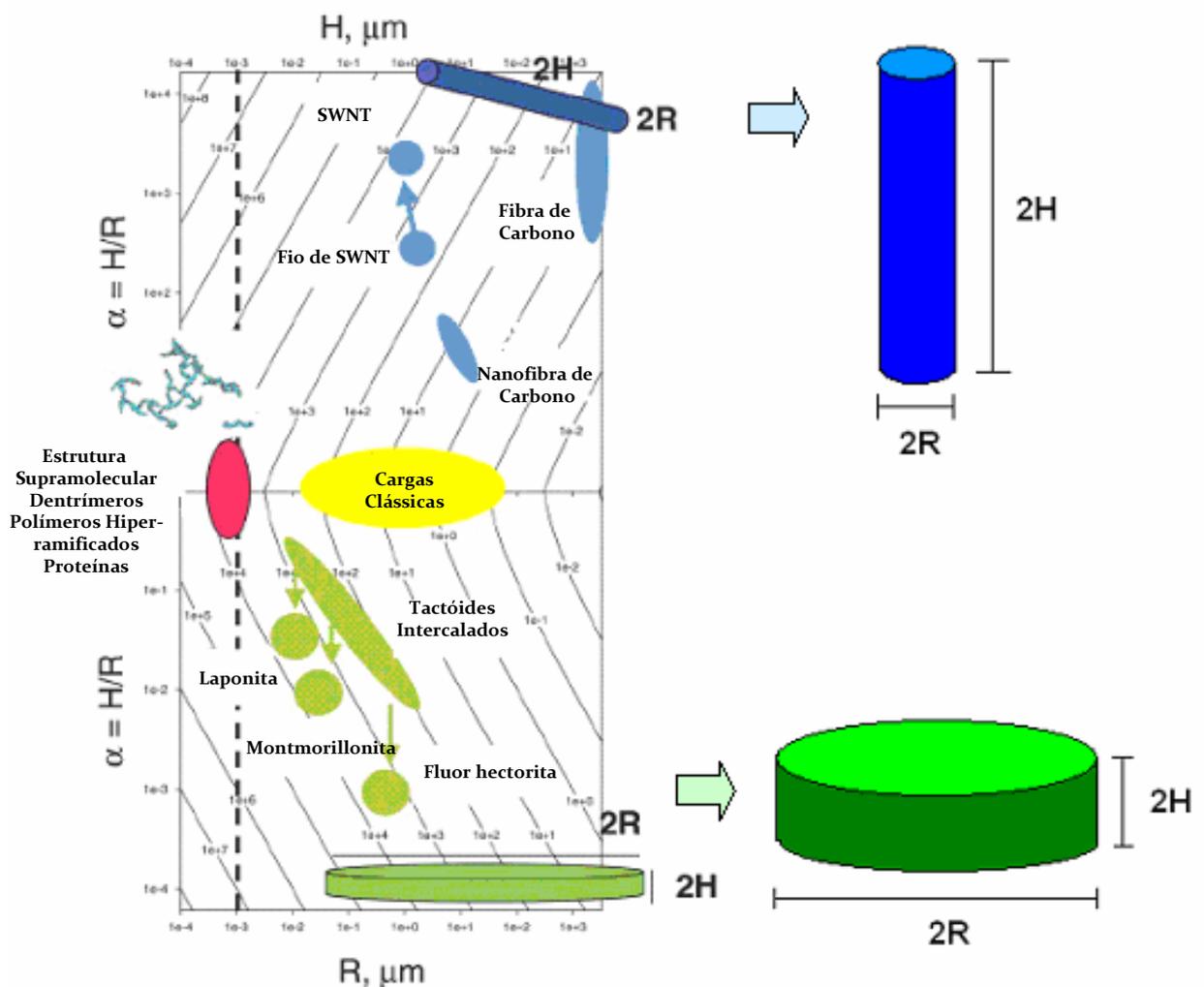


Figura 14. Isolinhas logarítmicas da área interfacial / unidade volumétrica das partículas ( $\mu\text{m}^{-1}$ ) com respeito à razão de aspecto,  $\alpha = H/R$ , e a maior dimensão da partícula ( $R = \text{raio}$ ,  $H = \text{comprimento}$ ) baseado na aproximação da geometria da partícula a um cilindro<sup>[13]</sup>.

Na Figura 14 podemos observar que partículas com razões de aspecto extremas (por exemplo, nanotubos de carbono e placas de Montmorillonita totalmente esfoliadas) geram uma quantidade de material interfacial comparável com as proteínas e

dentrímeros. Aqui, totalmente esfoliado significa que a distância média entre partículas -  $\langle l \rangle$  - torna-se máxima para dada fração volumétrica. Além disso, para um nanocompósito idealizado, a distância média entre partículas -  $\langle l \rangle$  - está na mesma ordem de grandeza do Raio de Giro das cadeias poliméricas -  $R_g$  - uma escala de comprimento fundamental da matriz, como já foi comentado. O comprimento -  $L$  - da partícula também está na mesma ordem de grandeza que  $R_g$ . O que leva a crer que o conhecimento aplicável a compósitos tradicionais não são diretamente aplicáveis a estes sistemas contendo nanocargas. Por fim, topologicamente, sistemas nano estruturados interagem com numerosos sistemas macromoleculares, tais como polímeros semicristalinos, copolímeros em bloco e cristais líquidos poliméricos.

Em resumo, tudo que foi discutido acima justifica todo o esforço despendido no estudo de sistemas contendo duas nanocargas com razões de aspecto extremas: nanotubos e de carbono e a montmorilonita. Sendo que industrialmente, por questões de custo, a última tornou-se mais atraente.

### 2.3.3 Nanopartículas Tipo Esmectita

Existe um grande número de materiais lamelares que podem ser usados como nanocargas em nanocompósitos poliméricos (Tabela V).

Tabela V. Exemplos de cristais lamelares suscetíveis à intercalação por polímeros, divididos por sua natureza química<sup>[28]</sup>.

Natureza Química	Exemplos
Elemento	Grafite <sup>[29]</sup>
Metal Calcogênio	(PbS) <sub>1,8</sub> (TiS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>[30]</sup> , MoS <sub>2</sub> <sup>[31]</sup>
Óxidos Metálicos	TiO <sub>2</sub> <sup>[32]</sup>
Óxidos de Carbono	Óxido de Grafite <sup>[33]</sup>
Fosfatos Metálicos	Zr(HPO <sub>4</sub> ) <sup>[34]</sup>
Argilas e Silicatos Lamelares	Montmorilonita, Hectorita, Talco, etc.
Duplohidróxidos lamelares	M <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>16</sub> CO <sub>3</sub> .nH <sub>2</sub> O; M=Mg <sup>[35]</sup> , Zn <sup>[36]</sup>

Dentre as partículas candidatas a serem usadas em nanocompósitos, as esmectitas possuem o papel principal. Esmectita<sup>[28]</sup> é o nome de um grupo de aluminossilicatos de sódio, magnésio, cálcio, ferro, potássio e lítio, que possui como principal argilomineral a Montmorilonita. A rocha na qual as esmectitas são dominantes é

chamada de bentonita. Os argilominerais deste grupo são constituídos por duas folhas de tetraedros de silicato com uma folha central de octaedros de alumínio, unidas entre si por oxigênio comuns às folhas<sup>[28]</sup>, como mostra a Figura 15.

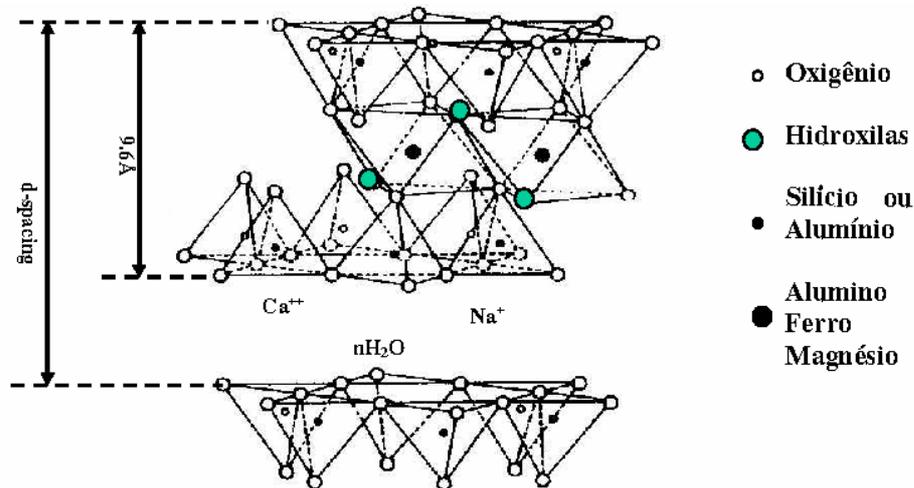


Figura 15. Estrutura idealizada para a Montmorilonita, proposta por Hoffmann, Endell e Wilm<sup>[37]</sup>, mostrando duas camadas tetraédricas fundidas, formando uma camada octaédrica. Os pontos cinza e preto indicam as localizações das substituições isomorfas nos sítios octaédricos e tetraédricos, respectivamente.

Argilas esmectitas, tais como a montmorilonita, a hectorita e a saponita, têm sido vastamente estudadas devido a sua excelente habilidade de intercalação. Todas elas contêm duas placas tetraédricas com uma placa central, octaédrica. Na folha tetraédrica, os tetraedros de silício unem suas bases compartilhando vértices ocupados por oxigênio (oxigênios basais). O quarto vértice do tetraedro (oxigênio apical) se orienta para o interior da camada estrutural, de maneira que forma parte do poliedro da folha octaédrica. O cátion dominante na folha tetraédrica é o  $Si^{+4}$  que pode ser substituído pelo  $Al^{+3}$  e, ocasionalmente por  $Fe^{+3}$ <sup>[38]</sup>.

A folha octaédrica consiste de dois planos de oxigênios apicais e grupos de hidroxilas, que formam octaedros unidos lateralmente ao compartilhar arestas, e uma série de cátions situados nos vazios octaédricos resultantes do empacotamento dos oxigênios. A folha octaédrica se denomina dioctaédrica quando dois de cada três vazios disponíveis estão ocupados por cátions trivalentes, e trioctaédrica, quando três vazios estão ocupados por cátions bivalentes. Os cátions presentes na folha octaédrica são principalmente  $Al^{+3}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$  e  $Fe^{+3}$ . Outros elementos de transição, exceto  $Sc^+$  e o

$\text{Li}^+$  também foram localizados nos vazios octaédricos. Além disso, os ânions  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{OH}^-$  podem ser substituídos por  $\text{F}^-$  e  $\text{Cl}^-$  [38].

A região interlamelar das esmectitas é caracterizada por conter íons. Estes íons estão presentes devido ao fato de que cargas elétricas estão presentes devido a uma descompensação elétrica originada pelos seguintes mecanismos [38]:

- Substituição de  $\text{Si}^{+4}$  por  $\text{M}^{+3}$  na folha tetraédrica.
- Substituição de  $\text{M}^{+2}$  por  $\text{M}^+$  ( $\text{Li}^+$ ) ou pela substituição de  $\text{M}^{+3}$  por  $\text{M}^{+2}$  na folha trioctaédrica e dioctaédrica, respectivamente. Também pode ocorrer na folha octaédrica de esmectitas trioctaédricas, substituições de  $\text{M}^{+2}$  por  $\text{M}^{+3}$  que originam um excesso de carga positiva.
- Presença de vacâncias octaédricas (defeitos estruturais).

Portanto, estes mecanismos originam um excesso de carga negativa na superfície basal das camadas estruturais das esmectitas, entre 0,4 e 1,2 por unidade de fórmula ( $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ), e paralelamente uma deformação das células estruturais. O número de cátions interlamelares é estequiométrico com relação à carga negativa.

Os cátions divalentes  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{+2}$  e monovalentes são os mais freqüentes na região interlamelar - que são chamados de cátions intralamelares. Mas também podem estar presentes  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{H}^+$  e outros. Os cátions interlamelares, abaixo de  $100^\circ\text{C}$ , encontram-se hidratados e são facilmente trocáveis quando entram em contato com soluções ricas em outros cátions. O espaço interlamelar nas esmectitas pode estar ocupado não só por água e/ou por cátions inorgânicos, como também por cátions orgânicos polares. Estes atuam como moléculas ao redor dos cátions compensadores.

O grupo das esmectitas forma junto com a caolinita e ilita, os três grupos mais comuns que se diferenciam entre os minerais de argila. As esmectitas são filossilicatos caracterizadas por um espaçamento interlamelar de  $14 \text{ \AA}$ , que apresentam propriedades de trocas iônicas e caráter expansível, isto é, podem incluir água e líquidos orgânicos polares entre suas lâminas estruturais, o que dá lugar a modificações nas dimensões de sua estrutura cristalina [38]. Particularmente, a Montmorilonita possui a fórmula idealizada  $\text{M}^{+0,33}[(\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]^{-0,33}$ , sendo M o cátion intercambiável da galeria. A carga das folhas tetraédricas e octaédricas é representada por  $\text{IV}=0$  e  $\text{VI}=-$

0,33, respectivamente. Sendo os números romanos, o número de faces de cada geometria. Com o uso de microscopia eletrônica, é possível observar seus agregados com dimensões na faixa de 0,1 a 10  $\mu\text{m}$ . Estes agregados são formados por partículas primárias (unidade estrutural), as quais consistem de um número de lamelas superimpostas.

Além da Montmorilonita, podemos citar outros argilominerais importantes do grupo das esmectitas, como a hectorita, saponita, beidelita, nontronita, etc. Duas características particulares destes silicatos lamelares os tornam atraentes a nível tecnológico<sup>[25]</sup>: a primeira é a habilidade em dispersar-se em lamelas individuais. A segunda é a capacidade de modificar sua superfície por meio da troca de seus íons por cátions orgânicos e inorgânicos.

Além do grupo das esmectitas, outro grupo mineral do tipo lamelar 2:1 é o do talco e da pirofilita. Sendo que a principal característica deste grupo é a incapacidade de fazer troca iônica na estrutura das lamelas. A consequência disso é a ausência de carga interlamelar -  $z = 0$ , sendo  $z$  a quantidade de carga lamelar por fórmula unitária ( $\text{T}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , T, o metal). Tendo-se  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  para o talco e  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  para a pirofilita. Outra característica consequente da ausência de troca iônica é a ausência de material interlamelar. A força principal de junção das lamelas são as ligações de van der Waals. Essa força fraca explica a razão destes minerais serem tão macios e possuírem excelente clivagem, uma propriedade chamada de "escorregadicidade" e de possuírem elevado grau de desordem no empilhamento das lamelas<sup>[39]</sup>.

Apesar das esmectitas possuírem vantagens como abundância natural e capacidade de troca iônica interlamelar com cátions iônicos permitindo variado grau de afinidade com inúmeros polímeros, algumas outras características limitam seu uso em algumas aplicações<sup>[3]</sup>. Para o uso como nanocompósitos em poliolefinas, as esmectitas naturais precisam ser modificadas com cátions orgânicos (geralmente são usados sais orgânicos de amônio quaternário) para aumentar sua afinidade (organofilicidade). Nesse contexto, o uso de argilas naturais modificadas com sais orgânicos possui as seguintes desvantagens:

1 - Presença de metais pesados como Cr e Cd<sup>[4, 89]</sup>.

2 - Presença de cor devido à presença de Fe<sup>[4]</sup>.

### 3 - Toxidade dos sais de amônio quaternário <sup>[6, 7, 117]</sup>.

Argilas naturais possuem três tipos de contaminantes primários<sup>[40]</sup>: presença de placas soldadas devido a defeitos cristalográficos, presença de partículas de poeira (cerca de 0,3 a 2 % (massa)), principalmente quartzo com, no mínimo, 300 nm de diâmetro) e a presença de silicatos amorfo. O que torna necessário uma série de processos de purificação. Embora a Montmorilonita seja abundante e relativamente barata, sua principal desvantagem é de ser um mineral que possui composição variável e numerosos contaminantes que são extremamente difíceis de eliminar. Por outro lado, Carrado e colaboradores<sup>[2]</sup>, em trabalhos com argila sintética têm mostrado algumas vantagens frente às argilas naturais, tais como reprodutibilidade de propriedades, ajuste fino da estrutura, tais como tamanho de poro, razão de aspecto, etc.

O segmento de embalagens de alimentos é um importante Mercado para as poliolefinas. E para atuar em tal mercado, tais embalagens devem possuir características especiais. Como qualquer outro material que irá entrar em contato com alimentos, os filmes poliolefínicos não devem conter nenhuma substância química que pode trazer algum dano à saúde humana. O Órgão brasileiro que regulamenta e fiscaliza estes produtos é chamado de ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. A chamada "Lista Positiva de Polímeros e Resinas para Embalagens e Equipamentos Plásticos em Contato com Alimentos" contém as substâncias que podem fazer parte da formulação de embalagens plásticas. A presença de metais pesados e de sais de amônio quaternário, portanto, inviabiliza a comercialização de filmes poliméricos que entrariam em contato com alimentos impedindo, assim, o uso deste tipo de nanocarga nesses materiais.

Além do uso em embalagens, o uso de nanocompósitos poliméricos em aplicações puramente estruturais, como é o caso das indústrias automotivas e eletroeletrônicas, onde aspectos como distribuição do tamanho de partícula e razão de aspecto são extremamente importantes, tem exigido um aumento crescente na qualidade da nanocarga. Conseqüentemente, tem havido um crescente interesse em materiais lamelares sintéticos ou semi-sintéticos com propriedades físico-químicas bem controladas<sup>[40]</sup>. Embora os experimentos com estes sistemas sejam essenciais para o desenvolvimento do conhecimento básico do fenômeno da esfoliação e intercalação,

somente uma pequena quantidade de materiais sintéticos tem sido usada para produzir nanocompósitos poliméricos<sup>[40]</sup>.

## **2.4 NANOPARTÍCULAS SINTÉTICAS**

### **2.4.1 Química Sol-Gel de Materiais Silicatos**

O início do processo Sol-Gel como hoje conhecemos, começou na metade do Século XIX com a produção de materiais cerâmicos e vítrios com estudos de Ebelman e Graham. Estes pesquisadores observaram que a hidrólise ácida de tetraetilortossilicato - TEOS - levada a formação de materiais vítreo de sílica. Fibras podiam ser produzidas pela fiação do gel viscoso e também, lentes monolíticas poderiam ser obtidas. No entanto, eram necessários tempos extremamente longos (em torno de um ano) de cura para evitar que as peças se fraturassem em pó. Isso diminuiu muito o interesse econômico pelo processo.

A grande explosão de interesse pela química Sol-Gel só veio com o notável trabalho de W. A. Patrick, que foi o pioneiro no campo de dessecantes, catalisadores e materiais absorventes de sílica gel. Isso gerou uma série de artigos, Patentes uma quantidade muito grande de dados que foram se acumulando com a experiência com estes tipos de materiais. Mas, somente depois dos modernos adventos de caracterização é que se consolidaram bases sólidas do entendimento dos mecanismos básicos desta Ciência.

#### **2.4.1.1 Introdução à Química Sol-Gel<sup>[41, 42]</sup>**

Sol é uma dispersão coloidal de partículas suspensas num fluido matriz, em movimento Browniano. Colóides são suspensões de partículas linearmente dispersas na faixa de 1 - 10.000 nm (10 Å a 1 µm). Uma suspensão estável de partículas coloidais pode ser entendida pela Lei de Stoke, considerando as partículas esféricas. Considerando a equação gravitacional e forças de fricção:

A Taxa de Sedimentação  $dx/dt = \frac{[(4\pi r^3/3)(\rho' - \rho)g]}{6\pi r \eta}$  Equação 15

Ou,  $dx/dt = \frac{[2r^2(\rho' - \rho)g]}{9\eta}$  Equação 16

Onde,

$\eta$  = viscosidade do fluido.

$\rho$  = densidade do fluido.

$\rho'$  = densidade da partícula.

$r$  = raio da partícula.

$g$  = aceleração gravitacional.

Às baixas taxas, os movimentos térmicos e convectivos são suficientes para contrabalançar a tendência de sedimentação. Nesta condição, uma suspensão coloidal permanecerá estável enquanto que as partículas continuarem estáveis. Esta estabilidade é surpreendente, uma vez que a tensão superficial leva a uma elevada diferença de pressão através da superfície com menor raio de curvatura. Para uma partícula de raio  $r$ , densidade  $\rho$  e massa molar  $M$ , com tensão superficial  $\gamma$ , a diferença de pressão da superfície curvada -  $p_r$  - comparada com a superfície plana -  $p_0$  - é dada pela equação de Kelvin:

$$RT \ln\left(\frac{p_r}{p_0}\right) = \frac{2\gamma M}{\rho r} \quad \text{Equação 17}$$

Portanto, pequenas partículas tenderiam a dissolver ao passo que as grandes tenderiam a crescer. Isso explica, também, o porquê da tentativa de obter suspensões coloidais por moagem frequentemente falha, seja por aglomeração por tensão mecânica ou devido às forças atrativas entre as partículas.

Logo, a rápida aglomeração de partículas muito pequenas é causada pela força atrativa de van der Waals ( $V_A$ ), que tende a minimizar a Área Específica total ou a energia interfacial do sistema. Forças do tipo van der Waals resultam de interações do tipo dipolo-dipolo, que são fracas e estendem-se por poucos nanômetros.

Para prevenir agregação, forças repulsivas de comparáveis dimensões são necessárias. Estas forças são obtidas por:

1) *Barreira orgânica estérica*. Na ausência de uma camada iônica, uma camada orgânica pode se formar na superfície das partículas. Esta camada é particularmente eficiente em dispersar altas concentrações de partículas (Figura 16). Estas moléculas são surfactantes que adsorvem na superfície das partículas. A porção hidrofóbica destas moléculas interage com o solvente ao passo que a cabeça hidrofílica interage com a partícula. A interação solvente - cabeça hidrofóbica aumenta a energia livre do sistema, criando uma barreira energética ao passo que uma partícula se aproxima da outra. A espessura desta camada gira em torno de 3 nm, ou a menor possível que depende das características da camada orgânica e das forças de van der Waals. Estas camadas ou barreiras estéricas são úteis para a estabilização de partículas nanométricas.

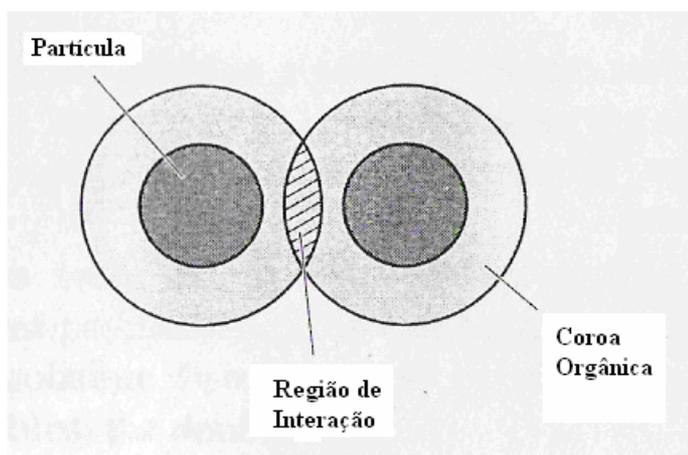
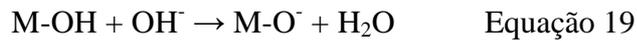
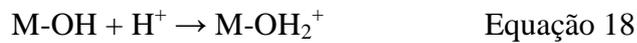


Figura 16. Representação da camada ou barreira estérica de moléculas de surfactantes adsorvidas na superfície da partícula<sup>[41]</sup>.

2) *Repulsão eletrostática entre partículas*: Em sólidos estáveis, as partículas tendem a adquirir cargas superficiais por ionização ou por adsorção de íons da solução. Esta camada, por sua vez, atrai uma segunda camada mais difusa de íons com carga oposta à primeira. Esta barreira eletrostática repulsiva é chamada de *dupla camada*

*eletrostática*. As forças atrativas de van der Waals, que levariam à aglomeração, diminuem quando o raio tende a  $r^{-6}$ . No entanto, a repulsão eletrostática entre os íons carregados da camada difusa das partículas coloidais carregadas, variam com  $r^{-1}$ . Logo, a não ser que a camada difusa seja reduzida substancialmente, a repulsão é mais forte que a atração de van der Waals e as partículas estabilizam-se em vez de agregar. Aumentar a força iônica da solução - em particular aumentar a carga do contra-íon - é a principal via para reduzir a espessura da camada difusa.

Em meios aquosos, a natureza iônica da solução governa a carga da camada iônica. Em óxidos hídricos, a carga da camada é determinada pelos íons  $H^+$  e  $OH^-$ . Ou seja, a carga da partícula é criada pela protonação ou deprotonação dos grupos M-OH:



Para este sistema, portanto, o pH possui papel chave. O pH no qual a partícula está eletricamente neutra é chamado de Ponto de Carga Zero ou PZC (point of zero charge).

A  $pH > PZC$ , a Equação 19 domina e a partícula está negativamente carregada e, por consequência, rodeada por uma camada positiva na interface com a solução.

A  $pH < PZC$ , a Equação 18 domina e a partícula está positivamente carregada e, por consequência, rodeada por uma camada negativa na interface com a solução.

Valores típicos de PZC são mostrados na Figura 17.

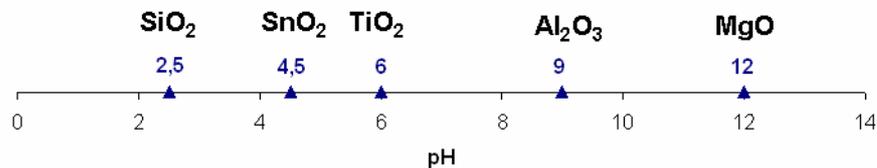


Figura 17. Representação esquemática do pH referente ao ponto de carga zero (PZC) para partículas compostas de alguns óxidos sintetizados via reação sol-gel.

A magnitude do potencial da superfície da partícula -  $\Phi_0$  - depende da diferença entre o pH e o PZC da partícula. A magnitude deste parâmetro determinará as características da camada de contra-íon que estão presentes na solução.

A Figura 18 ilustra uma dupla camada iônica para uma partícula carregada positivamente ( $\text{pH} < \text{PZC}$ ). Primeiramente, o potencial repulsivo -  $V_R$  - cai linearmente através de uma fina camada formada de água e contra-íons, chamada de Camada Stern. A Camada Stern é limitada entre a superfície carregada da partícula e uma superfície, chamada de Plano Helmholtz, onde a dependência do potencial elétrico com a distância perde sua linearidade e passa a variar exponencialmente, tendendo a zero com o aumento da distância da superfície da partícula -  $h$ . Num experimento de eletroforese, a partícula migra em direção a um eletrodo contendo potencial elétrico contrário a mesma. Durante esta migração, uma camada de contra-íons, presente numa região maior que  $H$  (vide Figura 18), será arrastada pela partícula enquanto que os contra-íons, fora desta camada, serão atraídos para o eletrodo contrário. Essa camada, limitada entre a distância  $H$  e os íons "livres" é chamada de Plano de Deslizamento (*Slip Plane*) ou Plano de Cisalhamento (*Shear Plane*). O potencial do Plano de Deslizamento é chamado de *Potencial Zeta da Partícula* -  $\Phi_\zeta$ . O pH onde o Potencial Zeta é zero é chamado de *Ponto Isoelétrico*, o qual geralmente é diferente do Ponto de Carga Zero - PZC.

Sintetizando os conceitos:

- 1) Ponto de Carga Zero - PZC: é o pH onde a partícula é eletricamente neutra.
- 2) *Magnitude do Potencial da Superfície da Partícula* -  $\Phi_0$ : potencial que resulta da diferença entre pH e PZC.
- 3) *Potencial em dado ponto no eixo  $h$*  -  $V_R$ : sendo este a distância radial da partícula que se inicia na superfície da mesma.
- 4) *Potencial Repulsivo na Camada Helmholtz* -  $\Phi_H$ : potencial em dado ponto de  $h$  em que a função  $V_R(h)$  perde sua linearidade.
- 5) *Potencial Zeta* -  $\Phi_\zeta$ : É o Potencial Repulsivo na Camada de Deslizamento: Limite onde os íons ainda são arrastados pela partícula num campo elétrico (experimento de eletroforese).
- 6) *Ponto Isoelétrico* - *IEP (Isoelectric Point)*: É o pH onde o Potencial Zeta - é igual a zero.

A estabilidade do colóide está relacionada com a magnitude do Potencial Zeta -  $\Phi_{\zeta}$ . Quanto maior o valor de  $\Phi_{\zeta}$ , maior a estabilidade do sol. A estabilidade requer um potencial repulsivo  $\geq 30 - 50$  mV.

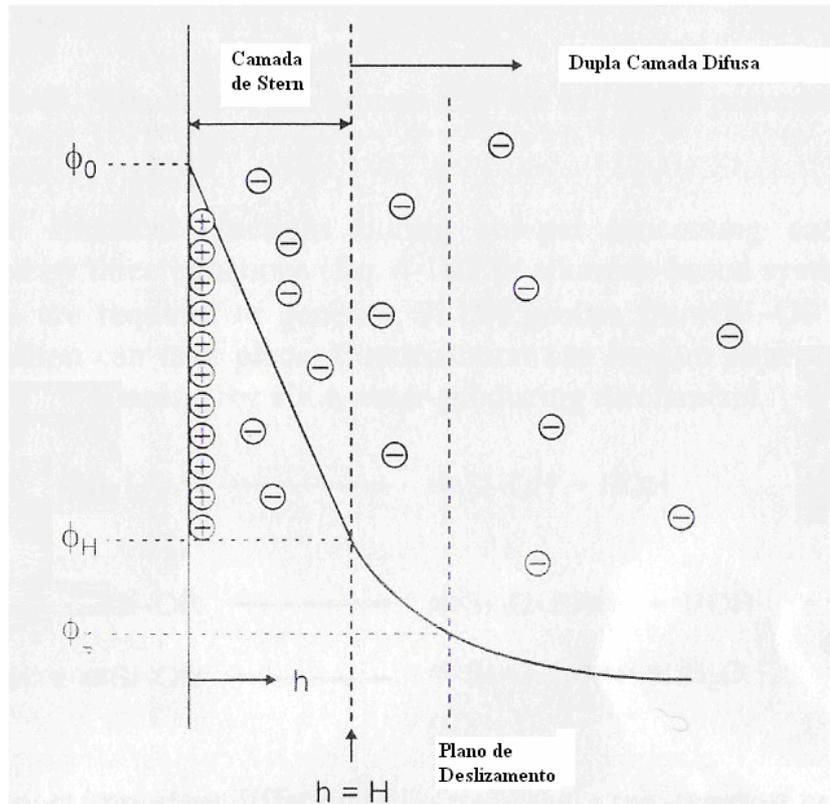


Figura 18. Dupla camada elétrica em torno de uma partícula carregada positivamente.  $h$  é a distância da superfície da partícula e  $\Phi$  é o potencial repulsivo na superfície da camada<sup>[41]</sup>.

Para o mesmo potencial superficial, a barreira repulsiva é maior para as maiores partículas. Este efeito resulta das diferentes dependências dos potenciais repulsivos ( $V_R$ ) e atrativos ( $V_A$ ) sobre as partículas. Isso explica o porquê de sóis estáveis podem ser formados. Uma vez o núcleo inicial cresce a um tamanho suficiente, a barreira repulsiva torna-se grande o bastante para evitar a coagulação.

O controle do tamanho das partículas coloidais iniciais depende do fato de que a precipitação envolve duas etapas:

- a) Nucleação.
- b) Crescimento.

Para se obter colóides, a taxa de nucleação deve ser maior que a taxa de crescimento. Nucleação é dependente do grau de supersaturação que pode ser alcançado antes da precipitação, que é determinado pela solubilidade. Portanto, a taxa de nucleação será maior para substâncias com as mais baixas solubilidades.

A taxa de crescimento das partículas nucleadas depende da:

- a) Quantidade de material disponível.
- b) Taxa de difusão do material do meio para a superfície da partícula em crescimento, o que é determinada pela viscosidade deste meio.
- c) A facilidade de orientação e incorporação das moléculas reativas na rede sólida que compõem a partícula.
- d) Efeitos inibidores de crescimento causados por impurezas e outras espécies adsorvidas na superfície da partícula.

Portanto, para materiais pouco solúveis, a taxa de nucleação será muito alta ao passo que a quantidade de material disponível para o crescimento das partículas nucleadas é muito pequena. Logo, pequenas partículas serão obtidas. E como seria esperado, pelo que foi discutido acima, sobre a estabilidade de colóides, as maiores partículas são obtidas quando o pH está perto do ponto isoelétrico, onde a carga líquida nas espécies hidrolisadas é zero.

Por outro lado, a coagulação das partículas resulta do:

- a) Decréscimo do potencial da superfície -  $\Phi_0$  - pela mudança do pH.
- b) Aumento da concentração de eletrólito na solução. Assim que a concentração do contra-íon aumenta, a dupla camada é comprimida, devido ao número de cargas requeridas para o balanço de cargas superficiais é, agora, disponível em um volume menor em torno da partícula. Nesse momento, portanto, o colóide irá coagular porque a força atrativa -  $V_A$  - não muda, enquanto que a barreira repulsiva é reduzida.

### 2.4.1.2 Hidrólise e Condensação [17, 41, 42, 43, 44]

O número de coordenação do silício é quatro, embora expansão de sua coordenação possa ocorrer em estados de transição. Comparado com os metais de transição, o silício é menos eletropositivo e, por isso, menos susceptível ao ataque nucleofílico. Isso torna os compostos de silício estáveis e fáceis de manipular. Os grupos químicos importantes neste tipo de reação são esquematizados na Figura 19.

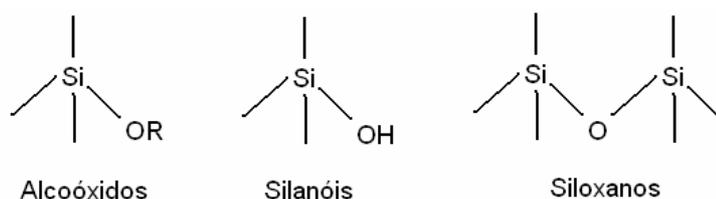
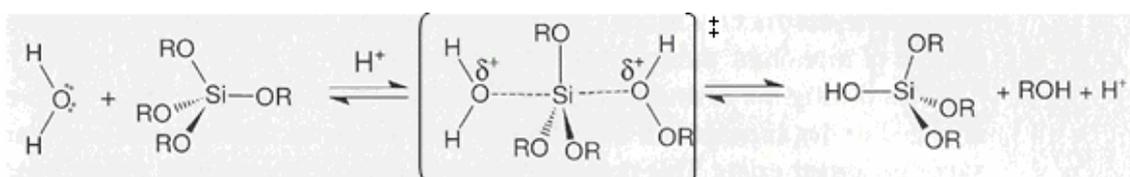


Figura 19. Principais grupos silício-oxigênio envolvidos na síntese sol-gel.

A primeira etapa da reação sol-gel é a transformação de grupos alcoóxidos em silanóis por hidrólise dos grupos alcoóxidos. A hidrólise pode ocorrer por catálise ácida ou básica, pelo mecanismo  $S_N2$  (Figura 20):

#### Catálise ácida:



#### Catálise básica:

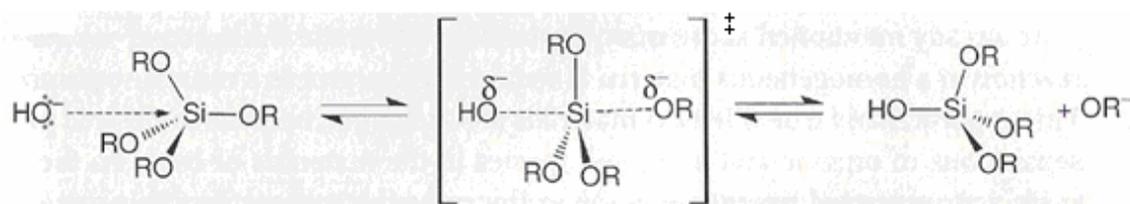


Figura 20. Mecanismos de reação via catálise ácida e básica para uma reação sol-gel, onde o precursor é um tetraalcooxisilano.

Por sua vez, a condensação pode ocorrer via mecanismo com produção de álcool ou por mecanismo com produção de água. As reações são descritas pelas reações mostradas na Figura 21:

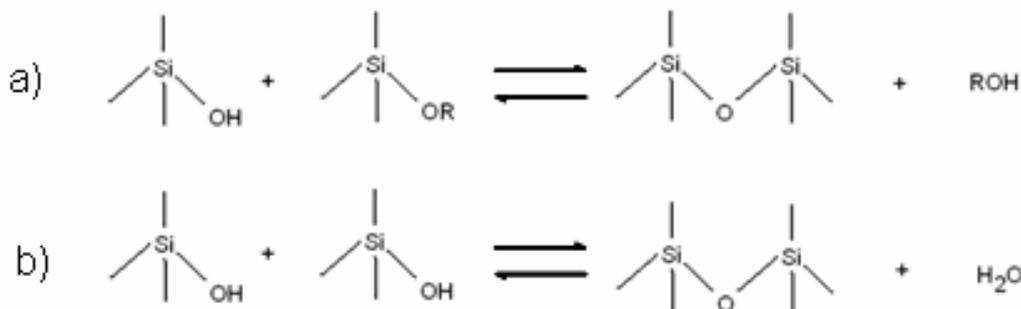


Figura 21. Reações de condensação envolvendo a) um grupo silanol e alcoóxi e b) dois grupos silanóis.

Pelo mecanismo com produção de álcool, o grupo silanol reage com um grupo alcoóxido produzindo siloxano e álcool. Já, pelo mecanismo com produção de água, o grupo silanol reage com outro grupo silanol produzindo siloxano e água. O mecanismo de reação é o mesmo para os precursores contendo silício e para as outras espécies formadas, sendo elas monoméricas, oligoméricas ou poliméricas. No entanto, duas situações químicas diferentes devem ser consideradas: se as reações procedem por condições ácidas ou básicas. Como já foi discutido acima, o Ponto de Carga Zero (PZC) da sílica está em torno do pH ~ 2,5 (vide Figura 22).

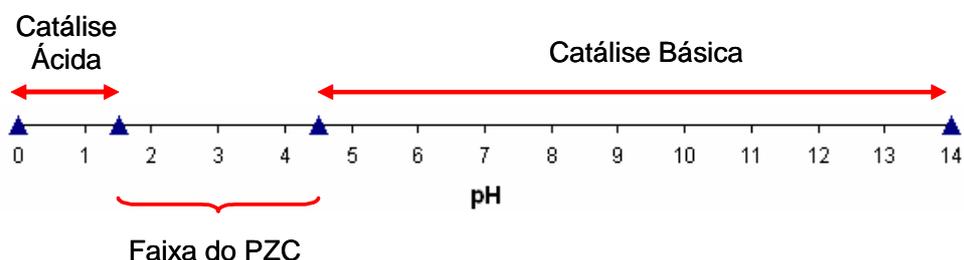


Figura 22. Faixas relativas à catálise ácida, básica e à faixa do Ponto de Carga Zero - PZC para a sílica.

Sob condições ácidas, os grupos silanol e alcoóxido são protonados numa etapa rápida de reação. Com isso, dois bons grupos de partida são formados: água e álcool.

Adicionalmente, densidade eletrônica é retirada do átomo de silício central, deixando-o mais eletrofílico e, portanto, mais suscetível ao ataque da água (reação de hidrólise) ou grupos silanol (reação de condensação).

Sob condições básicas, que se referem às reações que ocorrem acima de pH ~ 4, a reação acontece com ataque nucleofílico dos íons  $\text{OH}^-$  e/ou  $\equiv\text{SiO}^-$  ao átomo de silício.

Sob o ponto de vista cinético, a natureza do catalisador influenciará, também, fortemente a estrutura das espécies formadas no início do processo sol-gel. Quando a hidrólise for catalisada por ácido, a velocidade de hidrólise será maior que a velocidade de condensação, levando a formação de cadeias mais lineares no início do processo. Por outro lado, quando a reação for catalisada por base, a velocidade de condensação será maior que a de hidrólise, levando a formação de cadeias mais ramificadas no início do processo.

#### **2.4.1.3 Gelificação<sup>[42]</sup>**

No estágio inicial das reações sol-gel, pequenas partículas oligoméricas tridimensionais são formadas, sempre com grupos  $\equiv\text{Si-OH}$  presentes em sua superfície externa. Estes oligômeros servem como ponto de nucleação. Estes, por sua vez, irão crescer ou aglomerar, dependendo das condições experimentais (vide Figura 23).

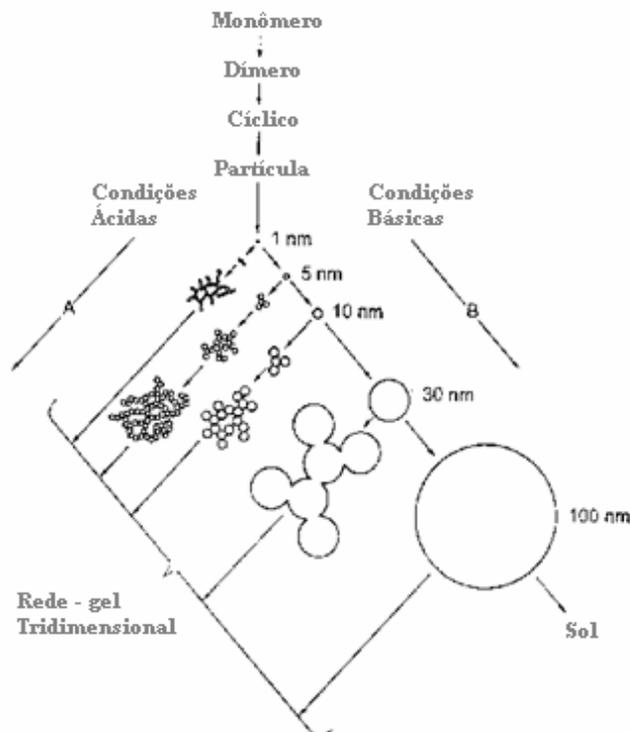


Figura 23. Desenvolvimento morfológico da formação de gel. A formação da partícula passa pela formação de dímeros, seguidos pela formação de compostos cíclicos. Após, é mostrado o desenvolvimento morfológico para as catalises ácidas ou básicas.

A aglomeração não necessariamente resulta em gelificação. Estruturas formadas por aglomerados poliméricos ou esferas irão crescer e, dependendo das condições reacionais, formarão ou não o gel. Gelificação ocorre quando começa a ocorrer ligação entre as partículas formadas no processo de hidrólise e condensação, formando uma rede que se estende por toda a extensão do vaso reacional. Nesse momento, um salto de viscosidade é observado, mas muitas partículas de sóis estão, ainda, encapsuladas nos poros do gel que inicia. Neste instante a viscosidade do meio é alta, mas a elasticidade é baixa. Nenhuma mudança exotérmica ou endotérmica é observada. Nesse chamado *ponto de gel*, somente observa-se um salto na viscosidade do meio. A partir deste momento, reações de reticulação e reações de inclusão das partículas de sóis procedem com o início do aumento da elasticidade do meio.

#### 2.4.1.4 Envelhecimento ou Cura <sup>[42]</sup>

O acentuado aumento de viscosidade na etapa anterior não significa o fim das reações de reticulação das espécies formadas. Partículas de sóis encapsuladas na rede de gel que se forma constantemente começam a fazer parte desta. Além disso, dependendo das condições reacionais (temperatura, solvente, pH, taxa de remoção de líquidos contidos nos poros), uma série de rearranjos poderá ocorrer, mudando a estrutura e morfologia do "gel úmido". Este fenômeno que acompanha um salto na rigidez (elasticidade) do gel é chamado de envelhecimento ou cura.

O envelhecimento ocorre devido a vários processos:

a) O gel possui, ainda, regiões contendo uma fase líquida contínua. Esta, por sua vez, possui partículas de sóis ainda não reticuladas à rede, além de alguma quantidade residual de monômeros e/ou oligômeros residuais não reagidos.

b) Nessa primeira fase, o gel ainda é muito flexível. Isso permite que grupos M-OH e/ou M-OR se aproximem com certa facilidade. A reação de condensação que sucede força, por contração, a expulsão dos poros contendo líquidos. Esta contração espontânea, chamada de *sinerese* e é responsável pela redução de grande interface sólido-líquido no gel.

c) Reações de hidrólise e condensação são reversíveis. Devido a isso, quantidades de massa são dissolvidas em regiões termodinamicamente desfavoráveis e são condensadas em outras favoráveis. Este processo de cura ou amadurecimento reduz a curvatura líquida do meio, fazendo desaparecer pequenas partículas ao passo que são preenchidos pequenos poros.

#### 2.4.1.5 Secagem <sup>[42]</sup>

A completa transformação do gel num material sólido, rígido tem que passar pelo processo de secagem para eliminar toda matéria líquida presente nos poros do sistema. A evaporação realizada pelos processos clássicos, isto é, aumento de temperatura e/ou abaixamento da pressão procede com estágios complexos, que podem ser descritos pelas seguintes etapas:

a) Com a secagem, o líquido migra de dentro da massa para a superfície ao passo que o gel contrai ocupando o espaço antes ocupado pelo líquido. Se o gel for flexível, se deformará, permitindo que grupos não reativos se aproximem, aumentando a reticulação da rede tridimensional. Com isso, a rigidez aumenta significativamente ao passo que a tensão superficial do líquido residual aumenta devido à diminuição do raio dos poros (Figura 24).

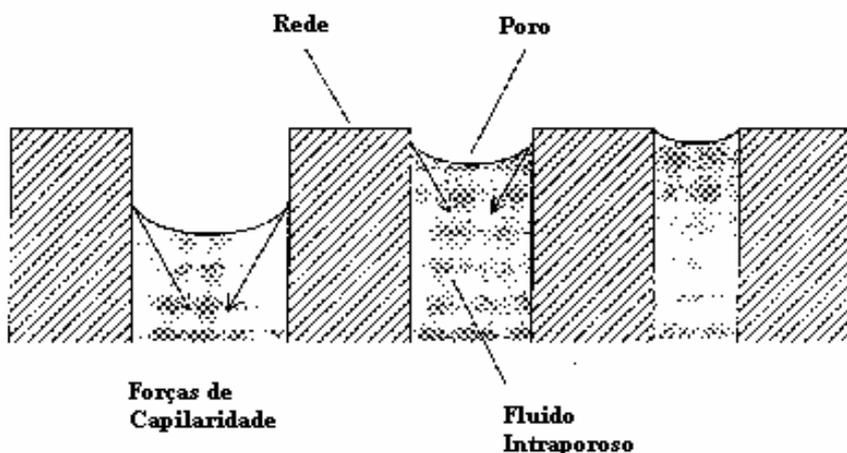


Figura 24. Desenho representando uma partícula porosa contendo líquidos intraporosos. Forças de contração na superfície dos poros, de diferentes tamanhos, durante a etapa de secagem.

b) Com o avanço da secagem, um segundo estágio inicia-se quando a tensão superficial não consegue mais deformar a rede, que fica muito rígida para ser deformada. A tensão local fica muito intensa, o que aumenta a probabilidade de formação de trincas. Uma quantidade de líquido ainda continua nas paredes de poros remanescentes.

c) Finalmente os filmes líquidos rompem causando o colapso da estrutura que se separa por trincas. Nesse instante, o gel seco é chamado de *xerogel*.

#### 2.4.1.6 Processamento Sol-Gel<sup>[42]</sup>

A Figura 25 mostra uma representação esquemática de alguns processos possíveis para a obtenção de uma série de materiais, com as mais diversas formas,

usando o processo sol-gel e partindo-se de uma suspensão coloidal - sol. Primeiramente, uma suspensão de partículas no estado de sol pode ser fiada, ser transformada em pó ou ser transformada em filme. O processo de fiação passa por um gradiente de gelificação até que uma massa viscosa pode ser moldada na forma de fio. Por sua vez, um pó pode ser obtido pelo processo de "spray drying" onde a suspensão coloidal é borrifada na forma de pequenas gotas que secam ao ar, depositando-se na forma de pó. Um filme xerogel pode ser obtido pela deposição de um filme fino em cima de vários tipos de substratos. Existem dois processos muito utilizados para este fim: "dip-coating" ou "spin-coating". Estes, por fim, são transformados em um filme cerâmico fino e rígido por um processo controlado de secagem.

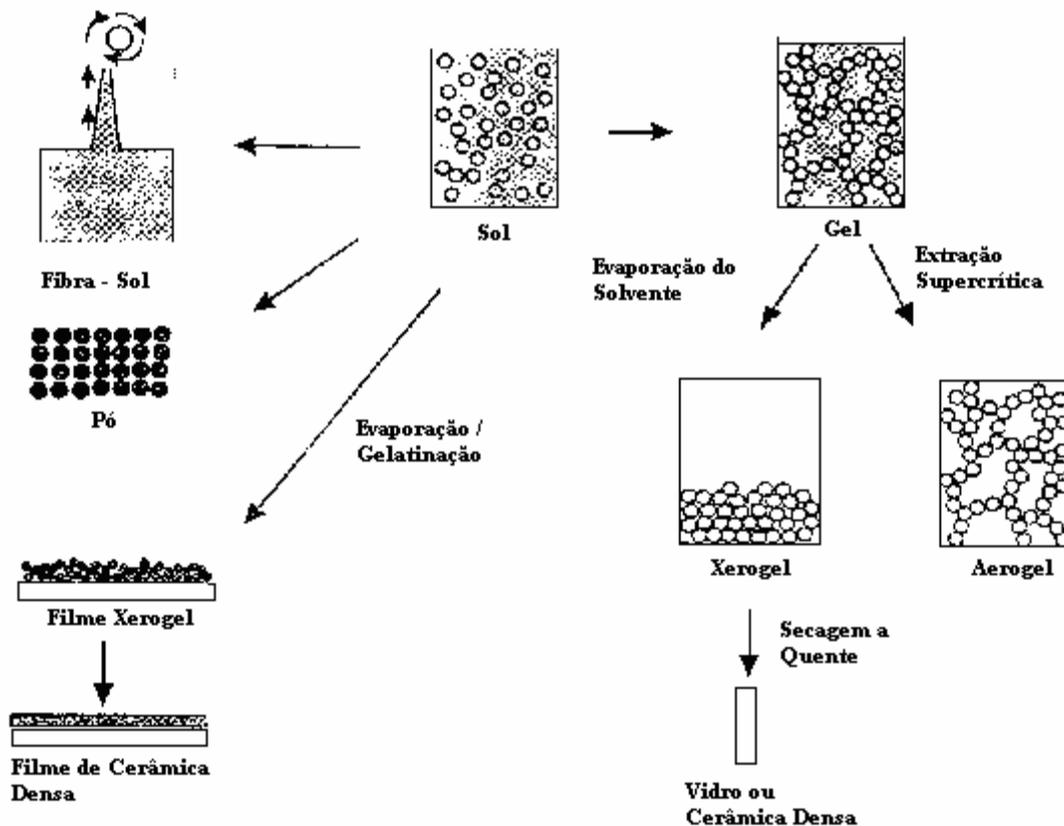


Figura 25. Algumas opções de processamento sol-gel, partindo-se de uma suspensão coloidal - sol.

Finalmente, materiais mais espessos podem ser obtidos colocando-se o sol num determinado molde onde a evaporação do solvente ocorrerá. O xerogel formado é sinterizado em condições apropriadas para formar uma cerâmica densa. O problema

deste método é a facilidade de formação de trincas que ocasionam colapso da estrutura resultando em formação de pó. Uma forma de evitar isso é a secagem em condições supercríticas, onde o solvente é liberado na forma de gás, em vez de vapor ou líquido, mantendo a morfologia do gel praticamente intacta.

#### **2.4.1.7 Materiais Híbridos Sintetizados Por Processo Sol-Gel<sup>[17]</sup>**

Devido às suas características e temperatura baixa, o processo sol-gel permite a obtenção de materiais híbridos contendo uma fase orgânica ligada à outra inorgânica com diferentes níveis de interação e tamanho. Moléculas orgânicas, diferentes das moléculas de solvente podem ser adicionadas ao sol, onde ficariam presas aos poros do gel formado na etapa de gelificação.

Outra forma de síntese de híbridos é obtida com o uso de organo-silanos, que são moléculas onde uma ou mais ligações do silício são do tipo C-Si. Estas ligações são estáveis e resistentes à hidrólise. Estes compostos, quando adequadamente usados, potencializam a formação de híbridos orgânico-inorgânicos, produzindo inúmeros compostos com os mais variados graus de ordem mesoestrutural. Tais moléculas podem ser usadas como co-monômero juntamente com o tetra-alcoxissilano promovendo diferentes graus de modificações. Ou podem ser usados sozinhos para formar redes tridimensionais ou cadeias lineares, dependendo do número de grupos hidrolizáveis disponíveis para a reação de policondensação.

A Figura 26 mostra as diferentes classes de compostos formados quando um grupo alcoxi do alcoxissilano é substituído por um grupo orgânico R. Quando nenhum grupo orgânico está presente, um alto grau de reticulação é obtido, com a formação de uma rede tridimensional (sílica). Por outro lado, quando um grupo orgânico está presente na molécula, uma classe chamada de silsesquioxano é formada. Silsesquioxanos possuem a fórmula geral  $R-SiO_{1,5}$  e podem formar basicamente dois subgrupos, dependendo da estrutura: oligo-silsesquioxanos cíclicos ou silsesquioxanos lineares. Quando dois grupos orgânicos estão presentes na molécula, uma cadeia polimérica ou oligomérica linear é formada.

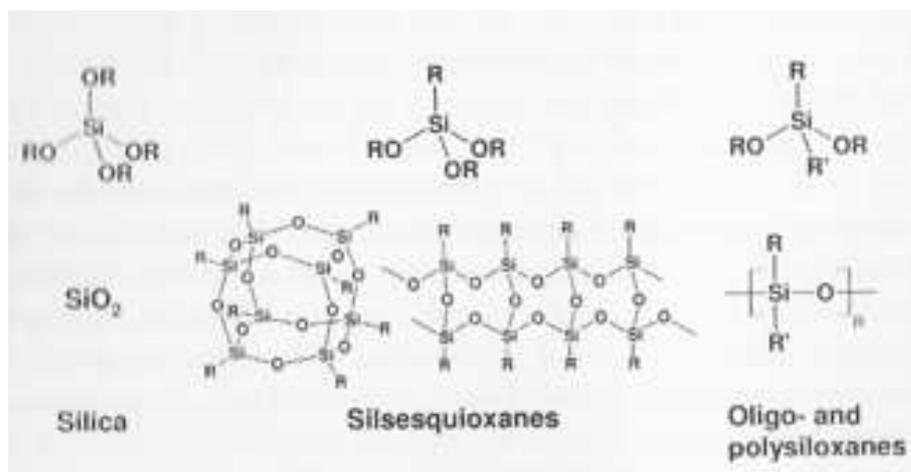


Figura 26. Formação de diferentes estruturas durante a hidrólise, dependendo do número de grupos orgânicos presentes na molécula de alcoxissilano<sup>[17]</sup>.

O uso de copolímeros de tetraetoxissilano com organo-trialcoxissilano ou o uso de organo-trialcoxissilano sozinho, na formação de materiais híbridos, são de particular importância tecnológica e suas características na síntese de materiais lamelares tipo esmectitas serão estudadas neste trabalho. A Figura 27 mostra alguns compostos comerciais que podem ser usados neste tipo de síntese.

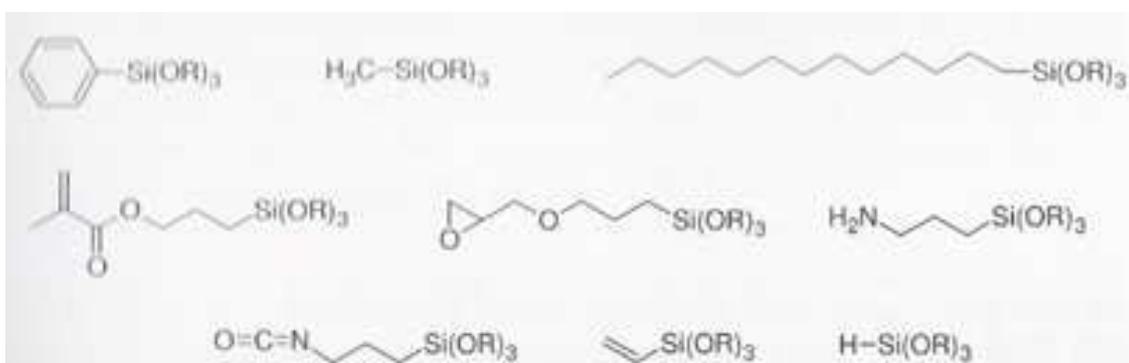


Figura 27. Precursores trialcoxissilanos geralmente usados em processos sol-gel, para a produção de materiais orgânico-inorgânicos híbridos<sup>[17]</sup>.

#### 2.4.2 Síntese sob Matriz Micelar - "Template Synthesis".

O maior desafio da síntese de materiais porosos é o controle da ordem e tamanho destes poros, o que significa obter distribuição estreita de tamanho e a ligação destes poros em ampla extensão. Além disso, são desejadas elevadas estabilidades química, térmica, hidrotérmica e mecânica da parede, além de tamanho de poro

apropriado, alta Área Específica e alto volume de poro. Dependendo do tamanho de poro, a IUPAC classifica os materiais como<sup>[45]</sup>:

- 1 - Microporosos: Tamanho de poro < 2 nm.
- 2 - Mesoporosos: Tamanho de poro de 2 a 50 nm.
- 3 - Macroporosos: Tamanho de poro > 50 nm.

Atualmente o uso de materiais macroporosos é limitado devido a sua baixa Área Específica e grande falta de uniformidade dos poros. Ao contrário, os materiais mesoporosos e microporosos, geralmente chamados de materiais nanoporosos, são muito úteis em aplicações que necessitem de controle de tamanho, como aplicações em catálise e separação.

A classe de materiais microporosos mais famosa é a das zeólitas. Zeólitas são aluminosilicatos altamente cristalinos que podem ser naturais ou sintéticos. Zeólitas possuem uma distribuição bem estreita de poros, variando de 0,3 a 1,3 nm. A síntese de zeólitas, via condições hidrotérmicas, teve sucesso nesta faixa de tamanho de poro, mas toda a tentativa de produzir poros na faixa de tamanho meso, falhou.

A ruptura tecnológica que ultrapassou esta barreira veio em 1992, quando pesquisadores da Mobil Oil<sup>[118]</sup>, no Japão, publicaram uma nova rota de síntese de silicatos com grandes tamanhos de poros. Esta síntese baseada em condições nomeadas de "Template Synthesis" (Síntese sob Matriz Micelar) produziu uma nova classe de materiais mesoporosos, chamados de M41S. Essa síntese, diferente da síntese em condições hidrotérmicas, usava como matriz, moléculas orgânicas anfífilas. Essas moléculas, dependendo de fatores como a sua estrutura química, meio reacional, solvente e concentração, organizam-se em um arranjo líquido-cristalino muito uniforme, por um processo chamado de automontagem. Estas estruturas servem como matriz, em torno da qual uma rede tridimensional de silicato é polimerizada. Uma posterior calcinação elimina a fase orgânica. Nesse momento, obtém-se um material mesoporoso com distribuição de tamanho de poro muito estreita, além de se atingir elevadas áreas superficiais (~ 1.200 m<sup>2</sup>/g). Usando esta nova rota de síntese, os pesquisadores sintetizaram materiais com tamanhos de poros de 1,5 a 10,0 nm. Dentre esta nova classe de materiais, são de particular interesse a classe MCM (*Mobil Composition of*

*Matter*<sup>[46]</sup>)-41, a qual possui canais porosos de forma cilíndrica empacotados numa rede hexagonal, a classe MCM-48, que possui geometria cúbica e a classe MCM-50, que possui organização lamelar.

O mecanismo intrínseco relativo à "Template Synthesis" (Síntese sob Matriz Micelar), apesar de ter sido proposto na época da publicação da Mobil, continua ainda sendo desvendado. Um grande número de trabalhos tem sido realizado para investigar o mecanismo básico de formação das mesoestruturas em reações "Template Synthesis"<sup>[47]</sup>. O mecanismo original proposto pelos pesquisadores da Mobil é essencialmente, até o momento, considerado sempre verdadeiro porque inclui todos os mecanismos propostos até o momento<sup>[47]</sup>. Apesar do mecanismo básico ainda não estar totalmente desvendado, é de consenso que seu entendimento passa pela intersecção de conhecimentos de três áreas distintas, que são: moléculas anfifílicas em solução, física de membranas e química sol-gel<sup>[48]</sup>.

#### 2.4.2.1 Surfactantes em Solução

Surfactantes são moléculas que possuem as características mostradas na Figura 28, ou seja, uma cabeça polar hidrofílica ligada a uma longa cadeia apolar, hidrofóbica. De uma forma geral, um surfactante possui uma cauda formada por cadeia alifática com um número de carbonos entre 8 a 18<sup>[49]</sup>. Dependendo da natureza da cabeça hidrofílica, o surfactante pode ser classificado como catiônico ( $S^+$ ), aniônico ( $S^-$ ), não iônico ( $S^0$ ) ou anfótero.

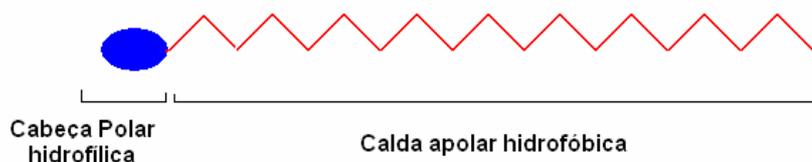


Figura 28. Representação de uma molécula de um surfactante contendo as duas principais características: a cabeça polar hidrofílica ligada à cauda apolar hidrofóbica.

Embora uma estrutura simples de surfactante como essa, tenha sido muito usada no primeiro estágio do desenvolvimento da "Template Synthesis" (Síntese sob Matriz Micelar), moléculas de surfactante muito mais complexas, além de outras moléculas anfifílicas tem sido usadas na Literatura<sup>[50, 51, 52]</sup> e são exemplificadas na Figura 29.

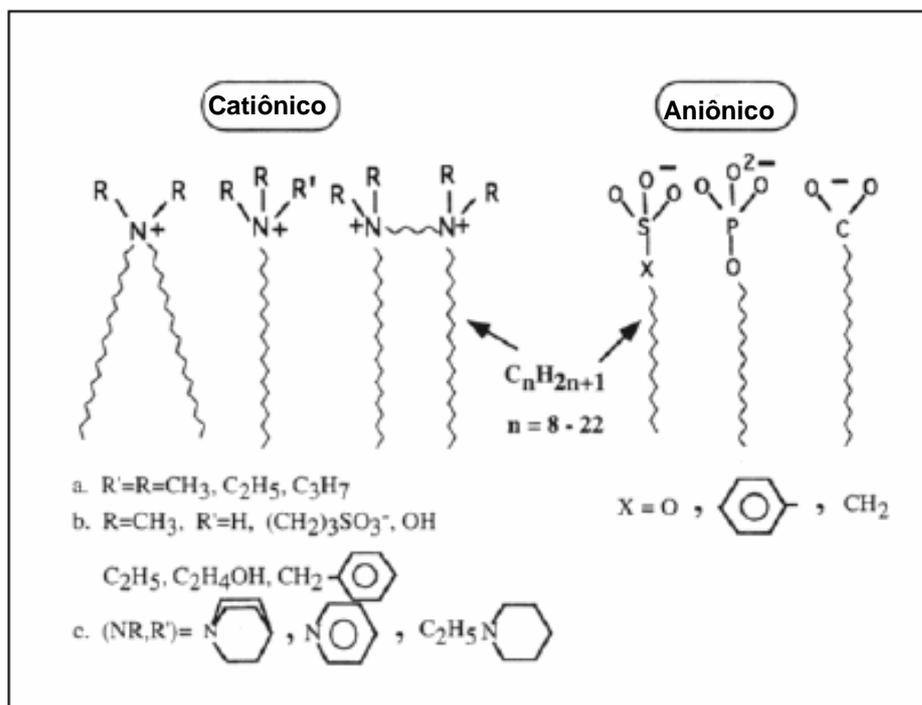


Figura 29. Algumas estruturas químicas de surfactantes usadas por Huo, Margolese e colaboradores<sup>[52]</sup> para estudar esta variável na "Template Synthesis".

Em soluções aquosas, os surfactantes formam agregados esféricos e cilíndricos acima de determinada concentração - Concentração Crítica Micelar, CMC (Critical Micelle Concentration - CMC). Estes agregados, de dimensões coloidais, são chamados de micelas. A concentração crítica micelar é caracterizada pela concentração e temperatura nas quais uma rede organizada e finita pode ser primeiramente observada. A formação de um sistema equilibrado micelar esférico e cilíndrico é caracterizado pelas respectivas CMC's<sup>[52]</sup> (Figura 30). Com o aumento da concentração, os surfactantes formam estruturas líquido-cristalinas mais complexas (Figura 31).

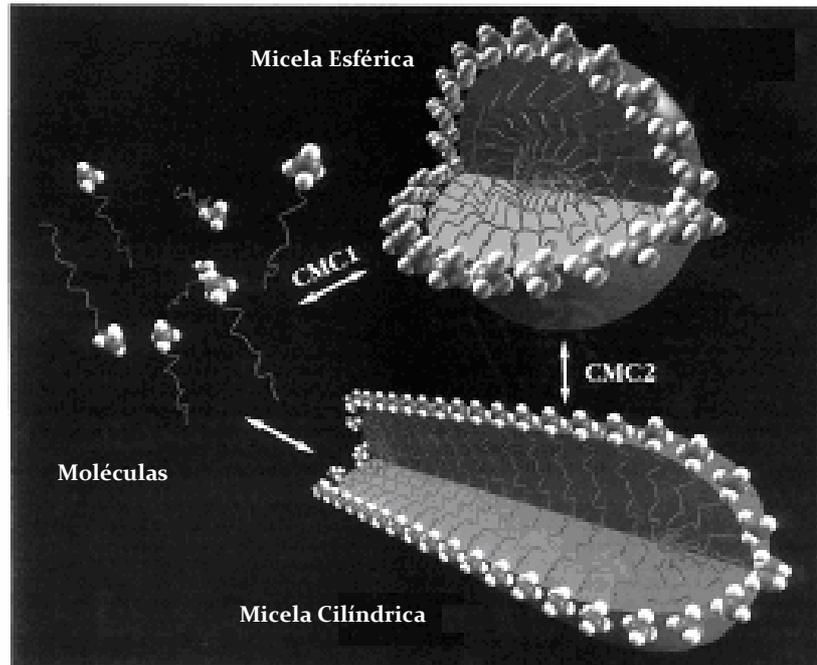


Figura 30. Micelas em equilíbrio dinâmico com espécies moleculares solúveis. Concentração crítica - CMC 1, na qual a formação de esferas é observada e CMC 2, concentração na qual ocorre a transformação de fase esférica para a forma de bastonete cilíndrico<sup>[52]</sup>.

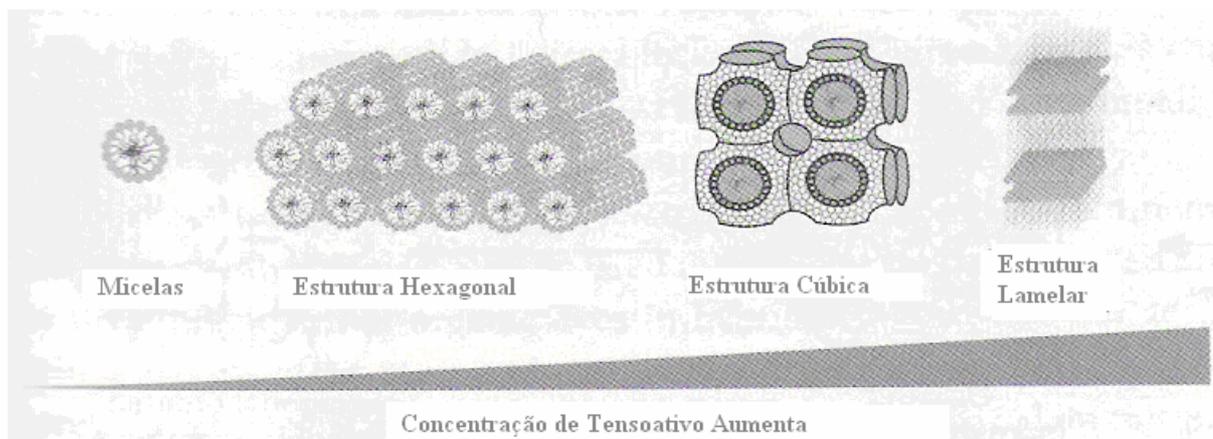


Figura 31. Evolução da morfologia mesoestrutural com o aumento da concentração do surfactante no meio reacional<sup>[17]</sup>.

A influência de parâmetros relativos à estrutura e concentração de moléculas de surfactante na formação de mesofase é bem descrita na Literatura<sup>[48, 50, 51, 52]</sup>. A importância da estrutura do surfactante na determinação da arquitetura da mesofase pode ser elucidada pelo conceito de "limite de empacotamento". A evolução da organização do surfactante pode ser entendida pelo emprego do "parâmetro de empacotamento - g":

$$g = \frac{V}{l \cdot a_0} \quad \text{Equação 20}$$

Onde,

V é o volume da cadeia hidrofóbica do surfactante mais qualquer co-solvente orgânico entre as moléculas.

l é o comprimento cinético da cadeia do surfactante ou a energia de curvatura elástica.

$a_0$  é a área efetiva da cabeça hidrofílica da molécula do surfactante na interface.

De uma estrutura altamente curvada para uma estrutura lamelar ( $L\alpha$ ), o valor de g aumenta na ordem:

$L1$ (micela esférica,  $g < 1/3$ ) <  $Nc$ (nemático) <  $H1$ (hexagonal,  $1/3 < g < 1/2$ ) <  $V1$ (cúbico,  $2/3 < g < 3/4$ ) <  $L\alpha$ (lamelar,  $1/2 < g < 1$ )<sup>[48]</sup>.

Surfactantes catiônicos quaternários, com fórmula geral  $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3X$  (X=Br, Cl, etc e  $n = 8-22$ ), são eficientes para a preparação de materiais mesoporosos<sup>[47]</sup>. Além disso, possuem excelente solubilidade, alta temperatura crítica de formação de micela - CMT (Critical Micelle Temperature - CMT), e podem ser usados tanto em meio ácido como alcalino. Mas, por outro lado são tóxicos e caros<sup>[47]</sup>.

Surfactantes aniônicos incluem carboxilatos, sulfatos, sulfonatos, fosfatos, etc. Surfactantes não iônicos são disponíveis numa grande variedade de estruturas químicas. São muito atraentes para a Indústria devido a características como biodegradabilidade, não toxicidade e baixo custo<sup>[47]</sup>. Além disso, surfactantes não iônicos produzem mesofases com uma variedade de geometrias e arranjos. Devido a esta propriedade, este tipo de surfactante está se tornando cada vez mais popular e poderoso na síntese de materiais mesoporosos.

Para o sistema surfactante/silicato considerado neste trabalho, dois fatores dominantes decidem o empacotamento do surfactante: um é o arranjo de carga entre a

cabeça do surfactante e o silanolato ou carga do silanol ( $\text{Si-O}^-$  ou  $\text{Si-OH}_2^+$ ) na interface e o outro é o empacotamento da cadeia orgânica.

Grande carga de superfície da sílica neutralizando a carga do surfactante, resulta em menor Área Específica por cabeça, levando a maiores valores de g.

Por outro lado, grandes grupos hidrofóbicos também dão maiores valores de g.

A configuração de carga é principalmente controlada por:

- 1 - pH.
- 2 - Co-surfactante.
- 3 - Contra-íon.

E o empacotamento orgânico é influenciado pela temperatura (movimento da cauda) e aditivos orgânicos.

Em condições alcalinas, a espécie silicato aniônica, condensa na superfície do surfactante catiônico através de forte força de interação Coulombiana ( $\text{S}^+\text{T}^-$ ). Em relação à estrutura, a configuração de carga pode ser facilmente controlada por ajuste de pH. Por exemplo, CnTMAB/silicato tende a formar fase lamelar na temperatura ambiente para  $n \geq 18$  e  $\text{pH} \geq 11$ <sup>[47]</sup>.

Por outro lado, em sistemas ácidos, abaixo do ponto isoelétrico da sílica, o precursor catiônico de sílica ( $\text{T}^+$ ), formado em  $\text{pH} < 2$ , combina com sítios ativos tipo  $\text{S}^+\text{X}^-$  e agregam ao surfactante através de fraca interação eletrostática - ( $\text{S}^+\text{X}^-\text{T}^+$ ).

Quando um surfactante não iônico é empregado ( $\text{S}^0$ ), as ligações de hidrogênio em  $\text{S}^0\text{T}^0$  podem também estabilizar os agregados surfactante/silicato.

Em uma Revisão Bibliográfica, Wan e Zhao<sup>[47]</sup> discutem a formação de agregados e suas diferentes forças de interação, que são:

- 1 - Ligação de hidrogênio, formadas quando surfactantes e espécies inorgânicas não formam íons (tipo  $\text{S}^0\text{T}^0$  ou  $\text{N}^0\text{T}^0$ ).
- 2 - Forças Coulombianas fortes e fracas ( $\text{S}^+\text{T}^-$ ,  $\text{S}^-\text{T}^+$  e  $\text{S}^+\text{X}^-\text{T}^+$ , respectivamente).
- 3 - Ligações coordenadas.
- 4 - Ligação sigma.

De uma forma geral, este conceito já foi discutido em 2.3.1, acima, onde o conceito de híbrido é discutido.

#### **2.4.2.2 Mecanismo de Síntese**

Embora já tenha sido discutido em publicações anteriores, por Huo e colaboradores [50, 51, 52], em uma Revisão Bibliográfica de 2002<sup>[53]</sup>, Patarin e colaboradores concluíram que a interação entre as espécies inorgânicas e a matriz ("template") orgânica é o fator chave no controle de formação da mesofase. Mas o mecanismo parece ser muito dependente das condições de síntese. Concluíram também, que nenhum mecanismo proposto até então, era suficiente para explicar todos os dados experimentais publicados. Mas, de uma forma geral, as seguintes variáveis são aceitas como importantes nesse tipo de síntese<sup>[54]</sup>:

1 - Tipo de material inorgânico (metal, óxido metálico, etc.) e sua tendência em cristalizar na parede líquido-cristalina.

2 - Tipo de precursor usado (alcoóxidos ou sais) e suas cinéticas de hidrólise e condensação.

3 - Tipo de molécula anfifílica (catiônica, aniônica ou não iônica).

4 - A respectiva e relativa concentração de surfactante : espécie inorgânica.

5 - pH.

6 - Temperatura.

7 - Tempo de síntese.

8 - Presença de aditivos.

9 - Ordem de adição dos componentes na síntese.

10 - Tipo de solvente.

11 - Composição do solvente.

12 - Tipo de síntese (Automontagem Induzida por Evaporação de Solvente "evaporation induced self-assembly" - EISA, precipitação, etc).

13 - Forma física do produto formado (monolito, filme, fibra ou pó).

Logo, muitas são as variáveis que deixam a escolha da rota difícil e a manipulação da mesoestrutura e ordem, uma tarefa bastante complicada. Para um melhor entendimento, abaixo será discutido alguns parâmetros importantes.

Em seu trabalho, Beck e colaboradores<sup>[55]</sup> propõem dois caminhos principais para explicar o mecanismo da "Template Synthesis" (Figura 32). No caminho A, chamado de Automontagem Cooperativa ("*cooperative self-assembly*"), a adição da espécie inorgânica provoca uma organização transiente que leva à formação da mesoestrutura. Por outro lado, no outro caminho proposto - B - chamado de Processo usando Estruturas Líquido-cristalinas Verdadeiras como Matriz Micelar ("*true liquid-crystal templating process*"), a mesoestrutura é formada independente da adição do precursor inorgânico que, após sua adição, polimeriza em torno de uma estrutura líquido-cristalina formada pelo agregado de moléculas anfifílicas.

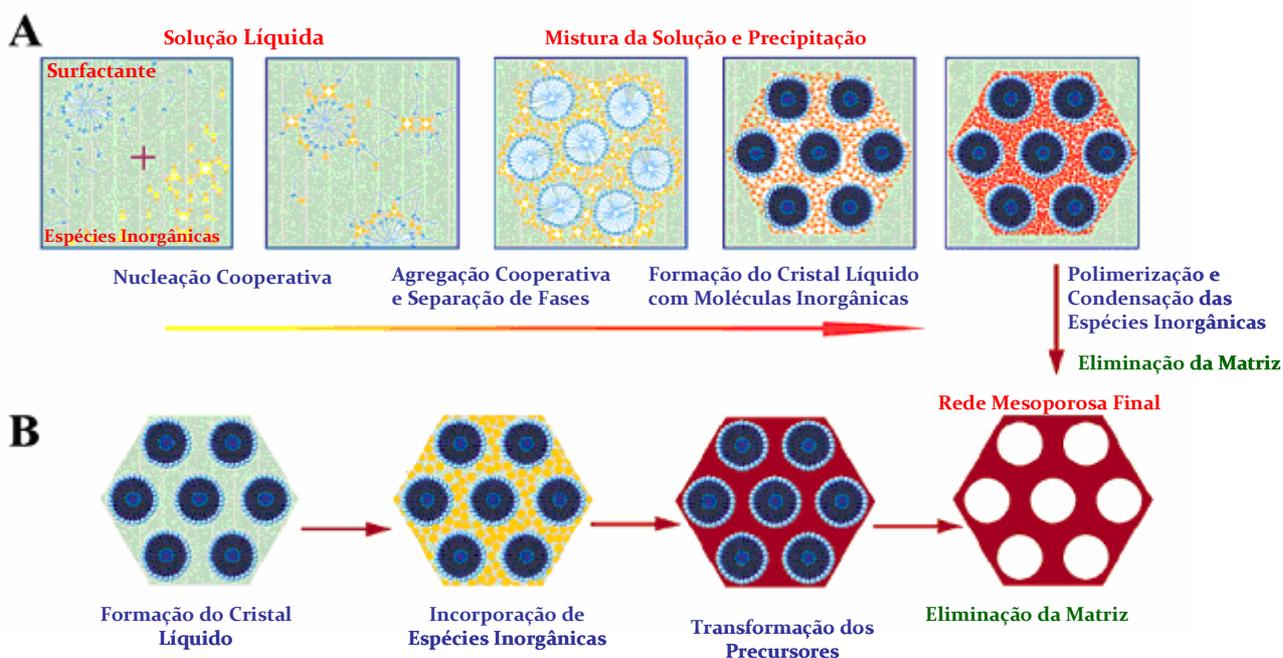


Figura 32. Duas estratégias de síntese de materiais mesoporosos: (A) Automontagem Cooperativa - "Cooperative Self-assembly" e (B) Estruturas Líquido-cristalinas Verdadeiras como Matriz Micelar - "True Liquid-crystal Templating Process".

Abaixo, será discutido alguns pontos relevantes referentes a estas duas rotas sintéticas.

(A) Automontagem Cooperativa - Cooperative Self-assembly

O mecanismo de "Template Synthesis" é suportado por dois fatos principais: o primeiro é que foi constatado que o tamanho da cadeia alquílica determina o tamanho do poro e o segundo é que materiais com estruturas cúbicas e lamelares originam-se de fases líquido-cristalinas formadas de estruturas cúbicas e lamelares, respectivamente. Embora estas constatações tenham sido observadas, outros trabalhos [51, 56] têm mostrado que a fase líquido-cristalina não necessariamente precisa existir antes que a formação da mesofase aconteça. A idéia básica destes pesquisadores é que espécies inorgânicas promovem a formação da fase líquido-cristalina sob determinada concentração crítica das micelas. Com a adição das espécies inorgânicas, a formação da mesofase inicia. A polimerização da rede inorgânica se procede na interface levando a uma contínua mudança na densidade de cargas neste local. Então, o sistema responde com uma constante mudança de morfologia até que o estado de equilíbrio seja alcançado. Como consequência, um mesmo surfactante pode agir como Matriz Micelar para diferentes mesoestruturas, dependendo das condições reacionais.

Quando uma fonte de sílica é combinada com um íon surfactante, tal como o brometo de cetiltrimetilamônio em solução, um processo de automontagem é iniciado, envolvendo reações do silicato, auto-montagem do surfactante/silicato e a transformação das mesofases.

O esquema mostrado na Figura 33 ilustra o processo de agregação conduzido pelo processo de condensação da sílica. Este processo é sensível aos seguintes fatores<sup>[48]</sup>:

- 1 - pH.
- 2 - Temperatura.
- 3 - Tempo de reação.
- 4 - Contra-íon.
- 5 - Surfactantes.

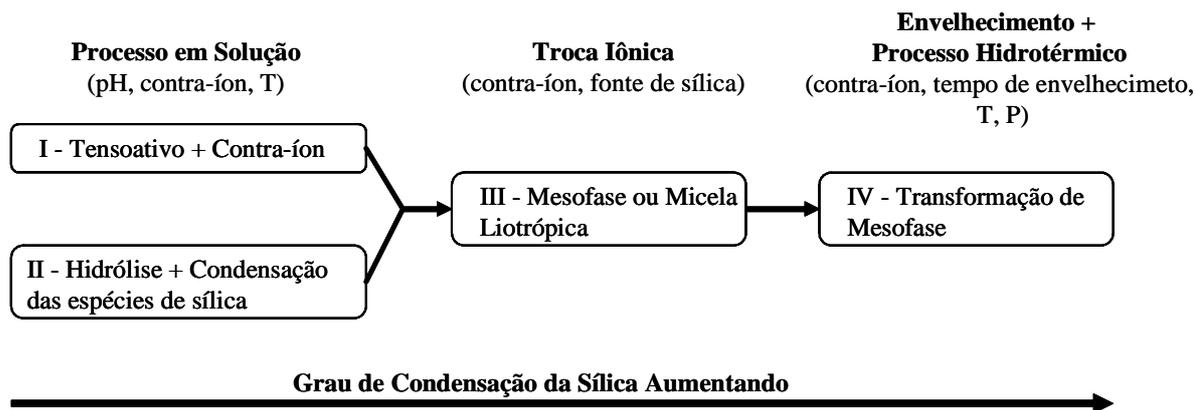


Figura 33. Esquema ilustrando o processo de síntese da mesofase de silicato com base no mecanismo de Automontagem Cooperativa - "Cooperative Self-assembly". Neste processo, a transformação da mesofase inicia-se no bloco III, com a mistura das espécies inorgânicas e o surfactante. É importante destacar que as espécies inorgânicas já iniciaram seu processo de polimerização antes do contato com a Matriz Micelar "Template" (surfactante organizado na escala mesoestrutural)<sup>[48]</sup>.

Nos blocos III e IV, há um contínuo ajuste de emparelhamento de carga entre a interface silicato/surfactante. O grau de emparelhamento de carga da superfície determina a curvatura da interface, e por consequência a mesoestrutura.

No meio reacional deste tipo de síntese, existem, no mínimo, três tipos de espécies carregadas em solução, que são:

- 1 - Compostos de sílica ( $I^+$  ou  $I^-$ ).
- 2 - Surfactante catiônico ( $S^+$ ).
- 3 - Contra-íon ( $X^-$ ).

Tendo interações fortes o bastante, os íons silicato migram para a interface micelar, e o meio rico em espécies de silício faz com que seja acelerada a reação de condensação. Neste sistema, ocorre uma constante mudança de acidez das espécies silicato em solução, ao passo que a polimerização procede. Para o monômero  $Si(OH)_4$ , o valor de  $pK_a$ , na temperatura ambiente, é 9,8, mas é deslocado para 6,5, gradualmente, à medida que a reação de condensação procede. O maior oligômero torna-se mais ácido e, portanto, mais carregado e mais competitivo no deslocamento do contra-íon micelar  $X^-$ :



A hidrólise e a taxa de condensação da sílica é dependente do pH do meio. Como podemos ver na Figura 34, em pH menores que o ponto isoelétrico (pH~2), a condensação ocorre por catálise ácida e a taxa aumenta assim que o pH diminui. Para pH maiores que 2, a taxa de condensação aumenta até pH ~ 8 e então volta a decrescer novamente<sup>[48]</sup>.

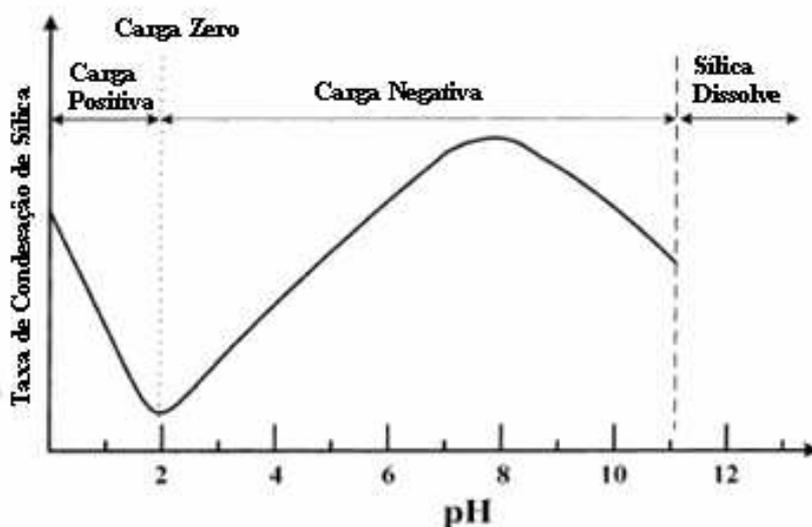


Figura 34. Efeito do pH sobre a taxa de condensação da sílica e sobre as propriedades de carga da superfície<sup>[48]</sup>.

As partículas produzidas em condições ácidas tendem geralmente a serem maiores do que as produzidas em meio alcalino. Isso se deve às menores taxas de condensação em meio ácido<sup>[48]</sup>. Em condições ácidas, as espécies de sílica são oligômeros lineares menos condensados, ao passo que em condições alcalinas, as espécies de sílica são grupos mais reticulados. As partículas de sílica mesoporosas, produzidas em meio ácido são, portanto, menos rígidas (fraca interação surfactante-silicato) e mais pegajosas. Mas, por outro lado, formam morfologias mais ricas. Já, em condições alcalinas, se obtém, frequentemente, pequenas partículas submicrométricas<sup>[48]</sup>.

Pelo cuidadoso controle de pH é possível desenvolver uma rica variedade de sílica hierarquicamente ordenada, a partir da rota de "neutralização retardada"<sup>[48]</sup>. Por exemplo, na síntese alcalina da sílica MCM-41, o pH inicial é razoavelmente alto (pH =

11 - 12). Isso leva às espécies de silicato aniônico altamente carregado na solução e a baixas taxas de condensação. Isso tem a vantagem de separar a estrutura silicato / surfactante e a condensação da sílica. A solução inicialmente solúvel de silicato / surfactante pode se separar em uma densa fase cristalina liotrópica, o qual leva a estruturas hierárquicas tais como tubo-dentro-de- tubo (TWT) ou pilar - dentro - de-esfera (PWS)<sup>[48]</sup>. Isso é possível graças ao baixo grau de condensação da sílica. Depois de formada a "leve" estrutura hierárquica, a "neutralização retardada" leva o pH a valores menores, na faixa de 8-9, sem a formação de uma fase de sílica amorfa. O menor pH leva a uma posterior condensação da sílica e, deste modo, a uma parede mais espessa (1,7 nm). Por razões similares, os repetidos ajustes de pH levam a estruturas mais estáveis de MCM-41.

#### Síntese Alcalina da Sílica Mesoporosa e a Influência da Natureza do Contra-íon:

No meio reacional, a polimerização do silicato pode ocorrer na interface água / surfactante ou em solução. A competição com o íon  $X^-$  para ligar-se na micela é dependente da habilidade do silicato em ligar-se ao sistema micelar, com respeito ao contra-íon (vide Equação 21).

Como exemplo, na síntese da estrutura MCM-41, usando TEOS como fonte de sílica, para uma mesma concentração do sal, a taxa de formação da mesoestrutura aumenta na ordem<sup>[48]</sup>:



A ordem, em taxas, reflete a resistência em blindagem de contra-íon do  $X^-$  à micela.

O ligante mais forte bloquearia a adsorção do íon silicato na micela e atrasaria a formação da mesofase. Um contra-íon diferente trocaria a espécie oligosilicato a diferentes estágios da polimerização. Isso nos permite controlar a taxa de nucleação. Entendendo este mecanismo, podemos escolher o melhor contra-íon e o tempo de reação para controlar a morfologia da estrutura. Do esquema mostrado na Figura 33,

podemos ver que a adição da fonte de sílica à solução do tensoativo é feita num estágio posterior à hidrólise e condensação das espécies oligossilicatos.

### Síntese Ácida da Sílica Mesoporosa

Em meio ácido ( $\text{pH} < 2$ ), o oligossilicato positivamente carregado não pode combinar diretamente com o surfactante positivo. Para o balanço de carga, deve existir um contra-íon ( $X^-$ ) na interface da sílica e surfactante.

Na síntese ácida, a sílica é usualmente menos condensada (menor pico  $Q^4$  no  $^{29}\text{Si}$  NMR), e a estrutura é, portanto, flexível (permitindo mais disclinação) e frequentemente leva a ricas morfologias (tais como filmes, fibras, etc.). Devido à fraca interação  $S^+X^-I^+$ , surfactantes podem ser removidos por extração, o qual leva à maior densidade de silanol nas paredes internas.

Em contraste com a síntese alcalina, onde as espécies silicato podem ser separadamente envolvidas, na síntese ácida, a mesofase surfactante pode ser envolvida primeiro e então usar a estrutura como Matriz Micelar. Devido à fraca interação surfactante - silicato, a fase líquida cristalina original pode ser preservada quando misturada com a fonte de sílica.

(B) Estruturas Líquido-cristalinas Verdadeiras como Matriz Micelar - “*True Liquid-crystal Templating Process*”.

Nesta rota, mesofases líquido-cristalinas são formadas dependendo das condições do meio e concentração de surfactante. Com a adição de uma espécie inorgânica, capaz de polimerizar na interface da mesofase que age como Matriz Micelar, uma estrutura sólida mesoporosa organizada é formada. Em seu trabalho, Attard e colaboradores<sup>[57]</sup> sintetizaram sílica mesoporosa usando alta concentração de surfactante. A taxa de condensação aumenta muito, localmente, na interface do Matriz Micelar. Após a condensação e formação da estrutura sólida, a Matriz Micelar pode ser removida por calcinação e uma estrutura mesoporosa é formada. Outra estratégia de síntese, que se insere bem neste conceito, é a chamada Matriz Micelar Coloidal -

"Colloidal Template", onde uma micro-emulsão é usada como Matriz Micelar e após, removida para a formação dos poros (Figura.35).

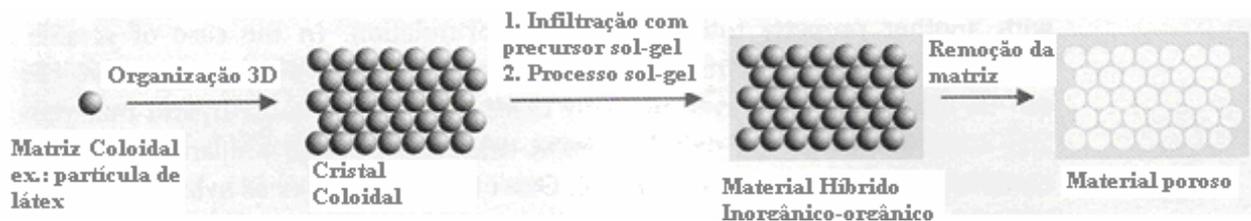


Figura 35. Diagrama ilustrativo das etapas de formação do chamado "Colloidal Crystal Templating"<sup>[17]</sup>.

Tipicamente, sais orgânicos de amônio quaternário, com fórmula geral  $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$  ( $n=8-16$ ), são comumente usados como surfactantes. É bem conhecido que estas moléculas formam micelas ou fases líquido-cristalinas em solução aquosa. Com isso, espécies silicato ou aluminossilicatos podem condensar e polimerizar ao redor da interface hidrofílica dos agregados micelares, formando estruturas inorgânicas sólidas, que envolvem esta fase. A Figura 36 mostra a representação de uma "Template Synthesis" usando como Matriz Micelar o sal orgânico de amônio (CTAB, brometo de cetiltrimetoxiamônio), que possui uma cadeia alquílica com 16 carbonos. Esta representação ilustra o modelo proposto por Beck e colaboradores<sup>[55]</sup>, que foi chamado de Mecanismo de Matriz Líquido-cristalina - "Liquid-crystal Template (LCT) Mechanism". Uma estrutura mesoporosa hexagonal - MCM-41 é formada usando-se o processo sol-gel para sintetizar a matriz. Em uma última etapa, o material é calcinado, originando os poros.

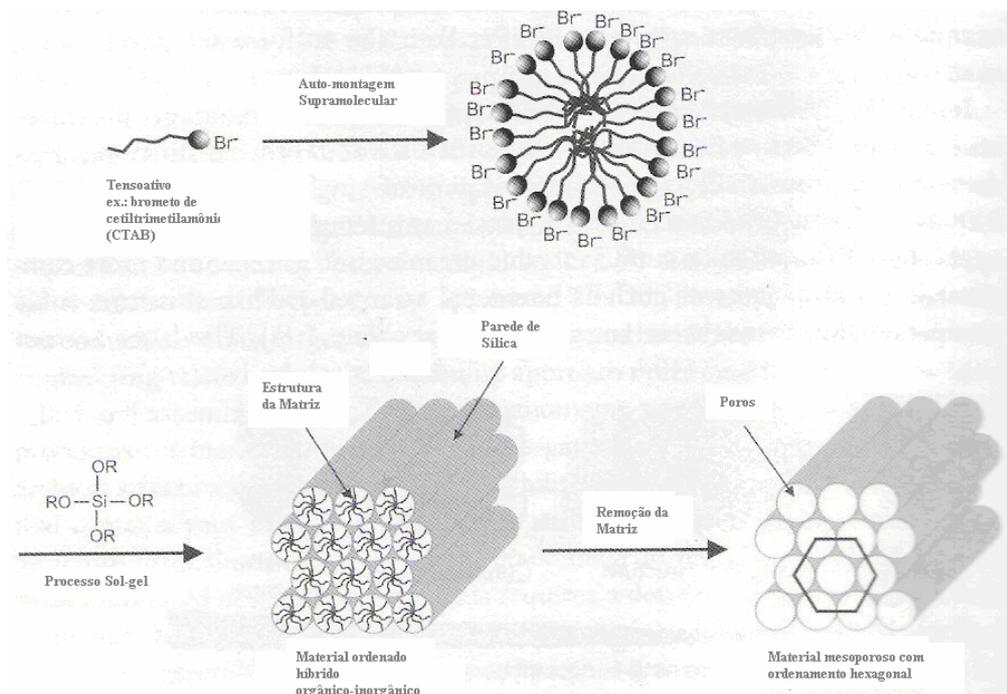


Figura 36. Representação esquemática do processo sintético envolvendo partículas coloidais formadas pelo surfactante brometo cetiltrimetil-amônio (CTAB). Nesta representação, a rota sol-gel é usada para formar a estrutura porosa.

Uma rota versátil, chamada de Automontagem Induzida por Evaporação de Solvente - "*Solvent Evaporation Induced Self-assembly*" (*EISA*), a qual é usada para a preparação de filmes finos de sílica mesoporosa, pode também ser inserida neste conceito. Alguns trabalhos como o de Huang e colaboradores<sup>[58]</sup> discutem o mecanismo de formação das fases durante o estágio de evaporação do solvente. Como exemplo, nesse trabalho, micelas são formadas, desintegram-se e uma nova estrutura é formada em 12 segundos durante a evaporação do solvente. A síntese acontece usando precursores inorgânicos com baixo grau de polimerização em solvente polar, volátil e de baixa polaridade<sup>[54]</sup>. Alta concentração de surfactante acontece no último estágio da evaporação, formando a mesofase onde uma rede inorgânica é polimerizada.

## 2.5 A MATRIZ: POLIETILENO

O polietileno, uma das matrizes poliméricas mais conhecidas e utilizadas do mundo, vem acompanhado por expressões como *de baixa densidade*, *de alta pressão*, *linear*, *ramificado*, e outros. Termos que estão relacionados à tecnologia de síntese deste polímero e que o torna muito versátil e útil em vários campos de aplicações, desde

produtos de baixo valor agregado, aplicado em embalagens de baixo custo, a aplicações extremamente nobres como é o caso das fibras de ultra-alta performance, fabricadas pela Dyneema/DSM, aplicadas em placas balísticas, cabos náuticos, etc. Dentre os termos mais utilizados na Indústria, Mercado e Universidade, estão o Polietileno de Baixa Densidade (PEBD), Polietileno de Baixa Densidade Linear (PEBDL) e Polietileno de Alta Densidade (PEAD). Além destes, podemos acrescentar o Polietileno de Ultra-Alto Peso Molecular (PEUAPM) que vem ganhando aplicações cada vez mais técnicas no mundo.

O monômero utilizado em todas as classes é o mesmo: o eteno. O eteno ou etileno ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ), um dos monômeros de menor peso molecular, é uma molécula pequena, simétrica e plana. O fato de uma ligação ser eletronicamente compensada o faz perfeitamente apolar. Além disso, o eteno é pouco reativo e de difícil reação de polimerização. Sua baixa reatividade explica porque as primeiras tentativas de polimerização resultaram em produtos de baixo peso molecular. Apesar de o polietileno possuir somente ligações C-C e C-H, suas diferentes faces mostram um produto muito versátil e sensível à forma como estas cadeias se organizam no espaço. Pequenas modificações em sua arquitetura molecular, tamanho e distribuição de tamanho de cadeia, tipo de comonômero e sua distribuição, alteram muito a sua microestrutura, alterando significativamente algumas propriedades finais, principalmente as mecânicas.

Estas diferentes facetas de um dos polímeros mais simples, do ponto de vista de sua natureza química, produzidos pelo homem desafiam as mentes mais criativas em, manipulando suas propriedades, produzir os mais variados materiais com as mais diferentes aplicações. E, com o desenvolvimento do novo conceito de materiais híbridos, transformá-lo em materiais diferentes dos que são conhecidos hoje.

Entre as propriedades básicas do polietileno estão o índice de fluidez- MFI (Melting Flow Index) e a densidade. Estas duas propriedades quantificam, de forma semi-empírica, aspectos relacionados às características moleculares do polímero, como peso molecular médio, teor de comonômero e distribuição de peso molecular, respectivamente.

O Índice de Fluidez, realizado segundo a Norma ASTM D 1238<sup>[93]</sup>, é uma medida reológica do polímero. A medida é realizada à tensão constante de cisalhamento. A principal condição usada para o polietileno é a MFI (190/2,16), ou seja,

o material é extrudado nas condições da Norma, na temperatura de 190°C e sob peso de 2,16 kgf. O Índice de Fluidez é usado como uma medida rápida de controle de processo, que está relacionado ao peso molecular médio do polímero. Isso tem importância prática no acompanhamento da síntese do polímero em reator, controle de qualidade e classificação do polietileno, onde uma análise de GPC (Gel Permeation Chromatography) seria, na maioria dos casos, inviável devido ao custo e tempo de análise.

Por sua vez, a Densidade, realizada conforme Norma ASTM D1505<sup>[116]</sup>, está relacionada com a cristalinidade do polímero. Para o polietileno, a cristalinidade está ligada ao teor de comonômero incorporado na cadeia polimérica. A densidade tornou-se mais popular no controle de processo de síntese do polietileno que, assim como aconteceu com o Índice de Fluidez e GPC, o DSC (Differential Scanning Calorimetry), além de seu uso na classificação e controle de qualidade da resina. A Figura 37 mostra a influência destas propriedades nas propriedades mecânicas do polietileno<sup>[45]</sup>.

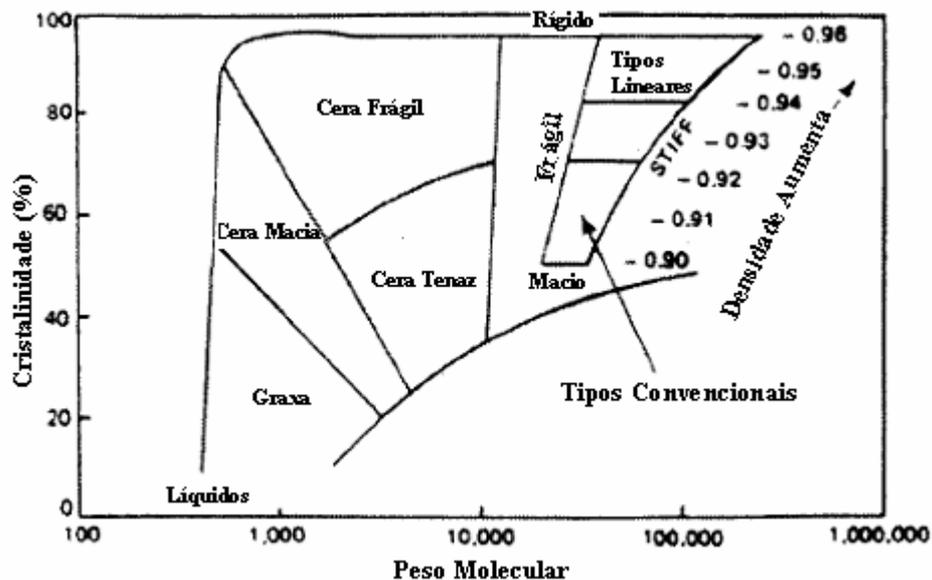


Figura 37. Influência da densidade e do peso molecular nas propriedades e, por consequência, na classificação do polietileno.

Outra propriedade importante ligada à característica molecular do polietileno é a distribuição do peso molecular. A distribuição de peso molecular é obtida por GPC, embora uma relação empírica com o Índice de Fluidez, também seja usada pela

indústria petroquímica para comparar produtos obtidos da mesma família (mesmo peso molecular, teor de comonômero e mesmo sistema catalítico). A distribuição de peso molecular influencia na processabilidade da resina no estado fundido, onde a fração de baixo peso age como plastificante, facilitando o fluxo. Por outro lado, a fração de alto peso é responsável pela melhor resistência mecânica no estado sólido, pois está ligada à população de moléculas que unem cristalitos (*tie molecules*).

Dentre as principais propriedades mecânicas, as obtidas do ensaio de tração, estão entre as mais importantes. Da curva tensão vs. deformação na tração, são calculadas propriedades como Módulo de Elasticidade, coeficiente de Poisson, Tensão e Deformação no Escoamento e Tensão e Deformação na Ruptura. O Módulo de Elasticidade está relacionado com a cristalinidade, que é controlada pelo teor de comonômero incorporado na etapa de síntese. Os principais comonômeros usados na síntese de polietileno são as  $\alpha$ -olefinas propeno, 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno, sendo o 1-buteno, o mais utilizado. O comonômero age como um defeito na cristalização, quebrando a seqüência de formação das lamelas dos cristalitos. O polietileno cristaliza nas formas ortorrômbica, hexagonal e monoclinica, sendo a forma ortorrômbica, a principal. Num cristal ortorrômbico de polietileno (Figura 38), os parâmetros de rede correspondentes aos eixos cristalográficos a, b e c são 7,40, 4,93 e 2,53 Å, respectivamente<sup>[59]</sup>. Em todas as formas cristalinas, a conformação *trans* está presente. Para o cristal ortorrômbico, os principais picos observados no WAXS são os relativos aos planos 110, 200 e 020. O Módulo Elástico de um cristal ortorrômbico de polietileno é altamente anisotrópico. Na direção do eixo c, o Módulo de Elasticidade é aceito como sendo em torno de 250 GPa, e para as demais direções,  $E_a = 8$  e  $E_b = 5$  GPa<sup>[60]</sup>. Na deformação de um cristal ortorrômbico, 40% da Compliância é devido ao estiramento da ligação C-C, e 60% devido à abertura da ligação C-C-C<sup>[60]</sup>. Mas o Módulo Elástico macroscópico do Polietileno possui valores bem menores (geralmente menor que 1,5 GPa). Isso acontece porque o polietileno possui seus cristalitos imersos numa matriz amorfa. Numa cristalização isotrópica, o polietileno cristaliza na forma de esferulitas, contendo regiões amorfas isotrópicas com Módulo de Cisalhamento maior que o de uma borracha devido aos ligantes intercristalinos<sup>[60]</sup>, capazes de transferir efetivamente as tensões.

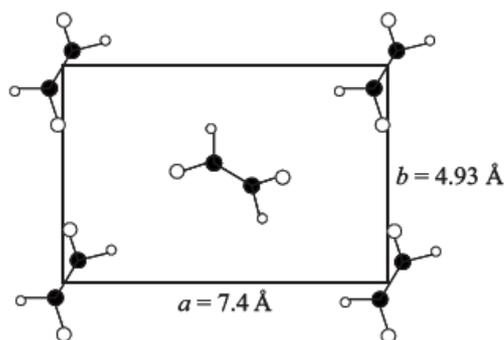


Figura 38. Célula unitária de um cristal ortorrômbico de polietileno<sup>[59]</sup>.

A Tensão e Deformação no limite de Escoamento também são funções da cristalinidade. Abaixo deste limite, a região amorfa (principalmente) está sofrendo mudanças de conformação de cadeia, acompanhadas de estiramento da ligação C-C e abertura das ligações C-C-C. Com o aumento da cristalinidade, o aumento da parcela cristalina aumenta a tensão necessária para que o escoamento molecular aconteça efetivamente. Com o aumento da cristalinidade, a tensão no escoamento aumenta ao passo que a deformação no escoamento diminui. A tensão no escoamento é caracterizada por uma queda na declividade da curva de tração que, dependendo do material, passa pelo ponto de declividade zero, atingindo declividades negativas após este ponto.

A resistência à tração e a deformação na ruptura aumentam com o peso molecular por consequência do aumento da população de moléculas de ligação (*tie molecules*), que unem os cristalitos. Após o limite no escoamento, um fenômeno chamado de constricção ou empescoamento - "necking" - pode ocorrer. Este fenômeno caracterizado pelo amolecimento na deformação - "*strain softening*" - acontece com estreitamento da área da secção transversal do corpo de prova. Se o polímero tiver tenacidade suficiente, um processo de estiramento a frio inicia, com a propagação do "necking", o que vem acompanhado de grande orientação da região amorfa e dos cristalitos na direção da tração<sup>[61]</sup>. Nesse momento a curva de tração geralmente atinge um patamar onde grandes deformações plásticas acontecem sem acréscimo significativo de tensão. Em polímeros semi-cristalinos como o polietileno, o estiramento a frio transforma a estrutura lamelar da esferulita em uma morfologia fibrilar<sup>[62]</sup>. O estiramento a frio de um polímero semi-cristalino dúctil acontece em três estágios<sup>[62]</sup>:

(1) deformação plástica das esferulitas com rotação das lamelas e deslizamento moleculares, (2) transformação descontínua da estrutura esferulítica em uma estrutura fibrilar por micro-empescoamento - "micronecking", (3) deformação plástica da estrutura fibrilar com deslizamento molecular e ruptura de cadeia. A etapa final da curva de tração é caracterizada por uma nova região com declividade positiva, caracterizando o fenômeno de enrijecimento na deformação - "*strain hardening*". O aumento do Módulo Elástico e da resistência nesta região é explicado pelo aumento da orientação molecular que somente se sustenta quando uma grande quantidade de moléculas de ligação estava presente na estrutura original. Em polietilenos de alta densidade com baixíssimos pesos moleculares, o fenômeno de "necking" não é observado e o colapso da estrutura ocorre sem grande deformação plástica após o escoamento. A alta cristalinidade desse material, associada à baixa população de moléculas de ligação provoca esse comportamento e ilustra a importância do peso molecular na tenacidade de polímeros.

Além das propriedades mecânicas na tração, outra propriedade mecânica importante é a Resistência ao Impacto. Quando realizamos um ensaio de Impacto (Charpy, Izod, Dart Drop, etc.), estamos interessados na Tenacidade à Fratura do material. A Tenacidade à Fratura é, por definição, a energia para formar novas superfícies (de fratura) no material e está relacionada com a área da curva Tensão vs Deslocamento de um ensaio de impacto instrumentado. No contexto da ciência dos materiais, tenacidade pode ser, também, definida pela habilidade de determinado material em resistir à fratura pela absorção de energia<sup>[61]</sup>. Dentre os ensaios clássicos de impacto podemos citar o Charpy, o Izod, o Impacto na Tração e o Dart Drop ou queda de dardo. Apesar de serem muito utilizados na Indústria Petroquímica, estes ensaios são considerados semi-empíricos e nem sempre estão relacionados com o desempenho mecânico da peça final. O polietileno possui uma elevada resistência ao impacto, se comparada com as demais poliolefinas. Assim como a Resistência à Tração, a Resistência ao Impacto aumenta com o peso molecular e atinge valores muito elevados no caso dos Polietilenos de Ultra-alto Peso Molecular. Para polietilenos com pesos moleculares próximos, a densidade ou a cristalinidade influenciará na Resistência ao Impacto. Neste caso, quanto maior a cristalinidade, menor a Resistência ao Impacto.

Dependendo de sua natureza, os polímeros, de uma forma geral, falham por diferentes mecanismos. Estes mecanismos possuem diferentes graus de eficiência em dissipar a energia mecânica. Dentre estes mecanismos, podemos citar:

1 - "Crack": Ou trinca. É a formação de fissura que se inicia e se propaga nos materiais muito frágeis.

2 - "craze": Constitui uma estrutura relativamente estável, com formação de fibrilas altamente orientadas na direção ortogonal à propagação do crack.

3 - "Escoamento Cisalhante": Envolve a formação de bandas de cisalhamento que se formam em torno de  $45^\circ$  da direção de aplicação da tensão. Envolve um deslizamento limitado ou escoamento de uma região do polímero em relação à outra. Isso leva a uma região muito orientada, situada entre aquelas duas regiões.

Entre estes mecanismos, o Escoamento Cisalhante é o mais eficiente em dissipar energia mecânica, tornando o material muito resistente ao impacto. Quando uma segunda fase é acrescentada à matriz polimérica (blendas e compósitos), um mecanismo de Cavitação acontece, ou seja, a formação de vazios na fase borracha, no caso de blendas ou à formação de vazios na interface partícula - matriz, no caso de compósitos. A Figura 39, abaixo, ilustra os mecanismos.

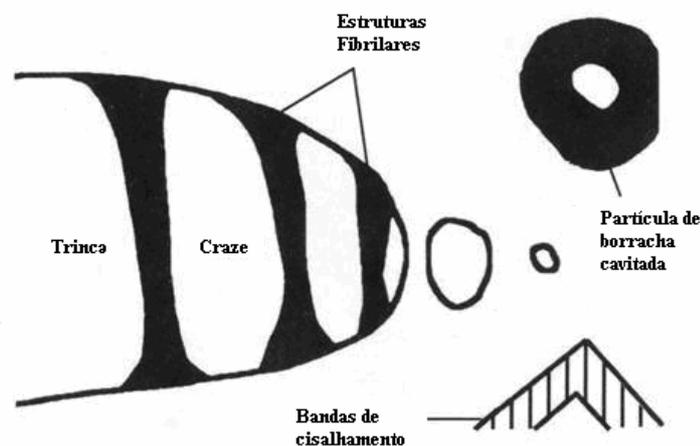


Figura 39. Mecanismos de tenacificação de polímeros.

Os materiais poliméricos possuem regiões que podem ser consideradas defeitos microestruturais (Figura 40) que são funções de aspectos ligados à cadeia (peso molecular, distribuição de peso molecular, teor de comonômero, etc.) e às condições de

processamento que o material foi submetido. Estas regiões possuem elevado volume livre e sob tensão dilatacional (pontas de trinca, concentradores de tensão, peças espessas, etc.) acabam cavitando. Durante a cavitação, que caracteriza a formação do "crazing", o material fica com aspecto esbranquiçado (fenômeno de *stress whitening*) devido ao espalhamento de luz nestes vazios. O fenômeno de "crazing" é muito comum em poliolefinas e facilmente observado em ensaios de tração.

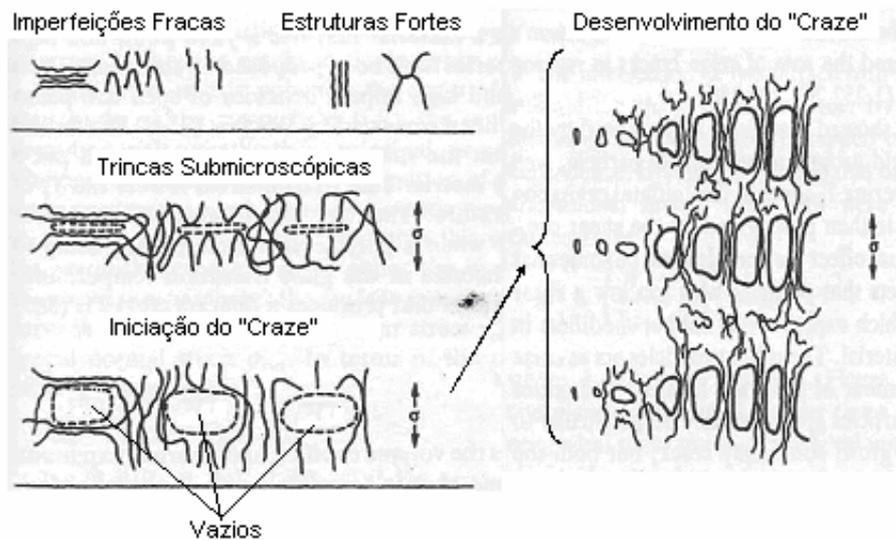


Figura 40. Defeitos intrínsecos microestruturais e sua importância na formação de "crazing" em polímeros semi-cristalinos.

Outra propriedade muito importante ao Polietileno de Alta Densidade é a sua propensão à falha por Tesofissuramento por Aceleração Ambiental - "*Environmental Stress Cracking*"- ESC. Quando os polímeros são solicitados à tensões/deformações bem abaixo da sua Tensão/Deformação no Escoamento, e estão em meio contendo alguns fluidos (principalmente orgânicos), uma série de eventos são observados (vide Figura 41):

- 1 - Iniciação de "craze".
- 2 - Crescimento do "craze".
- 3 - Crescimento da trinca (crack).
- 4 - Finalmente, a fratura.

Poucos polímeros são imunes e os termoplásticos amorfos, em temperaturas abaixo de suas  $T_g$ 's, são particularmente suscetíveis<sup>[63]</sup>. Os aspectos fenomenológicos envolvidos nesse processo são muito semelhantes ao que ocorrem no crescimento lento de trincas - Slow Crack Growth - SCG que tem como mecanismo intrínseco a formação e desenvolvimento de "craze" em ar. Porém, um aspecto distingue o fenômeno de SCG em ar, do fenômeno em fluidos ativos: o tempo. O fenômeno que ocorre quando na presença de alguns fluidos específicos, sugere que SCG na presença destes, seja a aceleração do fenômeno de SCG em ar.

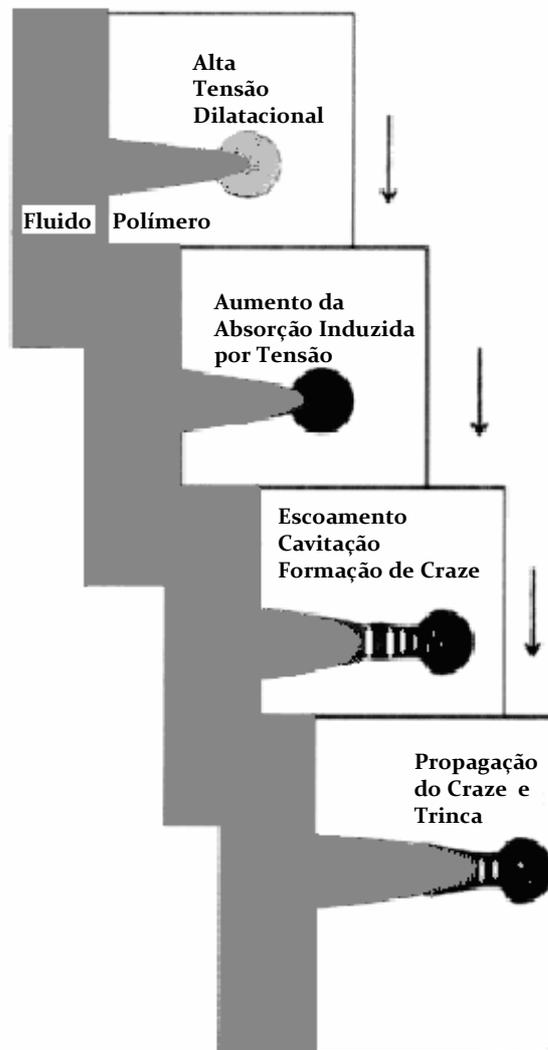


Figura 41. Nucleação e propagação de "crazing" em fluidos ativos.

Alguns solventes são capazes de inchar o polímero e, até, dissolvê-lo. Outros reagem quimicamente com o polímero, causando modificações na cadeia principal e/ou nos grupos laterais. Mas o fenômeno de ESC não está ligado às modificações químicas na cadeia do polímero<sup>[64]</sup>.

Devido a sua natureza química, polietileno possui uma grande resistência química, além de outras propriedades, o que permite seu emprego numa gama enorme de aplicações. Porém, polietileno falha sob condições de tensão bem abaixo de sua tensão no escoamento, quando em meio de álcoois, detergentes e óleo de silicone<sup>[65,66]</sup>. Tonyali<sup>[67]</sup> propôs um mecanismo para a ação de agentes tensoativos em polietileno.

Igepal (nonylphenox poly(ethyleneox)ethanol) é o nome comercial de um grupo de substâncias que possui a seguinte estrutura química geral (Figura 42):

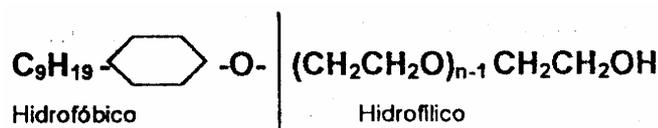


Figura 42. Estrutura molecular do tensoativo comercial Igepal. Particularmente, o Igepal CO-630 possui n = 9-10.

O Igepal é um produto comercial que contém pequenas quantidades de nonilfenol e polietilenoglicol. Além disso, o número de grupos oxietilenos é uma média, variando principalmente entre 9 a 10 grupos por molécula. A sugestão é que estas impurezas sejam as principais causadoras de ESC em polietileno.

Nonilfenol não é solúvel em água, mas é solúvel em detergente. Portanto, é transportado dentro da micela. A representação esquemática do sistema micelar é mostrada na Figura 43.

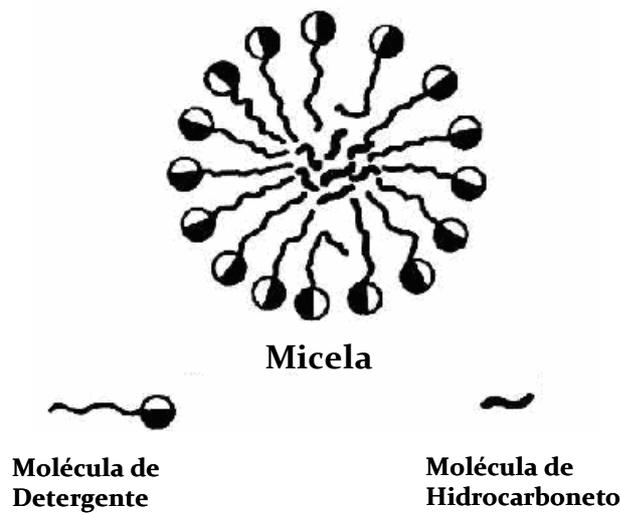


Figura 43. Representação do sistema micelar contido na solução de Igepal CO-630 em água, conforme é usado na Norma ASTM D 1693.

Nonilfenol possui o parâmetro de solubilidade de  $19,3 \text{ MPa}^{0,5}$ , o qual é muito próximo do parâmetro de solubilidade do polietileno ( $16,4 \text{ MPa}^{0,5}$ ). De acordo com o fabricante, há em torno de 1% de nonilfenol no produto. Logo, há um provável mecanismo de plastificação capaz de produzir "craze" e propagar a trinca (crack).

Tonyali<sup>[67]</sup> sugeriu, então, um mecanismo de propagação de trinca para o ESC em polietilenos, na presença de solução de detergentes, o que envolve:

1. Fratura fibrilar, que ocorre na ponta da trinca, conforme Figura 44.

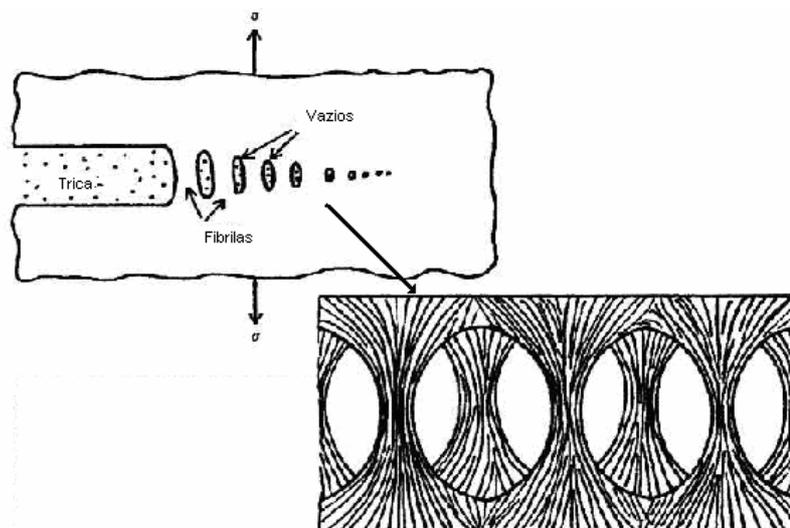


Figura 44. Representação do "craze" formado na ponta da trinca, no fenômeno de ESC em polímeros.

2. O meio - solução de detergente - já se encontra na ponta da trinca, onde incha localmente o material, pelo transporte dos hidrocarbonetos pela adsorção micelar.

3. As moléculas agressivas começam a difundir no material, isto é, nas fibrilas. Devido à dificuldade de difusão das moléculas de hidrocarbonetos dentro da região estirada das fibrilas, sugere-se que a difusão ocorra, preferencialmente, nas extremidades das mesmas. Há, na literatura, trabalhos mostrando que regiões não orientadas do polímero, falham primeiro<sup>[68]</sup>.

4. O material agora plastificado, o qual está sob tensão, flui com conseqüente ruptura das fibrilas, o que leva à propagação da trinca.

O Polietileno de Alta Densidade é utilizado em diferentes segmentos da indústria de transformação, abrangendo os processos de sopro, extrusão e injeção. Os produtos de injeção são utilizados na fabricação de brinquedos, baldes e bacias, banheiras infantis, jarros d'água, etc. Enquanto que para o processo de sopro, utiliza-se na fabricação de frascos de pequeno e médio volumes e bombonas, tanques e tambores de 60 a 250 litros. Nestes, aplicações de envase de agroquímicos, detergentes, etc. No segmento de extrusão, destacam-se aplicação de isolamento de fios telefônicos, sacos para congelados, revestimento de tubulações metálicas, polidutos, tubos para rede de saneamento e distribuição de gás, emissários de efluentes sanitários e químicos, dutos para mineração e dragagem, barbantes de costura, redes de embalagem de frutas, sacolas de supermercado, etc.<sup>[69]</sup>.



### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS PARTICULADOS

Devido à complexidade e ao número elevado de variáveis envolvidas na síntese do tipo Matriz Micelar ("Template Synthesis"), não é escopo deste trabalho estudar a influência de tais variáveis na mesoestrutura do material particulado. A não ser, como será discutido mais tarde, que alguma variável tenha importância direta com o objetivo, aqui, proposto.

Duas rotas do tipo "Template Synthesis", usando via sol-gel para sintetizar a rede inorgânica e alquilalcoxisilanos como moléculas anfifílicas, foram escolhidas na Literatura:

1) Co-hidrólise e policondensação de alquiltrimetoxissilano e tetraetoxissilano. Síntese baseada no trabalho de Shimojima e colaboradores<sup>[10, 12, 119, 120, 121]</sup>.

2) Síntese de um Al-silsesquioxano lamelar<sup>[3]</sup>.

##### 3.1.1 Síntese da Sílica Híbrida Lamelar

Duas condições de síntese, retiradas do trabalho de Shimojima e colaboradores, foram realizadas:

##### **Rota IA:**

A primeira, daqui em diante chamada de **Rota IA**<sup>[10]</sup>, foi realizada usando os seguintes materiais e reagentes: Tetraetoxissilano (TEOS) da Aldrich, Hexadeciltrióxissilano (HDTEOS) fabricado pela DEGUSSA, Tetrahidrofurano (THF), fabricado pela Tedia, HCl Fumegante (37%) da Merck, Água ultrapura - obtida em purificador Milli-Q Plus. A ordem de adição foi a seguinte: 1 - THF, 2 - TEOS, 3 - HDTEOS, 4 - Água + ácido clorídrico. Nesta rota, foi escolhida a seguinte relação molar dos reagentes: HDTEOS : TEOS : THF : H<sub>2</sub>O : HCl - **1 : 4 : 20 : 19 : 0,002**. Velocidade de agitação, 308 RPM e temperatura de reação igual a 23,0 °C. A montagem

do reator pode ser visualizada na Figura 45. Volume total do meio reacional foi de 524 mL.



Figura 45. Montagem do reator. Início da reação, mostrando meio reacional turvo.

O início da contagem do tempo de reação foi considerado após adição da mistura de água e HCl. Observou-se a formação de um sistema bifásico, turvo. O diâmetro dos domínios da fase aquosa foi diminuindo de tamanho ao longo do tempo. A solução começou a diminuir consideravelmente de turbidez após 2 horas e 20 minutos de reação. Após, transcorridos mais 5 minutos, o meio reacional ficou totalmente homogêneo e translúcido, permanecendo assim durante todo o tempo observado.

Após a etapa de hidrólise e policondensação, a formação do gel onde a estrutura lamelar deveria estar sendo formada foi conduzida por cinco rotas diferentes. O estudo de tais rotas foi necessário devido ao fato de que o método de evaporação de solventes usados pelos autores<sup>[10]</sup> não era viável para o escopo deste trabalho, devido à sua baixa produtividade (spin-coating). Para tanto, uma alíquota de 17 mL foi retirada do meio reacional nos períodos de 3, 4, 6, 12 e 30 horas. Estas foram transferidas para os seguintes sistemas para a etapa de gelificação:

**1 - Extração do solvente por fluxo de N<sub>2</sub> - lento:** Os 17 mL do meio reacional foram transferidos para um copo de Becker de 5 cm de diâmetro (área de troca gasosa ~ 20 cm<sup>2</sup> e espessura de líquido de aproximadamente 8.673 μm). Foi mantido um fluxo lento de N<sub>2</sub> por aproximadamente **12 horas**. Decorrido o tempo de extração de solvente, um material gelatinoso foi obtido (gel). Nesse momento, a evaporação é dificultada pela formação de uma "película" superficial, que dificultou a troca gasosa.

Foi observado que quanto maior o tempo de reação, maior a característica de gel com material líquido retido por esta "película".

**2 - Extração do solvente por fluxo de N<sub>2</sub> - rápido:** A alíquota foi transferida para uma cuba de vidro onde uma serpentina de cobre, contendo vários furos espaçados a cada 3 cm, foi usada para que vários jatos de gás fossem uniformemente espalhado na superfície da amostra. Considerando a área da cuba ( ~ 400 cm<sup>2</sup> - Figura 46) e o volume da alíquota (17 cm<sup>3</sup>), uma fina camada de amostra de aproximadamente 425 μm, com elevada área de troca gasosa permitiu que a taxa de retirada de solvente fosse relativamente elevada. O fluxo de gás foi mantido durante **1 hora**.

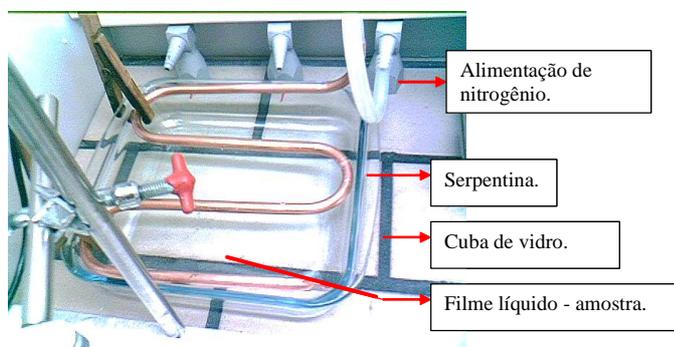


Figura 46. Cuba de vidro e serpentina de cobre usadas para a obtenção de um filme de gel, com evaporação uniforme e rápida de solvente.

Após o tempo de evaporação do solvente, um material gelatinoso foi obtido (gel). Nesse sistema, assim como no sistema anterior, a evaporação é dificultada pela formação de uma "película" superficial, que dificultou a troca gasosa.

**3 - Extração do solvente por evaporação rápida no roto-evaporador:** Para estudar a influência da taxa de retirada de solvente muito rápida do meio reacional, foi utilizado um roto-evaporador (marca Fisatom), nas seguintes condições: vácuo suficiente para a retirada praticamente instantânea do solvente da alíquota. Temperatura do banho de óleo igual a 60°C. Rotação suficiente para que uma fina película se formasse nas paredes do balão de vidro (volume de 1000 mL). O tempo de retirada de solvente foi de aproximadamente **2 minutos**.

**4 - Precipitação da sílica pela adição de um não solvente:** Para estudar a influência do uso de um não solvente (n-Hexano PA, marca Tedia) na mesoestrutura da

sílica, uma alíquota de 17 mL do meio reacional foi transferida para um balão de tampa esmerilhada de volume de 200 mL. Com o auxílio de uma bureta de 25 mL, foram transferidos 50 mL de n-hexano para o balão. O meio foi mantido sob agitação durante todo o procedimento. Após a adição, o meio, com um aspecto turvo, continuou sendo agitado por mais 30 minutos. No final deste período, a amostra foi transferida para uma pêra de separação, onde ficou em repouso para a separação das fases. Após, ambas as fases foram transferidas para cápsulas de alumínio onde teve lugar o processo de eliminação do solvente. Para isso, foi usado fluxo de N<sub>2</sub> à temperatura ambiente, até que o gel se formasse.

As amostras geradas foram identificadas com as seguintes denominações:

1 - Extração do solvente por fluxo de N<sub>2</sub> - lento. Ex: **3HSN2L** - três horas de reação e fluxo de nitrogênio lento.

2 - Extração do solvente por fluxo de N<sub>2</sub> - rápido. Ex: **3HSN2R** - três horas de reação e fluxo de nitrogênio rápido.

3 - Extração do solvente por evaporação rápida no roto-evaporador. Ex: **3HSR** - três horas de reação e evaporação no Roto-evaporador.

4 - Precipitação da sílica pela adição de um não solvente. Ex: **3HSHXI** (três horas de reação, fase inferior) e **3HSHXS** (três horas de reação, fase superior).

Após a formação do gel, a amostra foi deixada envelhecer por aproximadamente 24 horas antes da etapa de lavagem e secagem. A amostra separada por adição de não solvente ficou envelhecendo por 48 horas. Para a remoção de monômeros, oligômeros e solvente residual, as amostras foram moídas em moinho marca IKA, transferida para um funil de Büchner, onde foram lavadas com acetona PA, em abundância. Dependendo da característica da amostra após o procedimento de gelificação e envelhecimento, algumas puderam ser diretamente moídas, lavadas e secadas. Outras, por permanecerem na forma de um gel de aspecto viscoso, não passaram diretamente pelo processo de moagem e lavagem (a acetona arrastaria uma quantidade de material). Para estas amostras, uma etapa prévia de cura e secagem em estufa, foi necessária antes da lavagem com acetona. A Tabela VI descreve a seqüência de etapas na qual todas as

amostras passaram. A etapa de secagem, para todas as amostras, foi realizada em estufa a vácuo ( $P < 30$  mm Hg) e temperatura de  $60^{\circ}\text{C}$  por quatro horas.

Tabela VI. Classificação das 26 amostras geradas quanto as suas rotas, identificação, processo e ordem de processo. Os números 1, 2, 3 e 4 se referem à ordem dos processos.

Amostra N°	Rota	Identificação Amostra:	Etapas			
			Moagem	Lavagem	Estufa	Estufa 2
1	Roto-evaporador	<b>3HSR</b>	1	2	3	-
2		<b>4HSR</b>	1	2	3	-
3		<b>6HSR</b>	1	2	3	-
4		<b>12HSR</b>	1	2	3	-
5		<b>30HSR</b>	1	2	3	-
6	N2 - Rápido	<b>3HSN2R</b>	1	2	3	-
7		<b>4HSN2R</b>	1	2	3	-
8		<b>6HSN2R</b>	1	2	3	-
9		<b>12HSN2R</b>	1	2	3	-
10		<b>30HSN2R</b>	2	3	1	4
11	N2 - Lento	<b>3HSN2L</b>	1	2	3	-
12		<b>4HSN2L</b>	1	2	3	-
13		<b>6HSN2L</b>	-	1	2	-
14		<b>12HSN2L1*</b>	-	1	2	-
15		<b>12HSN2L2*</b>	2	3	1	4
16		<b>30HSN2L</b>	2	3	1	4
17	Não Solvente F.S.	<b>3HSHXS</b>	2	3	1	4
18		<b>4HSHXS</b>	2	3	1	4
19		<b>6HSHXS</b>	2	3	1	4
20		<b>12HSHXS</b>	2	3	1	4
21		<b>30HSHXS</b>	2	3	1	4
22	Não Solvente F.I.	<b>3HSHXI</b>	1	2	3	-
23		<b>4HSHXI</b>	1	2	3	-
24		<b>6HSHXI</b>	1	2	3	-
25		<b>12HSHXI</b>	2	3	1	4
26		<b>30HSHXI</b>	2	3	1	4

1\*: Lavado e seco na estufa. / 2\*: Lavado pós estufa. F.S.: Fase Superior / F.I. Fase Inferior.

Para os grupos de amostras descritas na tabela acima, foi facilmente visível a diferença de aspecto, tanto das amostras no estado de gel, quanto do material final. Em geral, amostras com baixo tempo de reação (3 e 4 horas), apresentaram as características de facilidade de extração de solvente e aspecto vítreo/frágil no produto final. Ao contrário, amostras com elevado tempo de reação (6, 12 e 30 horas) apresentaram géis viscosos com a característica de difícil retirada de solvente. A Tabela VII descreve as características das sílicas finais.

Tabela VII. Descrição das amostras quanto seu aspecto mecânico após os processos de reação, gelificação e envelhecimento.

Amostra N°	Rota	Identificação Amostra:	Aspecto	
			Vítreo	Pastoso
1	Roto-evaporador	3HSR	X	
2		4HSR	X	
3		6HSR	X	
4		12HSR	X	
5		30HSR	X	
6	N2 - Rápido	3HSN2R	X	
7		4HSN2R		X
8		6HSN2R		X
9		12HSN2R		X
10		30HSN2R		X
11	N2 - Lento	3HSN2L	X	X
12		4HSN2L		X
13		6HSN2L		X
14		12HSN2L1*		X
15		12HSN2L2*		X
16		30HSN2L		X
17	Não Solvente F.S.	3HSHXS	X	
18		4HSHXS	X	
19		6HSHXS	X	
20		12HSHXS	X	
21		30HSHXS	X	
22	Não Solvente F.I.	3HSHXI	X	
23		4HSHXI	X	
24		6HSHXI	X	
25		12HSHXI	X	
26		30HSHXI	X	

1\*: Lavado e seco na estufa. / 2\*: Lavado pós estufa

### Rota IB:

A segunda rota, daqui em diante chamada de **Rota IB**<sup>[12]</sup>, foi realizada usando os seguintes materiais e reagentes: Tetraetoxisilano (TEOS) da Aldrich, Hexadeciltrietoxisilano (HDTEOS) fabricado pela DEGUSSA, Álcool Etfílico Anidro P.A., fabricado pela Tedia, HCl Fumegante (37%) da Merck, Água ultrapura - obtida em purificador Milli-Q Plus. A ordem de adição foi a seguinte: 1 - EtOH, 2 - TEOS, 3 - HDTEOS, 4 - Água + ácido clorídrico. Nessa rota, foi escolhida a seguinte relação molar dos reagentes: HDTEOS : TEOS : EtOH : H<sub>2</sub>O : HCl - **1 : 4 : 50 : 19 : 0,03**. Velocidade de agitação, 308 RPM e temperatura de reação igual a 40,0 °C, mantida assim durante toda a reação com auxílio de uma manta de agitação termostatizada. O volume total do meio reacional foi de 122 mL. Ao final de três horas de reação, o meio

reacional foi transferido para uma cuba de vidro (mesma usada na Rota IA, Figura 46) e, rapidamente, transferido para uma estufa onde foi mantido durante 24 horas na mesma temperatura da reação. A cuba foi mantida na estufa antes da transferência para minimizar a oscilação térmica. Todas as etapas da reação sol-gel aconteceram nesta temperatura e um sólido vítrio foi obtido no final do período de 24 hs. Para a remoção de monômeros, oligômeros e solvente residual, o material foi moído em moinho marca IKA, transferido para um funil de Büchner, onde foi lavado com acetona PA em abundância. Após, o material foi seco em estufa a vácuo ( $P < 30$  mmHg) e temperatura de  $60^{\circ}\text{C}$  por quatro horas.

A presente Rota sintética foi posteriormente incluída no presente trabalho, baseada em posteriores publicações de Shimojima e Kuroda<sup>[12]</sup>, onde o papel da temperatura passou a ter um grau de importância elevado no sucesso da ordem mesoestrutural do material sintetizado, em comparação à Rota IA, onde a síntese e policondensação foram realizadas em temperatura ambiente.

### **3.1.2 Síntese do Al-Silsesquioxano Lamelar**

#### **Rota II:**

A síntese do Al-Silsesquioxano lamelar<sup>[11]</sup> foi realizada de forma que a estequiometria da rede inorgânica se aproximasse da pirofilita. A pirofilita, da mesma família do talco, possui uma relação Al:Si de 1:2, com fórmula ideal,  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  [39].

Para a síntese do Al-silsesquioxano lamelar foram usados os seguintes reagentes: Hexadeciltrióxido de silício - HDTEOS fabricado pela DEGUSSA, (solução alcoólica 0,4 M). Cloreto de alumínio pentahidratado -  $\text{AlCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , (solução alcoólica 0,2 M). Spectrum Chemical MFG. CORP. Hidróxido de Sódio - NaOH da Merk (solução aquosa 0,5 M), Água ultrapura - obtida em purificador Milli-Q Plus e Álcool Etilico fabricado pela Merk (pureza  $\geq 99,9\%$ ). A reação foi realizada transferindo-se volumes iguais da solução 0,4 M de HDTEOS e da solução 0,2 M de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  para o copo de Becker de 1000 mL, com agitação. Após, com o auxílio de uma Pera de Separação de 500 mL, a solução de NaOH 0,5 M foi adicionada lentamente até que o

pH = 5,5 (Mettler, modelo SG8) fosse atingido (vide Figura 47). O volume total do meio reacional foi de 250 mL. O precipitado formado foi mantido em repouso por 24 hs para que a reação de policondensação se processasse. O precipitado obtido foi, então, transferido para um funil de Büchner (com papel de filtro Faixa Preta - 389, marca Framex) e lavado com água ultrapura até que não fosse mais observado a presença do precipitado cloreto e prata - AgCl - no filtrado (o teste foi realizado com solução de AgNO<sub>3</sub> 0,1N).



Figura 47. Montagem das vidrarias e acessórios utilizados na síntese do material mesoestruturado pela Rota II.

O precipitado foi transferido para uma peneira de 325 mesh (abertura da malha igual a 0,045 mm). Com auxílio de um pincel e acetona, foi forçado a passar pela malha para separar os grânulos grossos. A suspensão foi novamente filtrada para se eliminar o excesso de acetona e o material foi seco em estufa de circulação forçada à 90°C, com fluxo de N<sub>2</sub>, por 3 hs. Por fim, o material foi passado por um moinho de pás, marca IKA, para desmanchar agregados de partículas, antes de ser misturado ao polímero.

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PARTICULADOS

A análise termogravimétrica foi realizada num equipamento da TA – Q500V6.3, faixa de temperatura de 40 a 1000°C, taxa de aquecimento de 40°C/min e ambiente de

nitrogênio. A avaliação da ordem mesoestrutural do material foi realizada por Difratomia de Raio X de Alto Ângulo - WAXS. Os difratogramas de WAXS foram obtidos num equipamento da Rigaku, nas condições abaixo:

Equipamento: RIGAKU RINT2000  $q/2q$

Voltagem: 40KV

Corrente: 40mA

Voltagem do Tubo: 2KV

Feixe de Cobre

Ângulo de Varredura:  $1,5^\circ - 45^\circ$

Variação do Ângulo:  $0,05^\circ$

Velocidade: 3 segundos por grau

Fendas:

1º) Div H. L. Slit – Manual: 1,2mm

2º) Div Slit – Automática: 0,5 deg

3º) Scl Slit – Automática: 1deg

4º) Rec Slit – Manual: 0,6mm

As medidas de Espalhamento de Raio X de Baixo Ângulo (Small-angle X-ray Scattering - SAXS) foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Campinas, SP), usando a Linha de SAXS D2A, com feixe de radiação Síncrotron fixado em  $\lambda = 1,488 \text{ \AA}$ . O feixe de raio-X colimado foi passado horizontalmente pelo porta-amostra. O espectro de espalhamento foi coletado sobre um detector marCCD 165, situado à distância de 2303,87 mm do porta-amostra. O ângulo de espalhamento a baixo ângulo foi adquirido entre a faixa de vetor de espalhamento  $q$  ( $q = (4\pi/\lambda) \sin \theta$ ;  $2\theta =$  ângulo de espalhamento) de 0,1 a  $3,0 \text{ nm}^{-1}$ . As medidas foram realizadas à temperatura ambiente, com tempo de coleta adequando para que não houvesse pontos de carregamento no detector. Beenato de prata foi usado para a calibração da distância amostra - detector.

Os espectros no Infravermelho foram obtidos utilizando um espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), marca Nicolet, modelo Nexus 470, coletando-se 32 scans, em pastilha de KBr anidro, na proporção de 3-5 mg da

amostra para 300 mg de KBr (marca Merk, para espectroscopia no infravermelho). Os espectros foram coletados na faixa de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ . A determinação da relação molar final de Al:Si, foi determinada por um Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X - S4 Explorer, da Bruker - tipo WD-XRF (dispersão por comprimento de onda), equipado com o programa Spectra Plus que permite a identificação e análise semi-quantitativa de elementos através do método “standarless”.

A determinação do tamanho de partícula foi realizada em um equipamento da marca Malvern (Modelo Mastersize), usando um acessório Hydro 2000 MU. O meio dispersante utilizado foi Isoparafina. A análise foi realizada na temperatura ambiente. Cinzas foram determinadas num forno de microondas CEM (Modelo Phenix Airwave). A determinação foi realizada em cadinhos de quartzo (de fabricação, também da CEM). A temperatura de queima foi de 800°C por 10 minutos.

### 3.3 PREPARO DAS AMOSTRAS

A escolha do melhor material para formação do compósito foi baseada nos resultados de caracterização. O Al-silsesquioxano lamelar foi, então, escolhido devido a sua ótima ordem mesoestrutural, mas isso será discutido posteriormente.

Para o preparo das amostras, foi utilizado um polietileno de alta densidade fabricado pela Braskem - BT003, com Mw de 175.000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  e densidade<sup>[24]</sup> de 0,960  $\text{g}/\text{cm}^3$ , que foi micronizado em moinho industrial para facilitar a incorporação dos componentes do compósito. Como partícula referência, foi usada uma argila comercial - Cloisite 15A (Fabricada pela Southen Clay). O agente compatibilizante usado foi o Fusabond E MD100D (polietileno grafitizado com anidrido maleico), fabricado pela DuPont, com MFI de 2 g/10' e densidade de 0,960  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

Os materiais foram misturados nas proporções adequadas, para gerar 1,5 kg das seguintes amostras, que daqui por diante serão designadas pelos nomes em parênteses:

- 1 – PEAD (**PE Puro**).
- 2 – PEAD com 5% de Fusabond E MB100D (**PE + PEgAM**).
- 3 – PEAD com 4% Cloisite 15A (**PE + Cloisite 15A**).

4 – PEAD, 5% de Fusabond E MB100D e 4% de Cloisite 15A (**PE + PEgAM + Cloisite 15A**).

5 - PEAD com 4% de Al-Silsesquioxano sintético (**PE + Silsesquioxano**).

6 - PEAD, 5% de Fusabond E MB100D e 4% de Al-Silsesquioxano sintético (**PE + PEgAM + Silsesquioxano**).

Após pesagem, a mistura foi homogeneizada num misturador intensivo, marca Mecanoplast, em temperatura ambiente e rotação de 3000 RPM, por 10 minutos. A extrusão foi realizada numa extrusora de dupla rosca, marca Haake, L/D de 25, diâmetro de rosca de 16 mm, rotação co-rotante de 80 RPM, com o perfil de temperatura ajustado como segue: alimentação, 180°C, 180°C, 185°C, 185°C, 190°C, 195°C e matriz, 200°C. O extrudado foi resfriado no ar, antes de ser granulado. A configuração dos elementos de rosca (codificação), são mostrados na Tabela VIII.

Tabela VIII. Configuração da sequencia de elementos de rosca usada na extrusão das amostras. Os códigos são descritos na coluna da direita.

<b>Configuração de Rosca - Extrusora Haake</b>		
-	Rotor	T = Elemento de Transporte.
Elemento 1	7T	KB $\theta$ = Elemento de Malaxagem.
Elemento 2	5KB30	Sendo,
Elemento 3	3KB60	$\theta$ = ângulo do passo dos filetes.
Elemento 4	4KB90	
Elemento 5	3,5T	
Elemento 6	3KB30	
Elemento 7	1KB60	
Elemento 8	3T	
Elemento 9	3KB30	
Elemento 10	3KB60	
Elemento 11	6KB90	
Elemento 12	3T	
-	Matriz	

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

A análise de DSC foi realizada num equipamento da TA – DSC 2910, faixa de temperatura de 20 a 150°C, taxa de aquecimento de 10°C/min. Os dados foram retirados do termograma na cristalização ( $T_c$ ) e segunda fusão ( $T_{m2}$ ). O cálculo da cristalinidade do PEAD no compósito foi calculado usando a entalpia de fusão aparente –  $\Delta H_f$ , o calor de fusão do PEAD 100% cristalino,  $\Delta H^\circ = 290,4 \text{ J/g}^{[70]}$  e a fração mássica do PEAD no

compósito. O Melt Flow Index - MFI, foi realizado num equipamento da marca Ceast, conforme Norma ASTM<sup>[93]</sup>, pelo método automático - condição B. A reometria capilar foi realizada num reômetro marca Instron, na temperatura de 190°C, capilar com L/D de 60, diâmetro do barril de 9,525 mm, na faixa de velocidade do pistão de 10 a 190 mm/min.

Os corpos de prova para determinação das propriedades mecânicas, termomecânicas, cor e ESCR foram estampados de placas termoprensadas na condição C (taxa de resfriamento de 15 °C/min.) da ASTM D 4703<sup>[71]</sup>. As curvas de tração<sup>[72]</sup> e flexão<sup>[73]</sup> foram realizadas num dinamômetro universal, marca Instron, série 4466. O ensaio de tração foi realizado conforme a Norma ASTM D 638, em corpos de prova tipo IV, espessura nominal de 2 mm e velocidade do travessão de 50 mm/min. Para a medida da deformação, foi usado um extensômetro de grandes deformações. O ensaio de flexão foi realizado conforme Norma ASTM D 790, método B - velocidade do travessão de 13 mm/min em corpos de prova tipo barra, com espessura de 3 mm. Os ensaios de Temperatura de Amolecimento Vicat<sup>[74]</sup> e o de Temperatura de Deflexão Térmica - HDT<sup>[75]</sup> foram realizados num equipamento Ceast HDT Vicat AUTO, nos mesmos corpos de prova do ensaio de flexão. O ensaio de Impacto na Tração<sup>[76]</sup> foi realizado num equipamento pendular da Ceast (Resil Impactor), com velocidade de impacto de 3,5 m/s e pêndulo de 2J. O ensaio de impacto Izod<sup>[77]</sup> foi realizado numa torre de queda de peso Instron Dynatup instrumentada, com ponteira Izod e velocidade de impacto de 3,5 m/s.

A Resistência ao Tensofissuramento Acelerado pelo Ambiente- Environmental Stress Cracking Resistance - ESCR foi realizado na condição de deformação constante, conforme método B da Norma ASTM D 1693<sup>[78]</sup>. Este ensaio foi realizado em duplicata. O ensaio de cor<sup>[79]</sup> L a b foi realizado num equipamento HunterLab ColorQuest. As micrografias de TEM foram obtidas num microscópio modelo EM 208 S da Philips, com aceleração de 80kV. As microscopias de SEM foram obtidas num microscópio modelo XL20, da Philips, com aceleração de 20kV. As médias e a distribuição de pesos moleculares das amostras foram obtidas através da técnica de cromatografia líquida por permeação em gel (GPC). O equipamento usado foi um cromatógrafo líquido Waters modelo GPCV 2000 dotado de um detector de índice de refração (RI) e um detector viscosimétrico (DV) modelo Viscotek. Para calibração do

equipamento utilizaram-se uma série de padrões monodispersos de poliestireno, para montagem da curva de calibração. Para checagem da curva, foi utilizado um padrão polidisperso de polietileno NBS 1475. Os espectros no Infravermelho foram obtidos utilizando um espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), marca Nicolet, modelo Nexus 470, coletando-se 32 scans, em filme termoprensado à temperatura de 170°C. Os espectros foram coletados na faixa de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ . Os difratogramas de WAXS foram obtidos de placas termoprensadas do material (mesmas placas usadas nos ensaios mecânicos), nas mesmas condições descritas na seção 3.2. A densidade foi determinada em coluna termostaticada à temperatura de  $23\pm 1^\circ\text{C}$  (equipamento marca Davenport), com flutuadores cobrindo toda a faixa de densidade para polietilenos de alta densidade.



## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 MATERIAIS PARTICULADOS**

Para os três grupos de materiais obtidos nas três rotas sintéticas, escolheu-se o melhor para ser incorporado no polímero. O critério de tal escolha foi baseado principalmente na ordem mesoestrutural, com respeito à estrutura lamelar. A ordem mesoestrutural foi medida qualitativamente pela análise dos difratogramas de WAXS, onde se observou a presença de um padrão lamelar, característico destes materiais. Além dos WAXS, foram também analisados a estabilidade térmica e o teor de material orgânico incorporado à rede inorgânica. A estabilidade térmica é uma característica primordial para o presente estudo, já que o material tem que suportar a carga térmica sofrida na etapa de processamento. Por sua vez, a quantidade de material orgânico incorporado está ligada ao sucesso, na etapa de síntese, da formação de um material híbrido que possui um grupo orgânico ligado quimicamente à rede inorgânica. Com este mesmo objetivo, a espectrofotometria no infravermelho vem contribuir, confirmando a presença de alguns grupos funcionais característicos, complementando as informações obtidas na análise termogravimétrica - TGA. Por fim, no material escolhido para ser incorporado ao polímero, uma série de caracterizações complementares foi realizada. A seguir, os resultados serão apresentados, seguidos de uma discussão detalhada do que foi observado.

#### **4.1.1. Material Obtido pela Rota IA**

Para estudar a diferença de incorporação de radical alquila na rede inorgânica, teor de voláteis e estabilidade térmica, foi realizado análise termogravimétrica - TGA - nas 26 amostras geradas. As faixas de temperatura referentes às isotermas de perda são apresentadas na Tabela IX.

Tabela IX. Faixas de temperatura observadas para as isotermas de perda dos materiais obtidos pela Rota IA.

Isotermas de Perda	Média (°C)	Menor (°C)	Maior (°C)
1° Perda	60	54	66
2° Perda	78	74	80
3° Perda	100	95	105
4° Perda	216	187	236
5° Perda	331	325	336
6° Perda	456	450	461

As faixas de temperatura podem ser relacionadas às características que envolvem solventes usados no meio reacional, subprodutos e perda de compostos orgânicos ligados à rede inorgânica por degradação. Cada faixa é comentada, como segue.

*1ª Perda:* Faixa da temperatura de 54 a 66 °C pode estar ligada à perda de resíduo de acetona e/ou THF (Acetona P.E.(°C) = 56, THF P.E.(°C) = 66). Sendo THF o meio reacional e acetona, o solvente de lavagem.

*2ª Perda:* Faixa de temperatura de 74 a 80 °C pode estar ligada à perda associada ao resíduo de etanol (Etanol P.E.(°C) = 78). O etanol é subproduto da reação.

*3ª Perda:* Faixa de temperatura de 95 a 105 °C, que pode estar ligada à perda de água.

*4ª Perda:* Faixa de temperatura de 187 a 236 °C. Pode estar ligada também à água, que pode fazer parte de uma fração não eliminada na etapa de secagem em estufa. Esta quantidade de água estaria fortemente adsorvida aos grupos -OH da rede inorgânica, cercadas por cadeias alquílicas que dificultaria ainda mais sua eliminação por evaporação. Um indício adicional da existência desta fração aquosa é confirmado por FTIR, onde uma banda larga, em torno de 3445 cm<sup>-1</sup>, indica a presença de interações de ligação de hidrogênio, que pode ser associada principalmente à água, já que os grupos -OH ligados à rede inorgânica não estariam próximos o suficiente para formar estas ligações.

*5ª Perda:* Faixa de temperatura de 325 a 336 °C pode estar ligado à perda de monômero não reagido (Dinasytan 9116 - Degussa - P.E.(°C) = 350).

*6ª Perda:* Faixa de temperatura de 450 a 461 °C, que se deve, provavelmente, à perda da parte orgânica ligada quimicamente à rede inorgânica.

Para visualizar os resultados completos, vide Anexo I.

Para fins de cálculo do teor de material orgânico incorporado à rede inorgânica, a massa relativa à 6<sup>a</sup> Perda, foi usada.

Pelos dados apresentados nas Figuras 48 e 49, podemos inicialmente comparar o diferente grau de incorporação de grupos alquila para as Rotas estudadas. O grau de incorporação está ligado à quantidade de grupos ligado à rede inorgânica que se inicia na etapa de gelificação. Partículas submicrométricas de sóis, oligômeros e monômeros hidrolisados não reagidos foram eliminados na etapa de lavagem. É importante salientar que o teor de material orgânico incorporado, por si só, não é um critério de sucesso para o objetivo deste trabalho, já que uma ordem, paralela mesoestrutural lamelar, é também desejada.

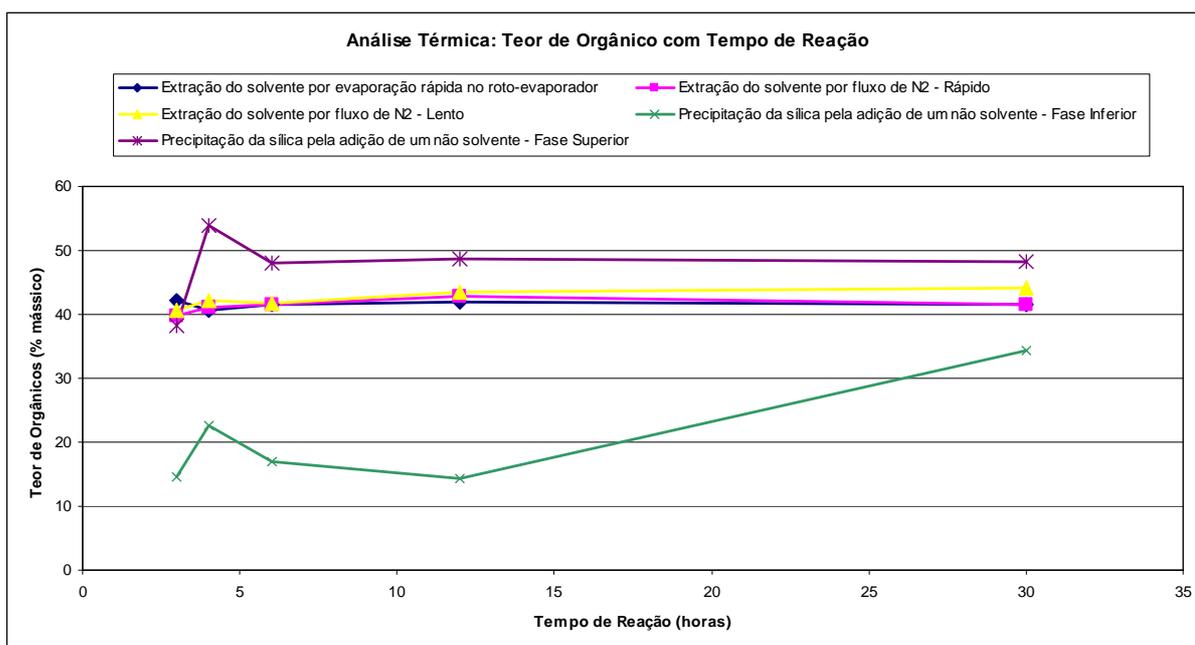


Figura 48. Teor de grupos orgânicos ligado à rede inorgânica para as amostras retiradas das cinco rotas, nos tempos de reação de 3, 4, 6, 12 e 30 horas. O teor de material orgânico, ligado quimicamente à rede inorgânica, foi determinado a partir da 6<sup>a</sup> perda no termograma de TGA

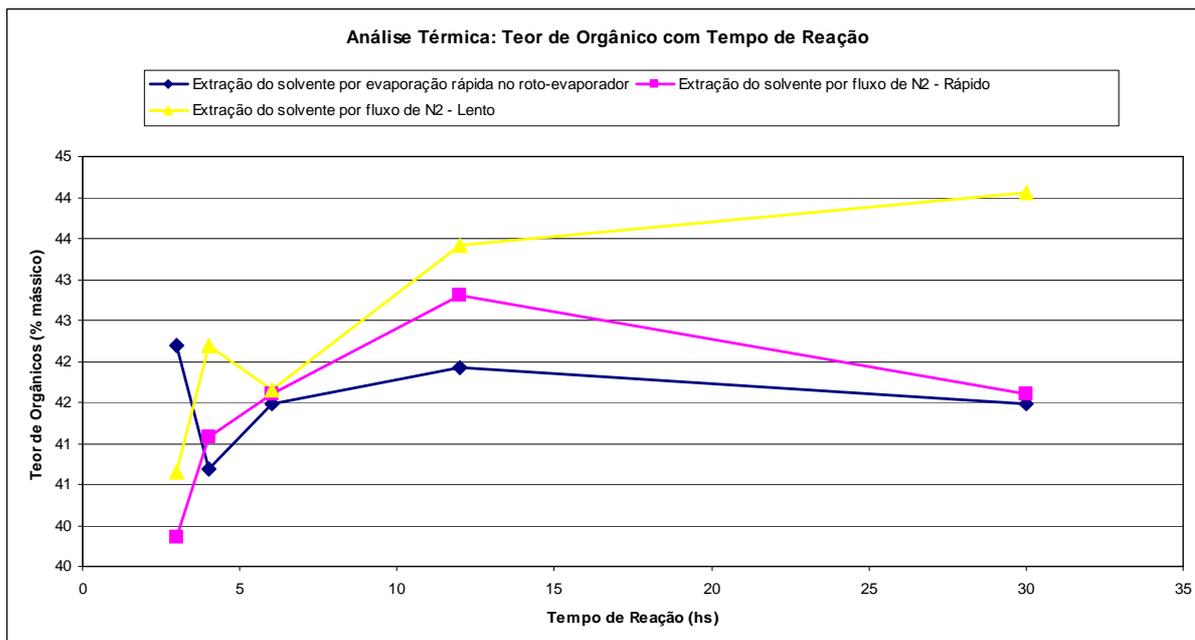


Figura 49. Teor de grupo orgânico ligado à rede inorgânica para as amostras retiradas das cinco rotas, nos tempos de reação de 3, 4, 6, 12 e 30 horas para as amostras Extração do Solvente por Evaporação Rápida no Roto-evaporador, Extração do Solvente por Fluxo N2 - Rápido e Extração do Solvente por fluxo de N2 - Lento, para uma melhor visualização dessas amostras na Figura anterior foi determinado a partir da 6ª perda no termograma de TGA.

Para as Rotas de evaporações Rápida e Lenta, podemos observar, para esta última, uma maior incorporação de grupos alquila ao longo de todo o tempo estudado. Além disso, diferente da Rota Rápida, o teor de grupo alquila aumenta com o tempo. Por sua vez, a Rota de evaporação Rápida passa por um máximo de incorporação de alquila em torno de 15 horas. Após, o teor começa a diminuir. As amostras obtidas por evaporação muito rápida de solvente no Roto-evaporador apresentaram um comportamento complexo, com um máximo de incorporação no período inicial da reação (3 horas), passando por um segundo máximo em torno de 15 horas de reação.

Para a rota de não solvente, as amostras obtidas nas duas fases apresentam grau de incorporação de grupos alquila bem distinto. A fase inferior era rica em materiais polares ao passo que a fase superior deveria, ao contrário, ser rica em espécies apolares. Devido ao grupo alquila, monômeros e oligômeros contendo este grupo, provavelmente acabaram se concentrando na fase hexano (apolar), o que justificaria o elevado grau de incorporação. Note que após um pico de incorporação, que ocorreu em torno de 4 horas de reação, o grau de incorporação de grupos orgânicos tornou-se constante. Já, na fase inferior, provavelmente só os grupos alquila que reagiram na fase sol (meio reacional),

ligando-se às estruturas mais carregadas e formando espécies de elevada polaridade, acabaram sendo arrastados para essa fase. Observe que no início da reação, o teor de incorporação passa por um máximo em torno de 4 horas e, após aproximadamente 12 horas, volta novamente a aumentar, chegando a valores bastante elevados em 30 horas de reação, o que corrobora com essa afirmação.

As Figuras 50 a 52 mostram os difratogramas das amostras obtidas pelas Rotas de formação de Gel descritas acima, para a faixa de  $2\theta$  entre 2 a  $15^\circ$ . O mesmo difratograma, mas mostrando uma faixa de  $2\theta$  até  $40^\circ$ , é também apresentado (figura sobreposta). Para fins de comparação, a Figura 50 contém um difratograma da sílica comercial Aerosil 200, realizado nas mesmas condições das amostras estudadas. Esta, produzida pela Degussa, é uma sílica amorfa sintetizada por um processo chamado de "*Fumed Silica*" - *Sílica Pirogênica*. Note que nenhum pico de cristalinidade mesoestrutural é encontrado, embora um halo amorfo em torno de  $2\theta \sim 22^\circ$  pode ser observado. A Figura 50 também mostra os difratogramas das amostras obtidas na Rota de retirada de solvente no Roto-evaporador. Podemos observar a inexistência de picos para as amostras de tempo de reação inferiores a 12 horas. Nota-se também, comparando com o difratograma do Aerosil 200, que a amostra 3HSR apresenta padrão amorfo. Por outro lado, para as demais amostras que não apresentaram pico, uma diferença de intensidade na região inicial do difratograma pode indicar a existência de um pico de máximo em  $2\theta$  menor que  $2^\circ$  (Os difratogramas apresentados, especificamente para estas amostras, partem de  $2\theta = 2^\circ$ ). Como será discutido mais tarde, nos estudos de Shimojima e Kuroda<sup>[12]</sup>, para este sistema, foi obtido um valor de  $2\theta \sim 1,8^\circ$  para mesoestruturas obtidas por silsesquioxano lamelar formado somente por CnTEOS (alquiltrióxido de silício), ao passo que mesoestruturas formadas pela co-condensação de CnTEOS/TEOS são caracterizadas pelo deslocamento de  $2\theta$  para valores maiores. Por fim, os difratogramas mostram um máximo em ordem mesoestrutural em 12 horas de reação, que vai aparentemente diminuindo com o tempo ao passo que os valores de  $2\theta$  vão se deslocando para valores maiores (12HSR apresentou  $2\theta = 2,05^\circ$  e 30HSR apresentou  $2\theta = 2,15^\circ$ ).

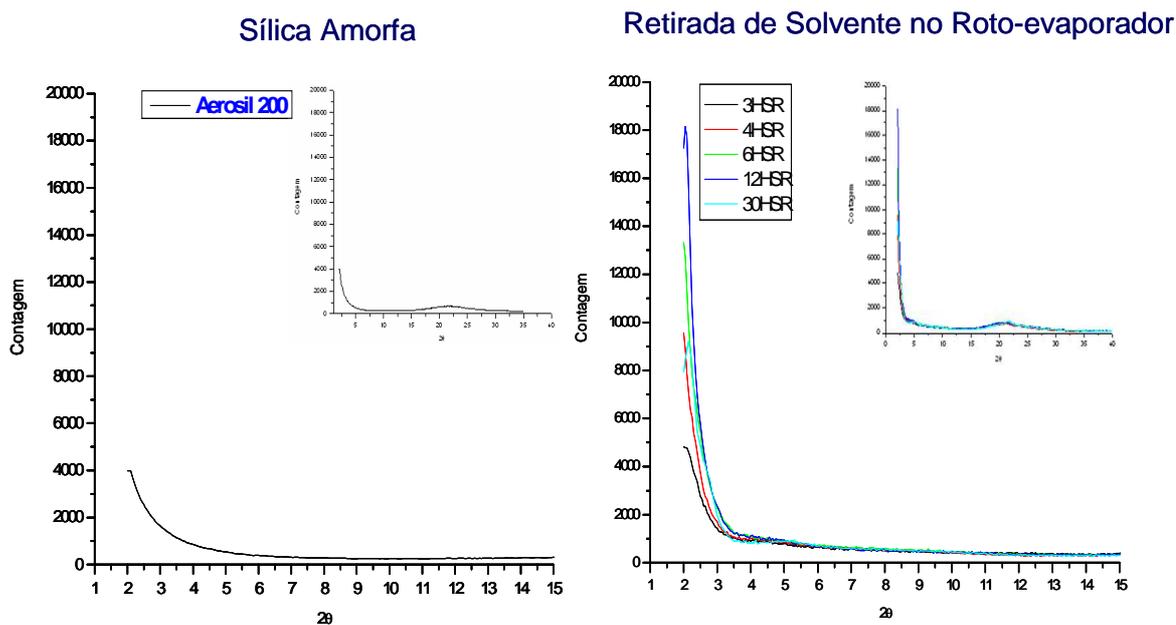


Figura 50. Difractometria de Raio X de Alto Ângulo - WAXS da sílica amorfa comercial (Aerosil 200), de fabricação da Degussa, comparativamente às amostras obtidas por evaporação muito rápida de solvente no Roto-evaporador, na etapa de formação do gel. As figuras sobrepostas mostram a varredura até  $2\theta$  de  $40^\circ$ .

A Figura 51 apresenta os difratogramas das amostras obtidas pela Rota de adição de um não solvente (hexano). Note que para as amostras obtidas na fase inferior (rica em THF), nenhum pico é obtido dentro da faixa de  $2\theta$  estudada, embora possa se observar uma diferença muito grande de intensidades iniciais, tendo-se um máximo para a amostra 6HSHXI. Ao contrário, as amostras obtidas na fase superior (rica em hexano) apresentaram picos de elevada intensidade que variaram de  $2\theta$  entre  $2,05^\circ$  a  $2,27^\circ$ , apresentando um máximo de intensidade para a amostra 4HSHXS ( $2\theta \sim 2,05^\circ$ ).

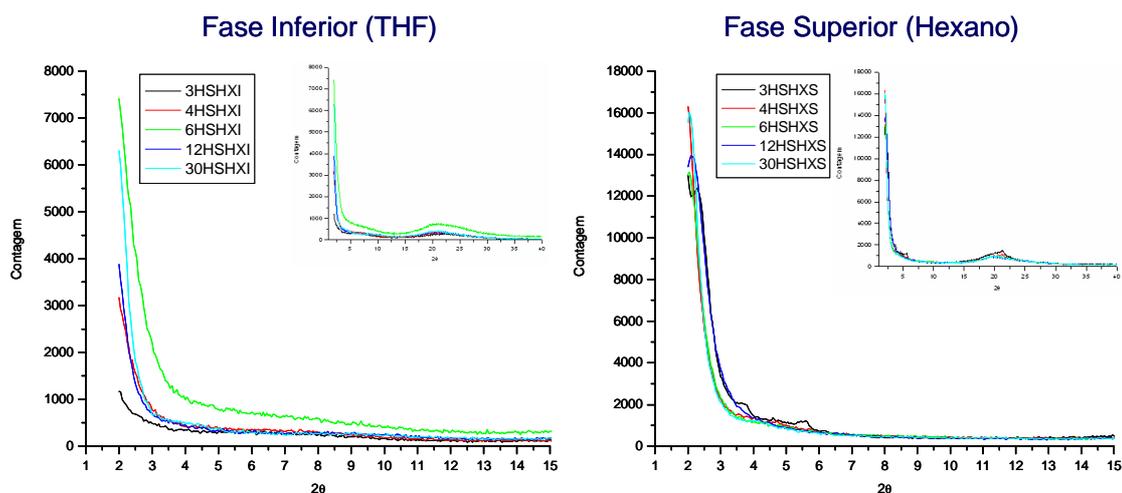


Figura 51. Difractometria de Raio X de Alto Ângulo - WAXS das amostras obtidas por adição de não-solvente (hexano), na etapa de formação do gel. A fase inferior, rica em THF e a fase superior, rica em hexano. As figuras sobrepostas mostram a varredura até  $2\theta$  de  $40^\circ$ .

A Figura 52 mostra os difratogramas das amostras obtidas pelas Rotas de retirada de solvente Lenta e Rápida. Todas as amostras apresentaram picos dentro da faixa estudada, embora todos tiveram baixa intensidade, se comparados com as amostras anteriores. As amostras obtidas por fluxo Lento apresentaram picos aumentando de intensidade no tempo, ao passo que as amostras obtidas por fluxo Rápido, apresentaram dois máximos de intensidades, um em 3 horas e outro em 6 horas.

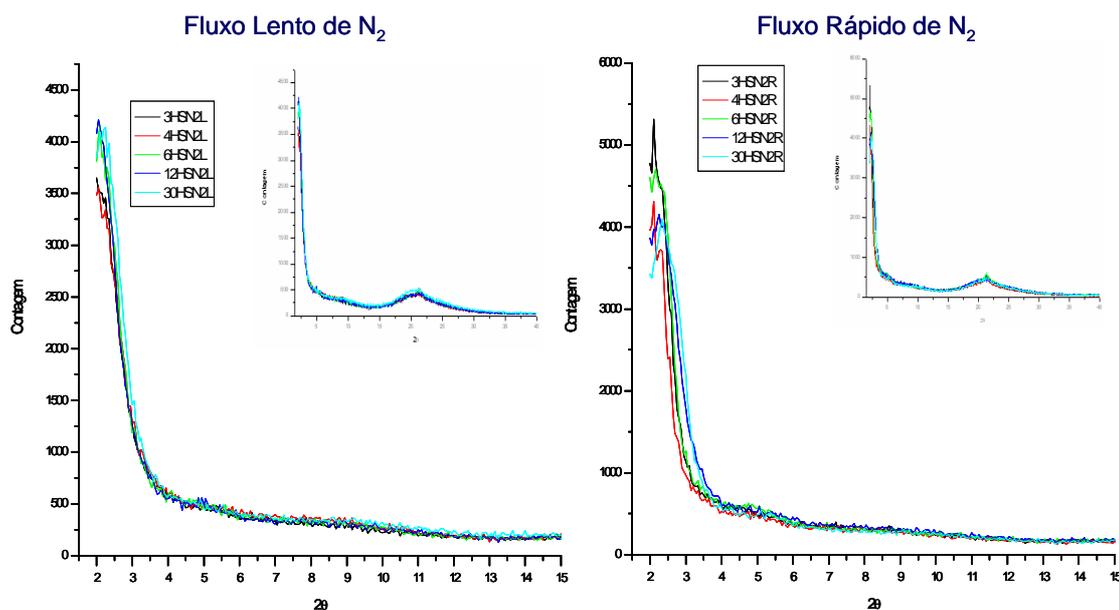


Figura 52. Difractometria de Raio X de Alto Ângulo - WAXS comparando as amostras obtidas por retirada lenta e rápida de solvente por fluxo de nitrogênio, na etapa de formação do gel. As figuras sobrepostas mostram a varredura até  $2\theta$  de  $40^\circ$ .

A Rota sintética explorada por Shimojima, Kuroda e Colaboradores pode ser classificada, dentro do contexto de "Template Synthesis", como um Processo de Automontagem Induzido por Evaporação - EISA (evaporation-induced self-assembly)<sup>[80, 81, 82, 83]</sup>. Nesse tipo de síntese, um filme fino é obtido na etapa de gelificação. Sendo essa, induzida pela evaporação de solvente, que geralmente é realizada pelas técnicas de "spin-coating" ou "dip-coating" em substratos. Nesses procedimentos, a concentração relativa de água aumenta ao passo que o solvente é retirado. Como resultado, vários mecanismos complexos, principalmente governados pela taxa de evaporação de solvente, competem durante um período muito curto de tempo ( $\sim 30$  segundos)<sup>[82]</sup>. Dependendo das variáveis do processo, um mecanismo de automontagem poderá levar a uma hierarquia mesoestrutural, que vai de uma morfologia lamelar a uma estrutura muito curvada que levaria a uma morfologia hexagonal. O sucesso da obtenção da mesoestrutura é, portanto, dependente, entre outros fatores, da taxa de evaporação do solvente: é importante que a policondensação efetiva das espécies inorgânicas ocorra no momento da formação da mesoestrutura. Um grau elevado de policondensação das espécies antes dessa formação levaria a um

aumento súbito da viscosidade (formação do gel), reduzindo a mobilidade necessária para a organização da mesofase<sup>[82]</sup>. Por outro lado, se o grau de policondensação for muito baixo no momento da evaporação do solvente, ocorre uma separação macroscópica de fases, assim que a concentração relativa de água aumenta, causada pela diferença de tensão superficial entre a água e o meio<sup>[82]</sup>. Logo, existe um ótimo em relação ao grau de policondensação na reação inicial antes de ser iniciada a etapa de retirada do solvente - formação do gel - para que seja garantida a homogeneidade macroscópica e a ordem mesoestrutural. Outro fator complicante neste tipo de síntese é a espessura do filme na formação do gel. O fato de a troca gasosa ocorrer na interface filme-ar causa um gradiente de concentração, que aumenta na direção do substrato. A camada mais externa acaba formando uma rede com alto grau de cura, dificultando a saída de solvente nas camadas mais internas. Este fato dificultou muito o presente trabalho devido às grandes espessuras necessárias para se obter maior quantidade de material (vide seção 3.1.1).

Para esse tipo de síntese, as principais variáveis são listadas a seguir:

1) *Tamanho da cadeia alquílica*. Esta variável tem relação ao caráter anfifílico da molécula. Como foi discutido na seção 2.4.2.1, é uma variável que define o parâmetro de empacotamento -  $g$ . Cadeias hidrofóbicas longas e cabeças hidrofílicas pequenas beneficiam a formação de mesofase lamelar em meio aquoso.

2) *Relação molar Si:H<sub>2</sub>O*. A concentração de água necessária para a hidrólise e formação da fase líquido-cristalina tem relação com a variável anterior. Quanto maior é o comprimento da cauda apolar do alquilsilano, menor deve ser a concentração inicial de água<sup>[11]</sup>. O que está relacionado com a separação de fases na etapa de formação de gel.

3) *Relação molar TEOS:HDTEOS*. Esta variável define a espessura da lamela inorgânica, podendo variar dentro de certo intervalo, com detrimento na ordem mesoestrutural<sup>[11]</sup>. Para uma relação TEOS:CnTEOS = 4 (que foi usada no presente trabalho), uma espessura da lamela inorgânica de 1,6 nm foi encontrada, associada a um ótimo em ordem mesoestrutural<sup>[11]</sup>.

4) *Relação molar Si:HCl*. Variável que define a taxa de hidrólise e policondensação das espécies. Tem relação, também, com a ordem mesoestrutural. Quanto maior for esta relação, menor será o tempo necessário para iniciar a etapa de

formação de gel. Porém, a medida que aumentamos a concentração de HCl, a ordem mesoestrutural diminui<sup>[11]</sup>.

5) *Tempo de reação na formação do sol.* Variável importantíssima nesse tipo de síntese. Como já foi discutido acima, este tempo determina o grau de policondensação das espécies. O conhecimento preciso desta variável é fator primordial de sucesso para a obtenção de um material homogêneo e organizado mesoestruturalmente.

6) *Tempo de evaporação do solvente.* Deve ser curto o suficiente para que a policondensação das espécies inorgânicas iniciem após a formação da fase líquido-cristalina. Como já foi discutido, um tempo longo causa uma desordem mesoestrutural.

7) *Espessura do filme na formação do gel.* Deveria ser a menor possível devido ao efeito de gradiente de concentração de solvente, que ocorre devido à reticulação superficial.

Como já foi comentado, as três últimas variáveis foram estudadas no presente trabalho com o intuito de tentar aumentar a produtividade da síntese deste tipo de material. As técnicas de deposição de superfície usadas pelos autores não são adequadas para a produção de material para uso como compósitos em material polimérico.

A primeira etapa da síntese iniciou-se com a mistura dos monômeros TEOS e HDTEOS, com o solvente da reação - THF. Após, a reação é efetivamente iniciada com a adição de água e ácido clorídrico (tempo zero). Nesse momento, obtém-se uma solução turva devido à insolubilidade da água acidificada, com o meio. Com o tempo, esta turbidez vai diminuindo até a formação de uma solução totalmente homogênea em 2,4 horas de reação. Essa diminuição de turbidez está associada ao consumo da água na hidrólise dos monômeros.

Dentro do conceito de reação sol-gel, a hidrólise pode ser catalisada por base ou ácido. A catálise ácida é caracterizada por acelerar principalmente a etapa em questão, levando à formação de estruturas policondensadas mais lineares e menos reticuladas, se comparadas com a reação catalisada por base. Para as condições sintéticas exploradas neste trabalho, foi observado na Literatura<sup>[12]</sup>, por dados de  $H^1NMR$ , que os monômeros são hidrolizados nos primeiros 15 minutos de reação, independente do número de carbonos da cadeia alquílica do  $C_nTEOS$ . Mas é importante destacar que é esperada

uma menor taxa de hidrólise para esta molécula devido ao efeito estérico da cadeia alquílica.

Se, por um lado a catálise ácida ajuda na rápida formação de espécies mais polares (hidrolisadas), por outro, leva a uma policondensação mais lenta. Novamente, de dados da Literatura<sup>[11]</sup>, baseados em Si<sup>29</sup>NMR, foi observado que mesmo após 12 horas de reação o C<sub>12</sub>TEOS ainda é observado na forma hidrolisada. Logo, se o efeito estérico do tamanho da cadeia alquílica não influenciava muito na etapa de hidrólise, na etapa de policondensação o mesmo não ocorre. Isso indica que o tamanho da cadeia alquílica tem importante papel na escolha do tempo de reação necessária para o início da formação do gel - retirada de solvente. Mas o efeito do tamanho da cadeia não é a única variável importante nesta etapa. Para o mesmo sistema, Shimojima, Kuroda e Colaboradores estudaram o efeito da relação HCl:Si no tempo ótimo de reação para a obtenção de um gel homogêneo e ordenado mesoestruturalmente<sup>[10]</sup>. Eles observaram que quanto maior a relação (maior concentração inicial de HCl), menor o tempo de reação necessário. Mas por outro lado, quanto menor a relação, melhor a ordem mesoestrutural do gel formado. Logo, do ponto de vista da melhor ordem mesoestrutural, quanto menor a relação, melhor. Embora, como consequência, um tempo longo de reação é necessário. Está é a justificativa da escolha de uma baixa relação molar de HCl:Si para o presente trabalho.

Outro aspecto importante a ser discutido neste momento é a relação do tempo de reação e o parâmetro de empacotamento -  $g$ , discutido na seção 2.4.2.1. Tal parâmetro é uma das principais variáveis que determinam a morfologia da mesofase na etapa de formação do gel. Para obtenção de mesofases lamelares, é importante que este parâmetro seja elevado ( $\sim 1$ ). Como pode ser visto pela Equação 20, para uma mesma concentração de molécula anfifílica e mesmo tamanho de cadeia alquílica, é o tamanho da cabeça polar que determinará a morfologia da mesofase. Um aumento da área efetiva da cabeça leva a uma estrutura mais curvada, dificultando a formação de uma morfologia lamelar. A Figura 53 ilustra o que ocorreria se um tempo muito longo de reação for permitido na etapa de hidrólise e policondensação em meio de THF. Isso influenciaria diretamente o parâmetro  $g$ . Este aspecto é explorado por Shimojima, Kuroda e Colaboradores, na síntese de outras mesoestruturas diferentes da lamelar<sup>[84, 85]</sup>.

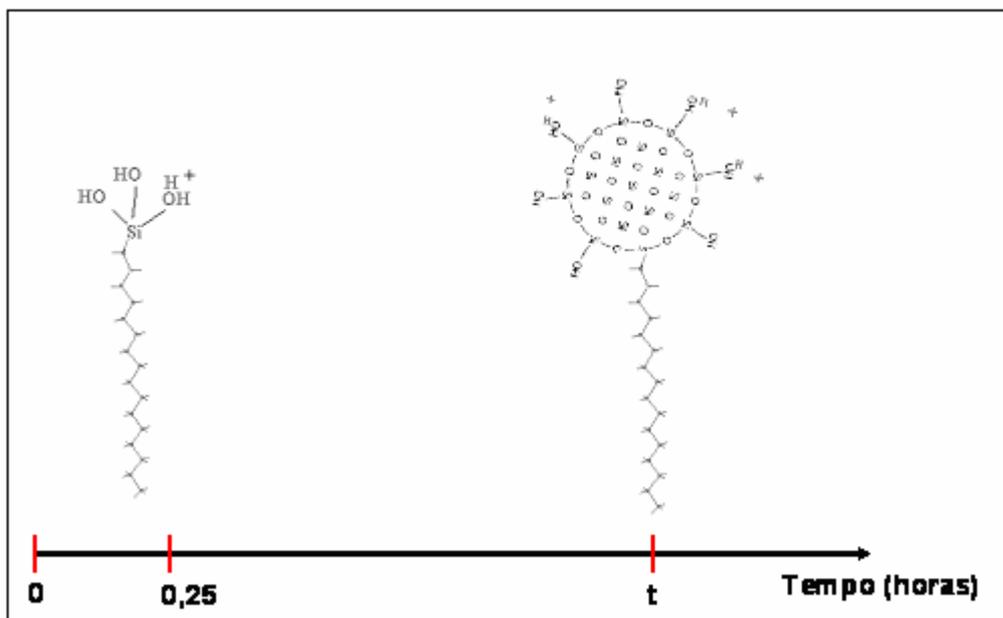


Figura 53. Aumento da cabeça polar do HDTEOS se um tempo suficiente for dado para que ocorra a policondensation em meio de THF. A forma esférica é somente ilustrativa. Além do aumento efetivo da cabeça, o número de cargas positivas também pode ser aumentado em meio ácido, pela protonação dos grupos OH da superfície.

Quando o solvente é retirado do meio reativo na etapa de formação do gel, o ambiente concentra-se em água e, dependendo das espécies presentes, uma fase líquido-cristalina bem organizada irá se formar. Paralelamente à formação da mesofase, o aumento da concentração de água, juntamente com a maior proximidade das espécies reativas, leva a uma aceleração na taxa de policondensation. Como foi discutido na seção 2.4.2, dadas as condições para que o parâmetro de empacotamento -  $g$  - da molécula anfifílica se aproxime de 1, uma fase organizada líquido-cristalina vai se formando com o aumento da concentração, até que seja atingida uma morfologia lamelar. Nesse momento, a taxa de aumento da concentração é dada pelo aumento da taxa de retirada de solvente. E como já foi comentado, deve ser rápida o suficiente para que um aumento na viscosidade do meio ocorra antes da formação da mesofase.

Os difratogramas apresentados nas Figuras 50 a 52 indicam uma separação de fases na etapa de retirada de solvente. Em todas as condições testadas, a maioria dos picos apareceram em valores de  $2\theta$  muito baixos, indicando que a mesoestrutura observada seja da policondensation do alquilsilano sozinho, formando estruturas chamadas de silsesquioxanos lamelares (vide seção 2.4.1.7). Dados de Literatura<sup>[12]</sup> mostram que a mesoestrutura lamelar do silsesquioxano formado nesse tipo de síntese

leva a um padrão de WAXS, com valor de  $2\theta$  do plano 001, de aproximadamente  $1,8^\circ$  para o HDTEOS, que daria uma distância basal de aproximadamente 4,8 nm ( $\text{Cu}\alpha$ ). Os melhores resultados encontrados foram para a amostra obtida na Rota de Evaporação Rápida de 30 horas de reação (30HSN2R), onde foi obtido valor de  $2\theta = 2,35^\circ$  ( $d = 3,76$  nm) e para a amostra obtida no Roto-evaporador, também em 30 horas de reação (30HSR), com valor de  $2\theta = 2,15^\circ$  ( $d = 4,11$  nm), embora a intensidade tenha sido bastante reduzida para estas amostras, em comparação com as demais.

A Figura 54 ilustra algumas possíveis espécies formadas nesse tipo de reação. Baseado no que foi discutido acima, uma separação de fases levando uma mistura de sílica amorfa e silsesquioxano lamelar pode ter sido formada. Outras, menos prováveis, como micela encapsulada, silsesquioxano cíclico e sílica amorfa modificada com cadeias externas também são mostradas na Figura 54. Tendo-se as condições necessárias, a co-policondensação de TEOS e HDTEOS tem elevada probabilidade de ocorrer, principalmente por dois motivos. O primeiro é a grande mobilidade das espécies inorgânicas e a segunda, a repulsão das cadeias alquídicas que acabam dificultando a policondensação do HDTEOS sozinho. Mas, como será discutido mais adiante, uma separação de fases deverá ser evitada na etapa de formação do gel (retirada de solvente).

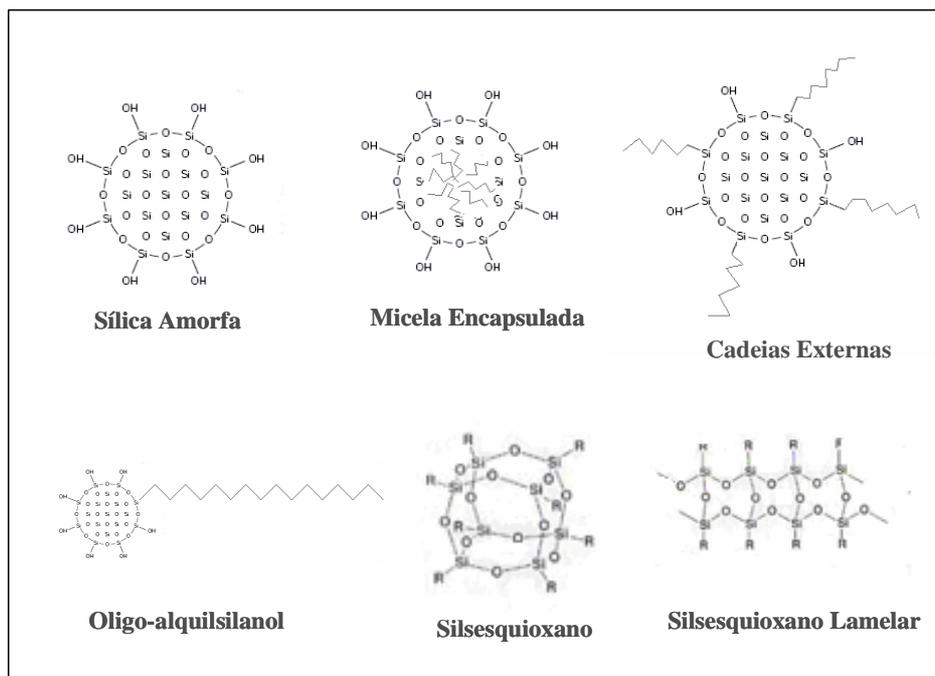


Figura 54. Representação esquemática de algumas prováveis estruturas obtidas na Rota sintética IA. A forma esférica é apenas ilustrativa, já que não foi investigada a morfologia das partículas obtidas nesta rota de síntese.

#### 4.1.2. Material Obtido pela Rota IB

Em publicação de 2002<sup>[12]</sup>, Shimojima, Kuroda publicaram um estudo mostrando a importância da temperatura na síntese e formação de gel e, também, sua relação com a homogeneidade e ordem mesoestrutural do sistema. A temperatura afeta positivamente o sistema, provavelmente aumentando a solubilidade das espécies que contém a cadeia alquílica. A Figura 55 mostra uma curva com os dados divulgados naquela publicação, a qual estuda a influência da temperatura na ordem (intensidade do pico referente ao plano 001 do difratograma de WAXS) para uma síntese usando hexadeciltrióxosilano (HDTEOS) como alquilsilano. Deste gráfico foi obtida a temperatura ótima de 40°C para ser usada na Rota IB.

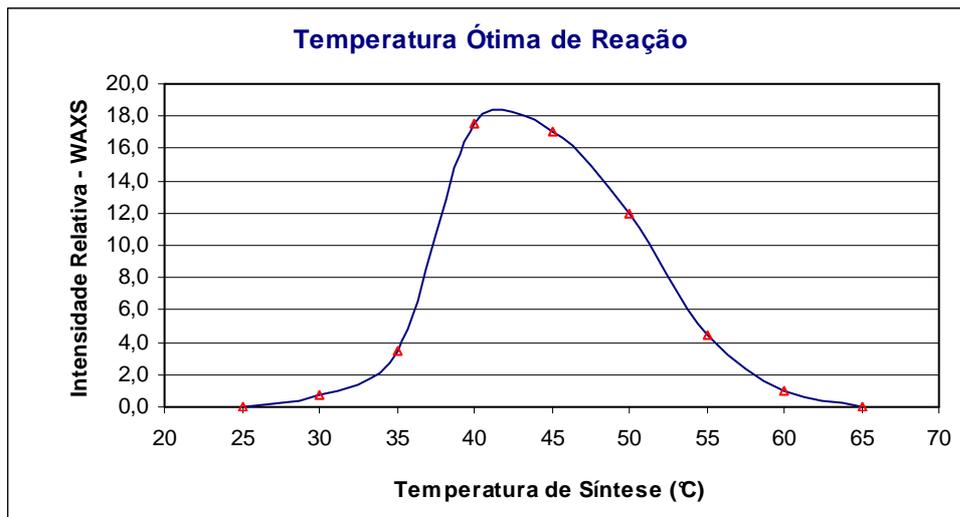


Figura 55. Gráfico mostrando a influência da temperatura na ordem mesoestrutural, com base na intensidade relativa ao pico referente ao plano 001 do difratograma de WAXS, onde se usou o hexadeciltrióxido de silício (HDTEOS) como alquilsilano.

Para determinar o teor de grupos alquil incorporados na rede inorgânica e a estabilidade térmica do material, foi realizada análise termogravimétrica - TGA. A Figura 56 mostra a curva de TGA do material obtido. O primeiro pico, referente à isoterma de perda em 77°C se deve provavelmente ao resíduo de etanol (P.E. = 78°C), usado como meio reacional. A isoterma de perda em 256°C pode estar ligada à água ligada aos grupos OH disponíveis na superfície da sílica. O espectro de FTIR obtido para esta amostra apresenta uma banda larga em torno de 3420  $\text{cm}^{-1}$ , geralmente associada à deformação axial do grupo O-H da água. A presença desta banda é um indicativo de umidade, embora não apareça isoterma de perda de água (em torno de 100°C) na curva de TGA. O pico à temperatura da 348°C pode estar ligado ao monômero HDTEOS (Dinasytan 9116 - PE = 350°C), embora o teor seja muito elevado para um composto que seria facilmente eliminado na etapa de lavagem. Por fim, a isoterma de perda à 452°C deve-se, muito provavelmente, à perda dos grupos alquil ligados à rede inorgânica, o que resultaria em uma sílica com aproximadamente 35% de massa orgânica.

Sample: Sílica Rota IB  
Size: 11.2330 mg  
Method: 40a1000°C-R4S3

TGA

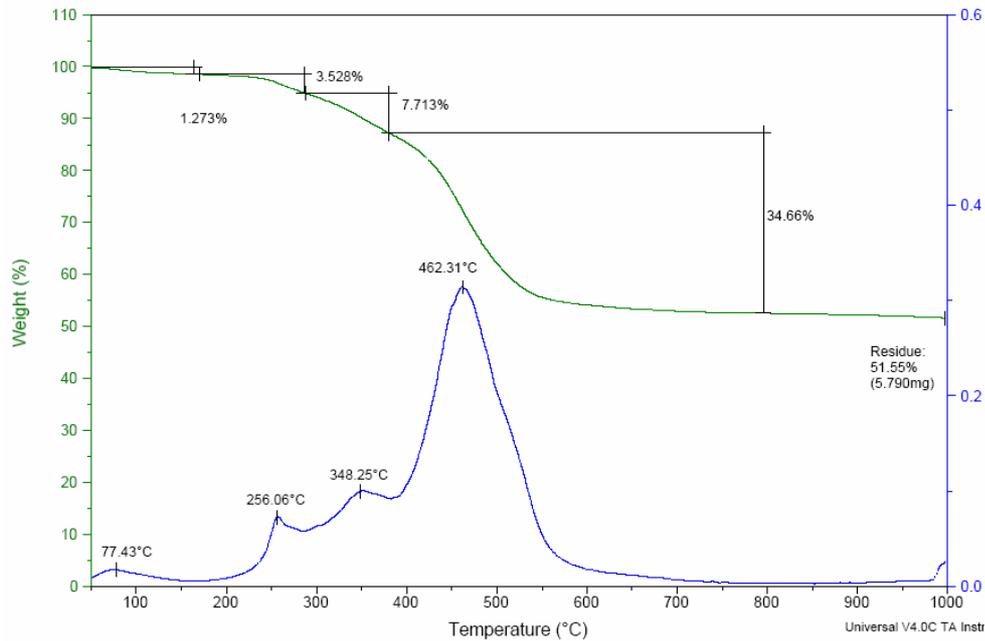


Figura 56. Termograma da sílica híbrida obtida pela Rota IB, mostrando as várias isotermas de perda. As temperaturas devem-se provavelmente às perdas de álcool, água, Dinasytan e orgânicos, respectivamente.

A Figura 57 mostra o difratograma de WAXS obtido para a amostra sintetizada pela Rota IB. Podemos observar um padrão lamelar, com um primeiro pico referente ao plano 001 em  $2\theta = 2,4^\circ$ . Um segundo pico é observado em  $2\theta$  aproximadamente igual a  $7,3^\circ$ , o qual se refere ao plano de reflexão 003 da sílica. Podemos também observar que os picos são largos e pouco intensos, se comparados com os difratogramas obtidos pela Rota IA, o que mostra que a estrutura é pouco ordenada.

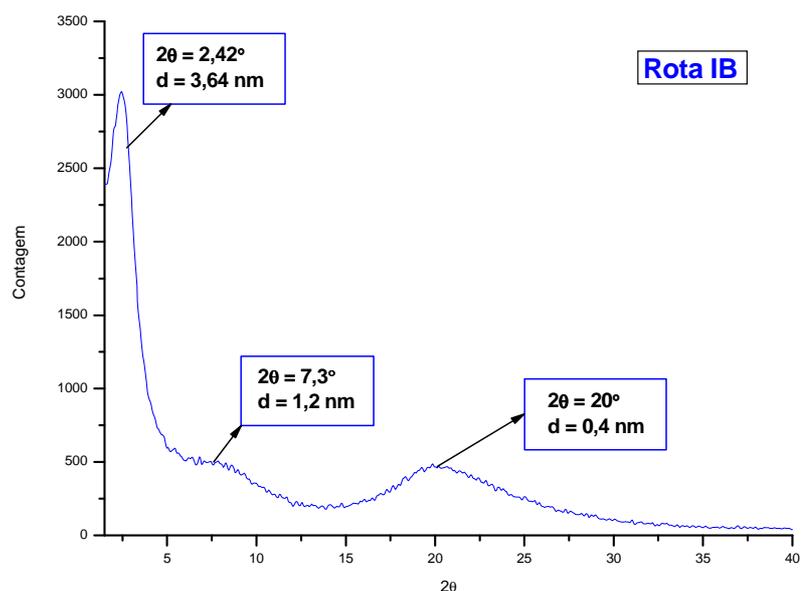


Figura 57. Difratoograma de WAXS mostrando um padrão mesoestrutural lamelar para a sílica híbrida obtida pela Rota IB. O primeiro pico deve-se ao plano 001, relativo à distância basal lamelar. O segundo pico pode estar relacionado ao plano de reflexão 003.

A Figura 58 mostra um difratograma comparando uma das melhores amostras obtidas pela Rota IA (30HSN2R) com a sílica híbrida sintetizada com a Rota IB. Na mesma figura, foi acrescentado um gráfico de um estudo de Shimojima, Kuroda<sup>[12]</sup> que compara os dados de WAXS para o aumento da distância basal com o aumento no número de carbonos da cadeia alquila. Um conjunto de dados mostra as distâncias basais para o silsesquioxano lamelar obtido pela homopolimerização do CnTEOS (círculos preenchidos). O segundo conjunto, mostra as distâncias basais da sílica lamelar formada pela co-policondensação de CnTEOS com TEOS (círculos abertos). Dessa figura pode-se ver claramente uma mudança de comportamento da distância lamelar com o aumento de n para a sílica híbrida. Quando um alquilsilano com mais de 12 carbonos é usado, a distância basal diminui muito se comparada com o valor do contra-tipo de mesmo número de carbonos de CnTEOS. Como será melhor discutido a seguir, este fato é explicado pela transição de uma configuração lamelar bicamada, quando n é menor que 12 carbonos, para uma configuração interpenetrada, como mostra a figura sobreposta no difratograma mostrado na Figura 58.

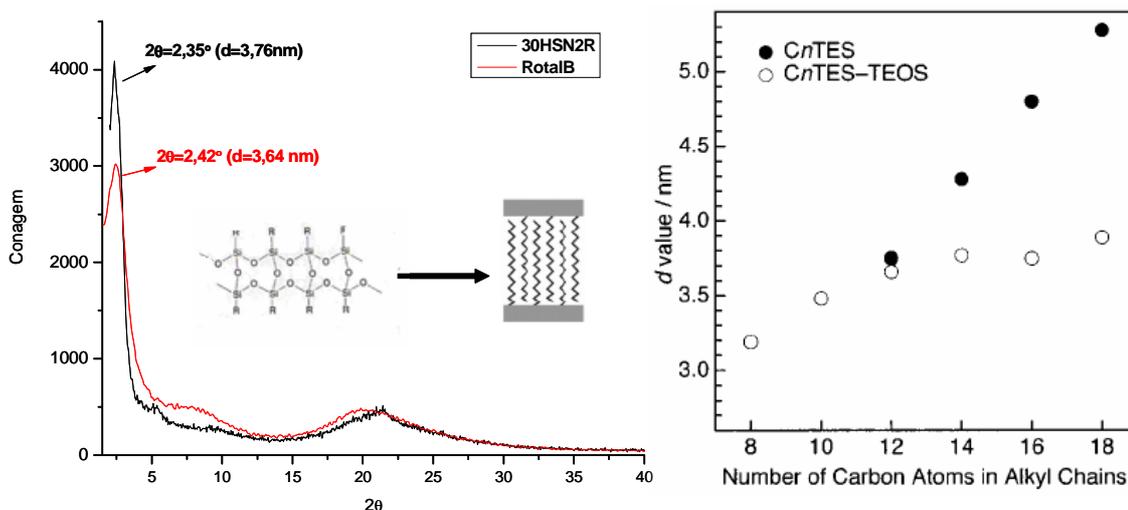


Figura 58. Difratoograma das amostras obtidas na Rota IA (30HSN2R) e Rota IB, mostrando que a diminuição da distância basal pode indicar a mudança de configuração bicamada para a configuração interpenetrada. A figura ao lado foi retirada de um estudo de Shimojima, Kuroda e colaboradores<sup>[12]</sup>, que mostra a diferença de distância basal para os dois sistemas.

A Figura 59 mostra uma representação simplificada para descrever um modelo para a configuração das cadeias alquílicas intralamelares. O modelo é suportado pela junção de três informações, considerando que a espessura da rede inorgânica seja conhecida. A primeira informação está relacionada com o quanto a cadeia carbônica encontra-se estendida (estado organizado onde todas as ligações encontram-se na conformação "trans"). Isso pode ser determinado a partir de dados de FTIR e NMR<sup>[86, 87]</sup>. É bem conhecido que, para as cadeias alquílicas, as bandas de absorção no FTIR devido aos estiramentos simétricos ( $\nu_s$ ) e assimétricos ( $\nu_{as}$ ) da ligação C-H deslocam-se para frequências mais baixas quando o sistema passa de uma baixa ordem (alta concentração de conformação "gauche") para um estado cristalino (com todas as cadeias na configuração "trans"). O deslocamento de frequência do estiramento assimétrico passa de  $\nu_{as} \sim 2928 \text{ cm}^{-1}$  no estado líquido para  $\nu_{as} \sim 2918 \text{ cm}^{-1}$  para o estado cristalino. Por sua vez, o deslocamento do estiramento simétrico passa de  $\nu_s \sim 2856 \text{ cm}^{-1}$  no estado líquido para  $\nu_s \sim 2849 \text{ cm}^{-1}$  para o estado cristalino<sup>[86, 87, 88]</sup>.

A outra informação está relacionada com o ângulo da cadeia alquílica, em relação à rede inorgânica. Ogawa e Kuroda<sup>[89]</sup> relacionaram a inclinação das cadeias interlamelares com o grau de troca iônica dos modificadores (íon n-alquilamônio) em

estruturas lamelares. Em concentrações muito baixas daquelas cadeias, elas inclinam-se na superfície da rede inorgânica. Com o aumento da quantidade de modificadores, as cadeias estendem-se até ficarem praticamente perpendiculares à rede inorgânica.

A última informação está relacionada ao comprimento da cadeia carbônica. Assumindo comprimento de ligação C-C de 1,54 Å e ângulo de ligação C-C-C de 109°28' para o cálculo do comprimento da cadeia estendida - R, obtém-se um valor teórico de distância C-C de 1,26 Å. Da Literatura, para os modelos de configuração lamelar "*bicamada*" - 2:1 Clay Layer + 2 R e "*Interpenetradas*" - 2:1 Clay Layer + R foi obtido um valor muito próximo de **1,27 Å** [3]. Este tipo de especulação é importante devido ao fato que uma configuração tipo "*bicamada*" aumenta a distância interlamelar que, por motivos óbvios, facilitaria a etapa de esfoliação no polímero (menor energia necessária para separar duas lamelas). Por exemplo, usando ferramentas de simulação, Heinz e colaboradores<sup>[90]</sup> calcularam energias de separação de lamelas de 383 mJ/m<sup>2</sup> para a K-mica, 133 mJ/m<sup>2</sup> para a K-montmorilonita e 40 mJ/m<sup>2</sup> para a montmorilonita modificada com C<sub>18</sub>. Nesse trabalho não foi levado em consideração as duas configurações discutidas aqui, mas é razoável assumir que ambas apresentam diferenças relevantes de energia. As diferentes configurações que acarretam a formação de estruturas "*bicamadas*" e "*interpenetradas*" são ou decorrentes da etapa de conformação micelar dos precursores no meio reacional, ou devido às diferentes taxas e mecanismos de hidrólise<sup>[3]</sup>.

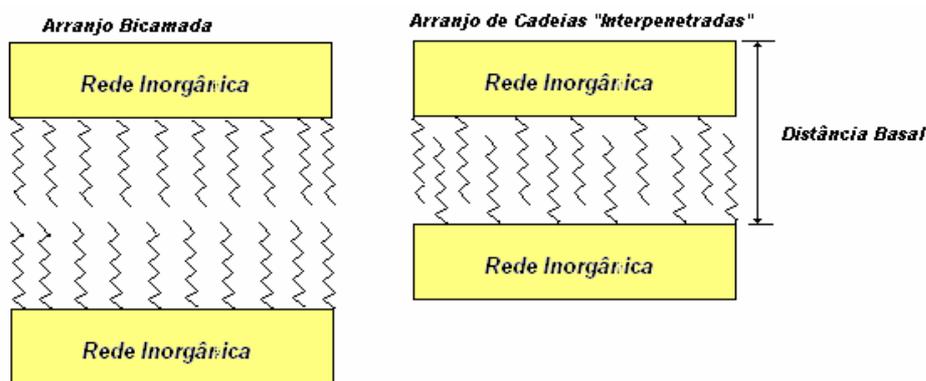


Figura 59. Esquema simplificado do modelo proposto por Ukraincczyk e colaboradores<sup>[3]</sup> para a sílica híbrida lamelar com a configuração bi-camada e para a configuração de cadeias interpenetradas.

A Figura 60 mostra o espectro de FTIR da sílica obtida pela Rota IB. A região é de estiramento da ligação C-H. Foi obtido um número de onda de  $2850\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento simétrico e  $2920\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento assimétrico da ligação. Com base no que foi discutido acima, podemos afirmar que as cadeias estão numa situação muito organizada, com grande parte numa conformação trans. Baseado no fato de que o material é composto de uma grande quantidade de modificador orgânico, como pode ser constatado pela análise de TGA, pode-se deduzir que o ângulo de cadeia deve ser muito próximo a  $90^\circ$ . Assumindo uma distância entre átomos de carbono - C-C - de  $1,27\text{ \AA}$  e a espessura da rede inorgânica de  $1,6\text{ nm}$ , o valor de  $3,63\text{ nm}$  é obtido. Esse valor é muito próximo do obtido por WAXS ( $d = 3,64\text{ nm}$ ). O que se ajusta perfeitamente ao modelo de Cadeias Interpenetradas, mostrado na Figura 59.

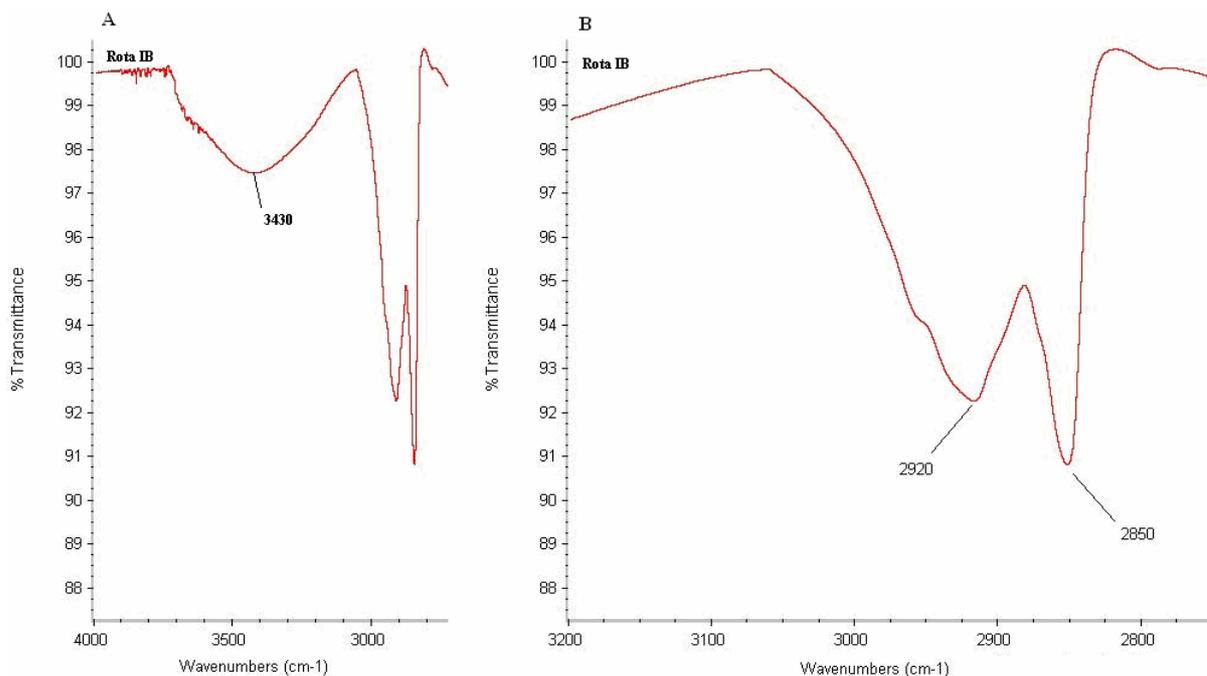


Figura 60. Espectro no infravermelho mostrando (A) banda alargada na região do grupo -OH que indica a presença de água adsorvida na superfície inorgânica da sílica. (B) mostra as bandas referentes ao estiramento assimétrico ( $\nu_{as} \sim 2918\text{ cm}^{-1}$ ) e ao estiramento simétrico ( $\nu_s \sim 2849\text{ cm}^{-1}$ ) indicando a alta organização das cadeias alquilas.

Então, dependendo das condições de síntese e das condições de retirada de solvente, poderá ocorrer uma separação de fases, que resulta na formação de sílica amorfa e silsesquioxano lamelar, sem co-policondensação de HDTEOS e TEOS. Este material apresenta um pico mais intenso no WAXS, à mais baixos valores de  $2\theta$ . Por

outro lado, se condições favoráveis forem dadas, a co-policondensação irá ocorrer, com formação de uma sílica híbrida lamelar, com configuração de cadeias interpenetradas. Devido aos processos de retirada de solventes usados no presente trabalho não terem sido adequados, um pico pouco intenso é obtido no WAXS, referente ao plano 001 do material lamelar.

Como já foi discutido, um processo usando espessuras do filme do meio reacional bem menores do que as praticadas neste trabalho são necessárias para uma rápida retirada de solvente, sem resultar em desordem das lamelas. Uma possibilidade de conciliar produtividade com ordem lamelar, evitando o uso das técnicas de spin-coating e dip-coating, seria a de usar um processo chamado de "Spray drying". Nesse processo, ilustrado na Figura 61, gotículas de dimensões coloidais estariam em contato com uma atmosfera gasosa aquecida, onde perderia rapidamente o solvente, com baixo efeito de reticulação superficial, que dificulta muito a eliminação de solvente quando espessuras maiores são usadas.

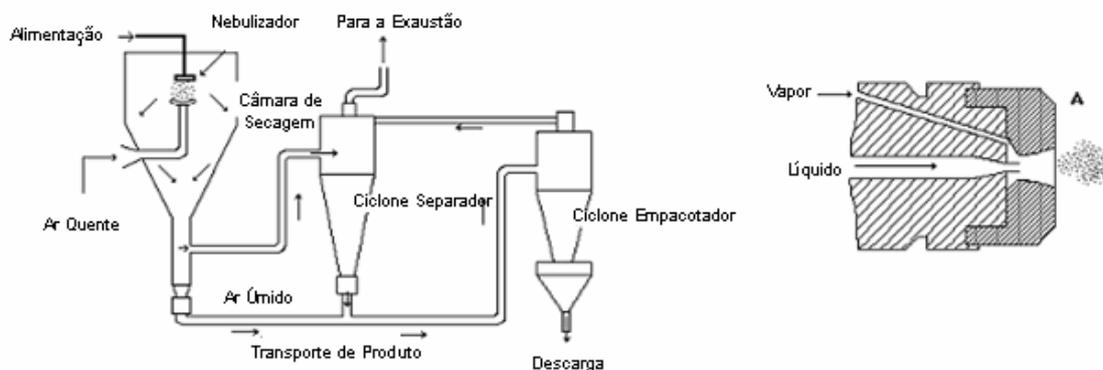


Figura 61. Figura exemplificado um processo de "Spray drying". As figuras são somente para fins ilustrativos, e foram retiradas da Internet<sup>[91]</sup>.

#### 4.1.3 Material Obtido Pela Rota II

A relação molar percentual teórica para os componentes, assim como a relação molar percentual experimental, são mostradas na Tabela X. Sendo que a última foi obtida de dados de análise elementar - por Fluorescência de Raio X e por gravimetria.

Tabela X. Análise elementar, obtida por Fluorescência de RX, do material sintetizado.

Componente:	Al	Si	O	H	R
Relação Molar (%):	7,23 (32,4*)	15,05 (67,6*)	17,14	0,27	60,31
Relação Molar Encontrada (%):	31,5 (1)	68,5 (1)	-	-	60 (2)

\*Percentual relativo Al:Si. (1) Obtido por Fluorescência de RX. (2) Obtido por análise Termogravimétrica.

A pirofilita sintética possui a seguinte fórmula ideal<sup>[39]</sup>:  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ . A substituição de quatro oxigênios por grupamentos alquila  $\text{C}_{16}$  (R) resulta na fórmula:  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_2\text{R}_4$ , que foi utilizada para o cálculo da relação molar teórica mostrada na Tabela X.

Podemos observar que a relação molar Al:Si de 1:2 da composição dos reagentes de partida foi mantida no produto final. Como pode se observar na Tabela X, o teor de material orgânico medido por TGA concorda muito bem com a relação molar teórica para a pirofilita organofílica sintética.

A estabilidade térmica do material sintetizado foi verificada por TGA. O termograma com a curva de perdas de massa e picos de temperatura são mostrados na Figura 62. O primeiro pico de perda, observado em torno de 200°C, pode indicar a perda de água retida nas camadas mais internas (intralamelares) do material, onde ligações de hidrogênio com os grupos OH da rede inorgânica, bem como o impedimento estérico das cadeias alquílicas, teriam dificultado sua eliminação na etapa de secagem. Esse fato é também confirmado pelo espectro de FTIR, onde um pico largo em 3345  $\text{cm}^{-1}$  indica um estiramento de ligação O-H com ligações de hidrogênio, que são bem prováveis de serem da água residual. Como o material é muito hidrofóbico, devido ao grande revestimento da rede inorgânica por grupos alquís, essa água dificilmente estaria na superfície das partículas.

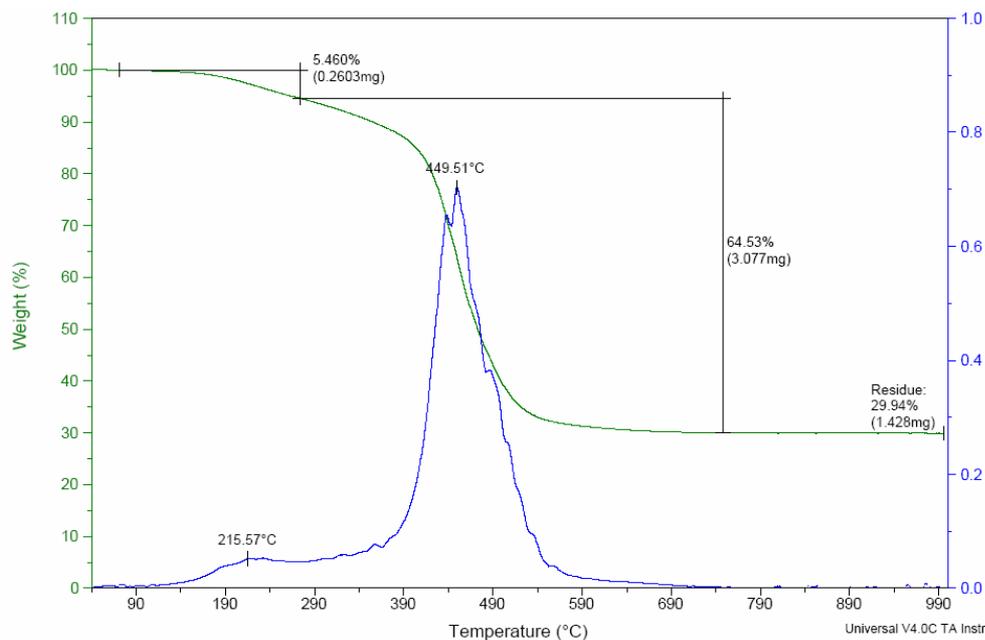


Figura 62. Termograma obtido por TGA do material seco em estufa com atmosfera de nitrogênio na temperatura de 120°C por 3 horas.

A Figura 63 ilustra a morfologia das partículas obtidas. Podemos ver uma série de aglomerados, sem indício visual de estrutura lamelar, nas ampliações realizadas. A forte tendência de aglomeração foi observada durante todas as etapas de secagem e peneiração.

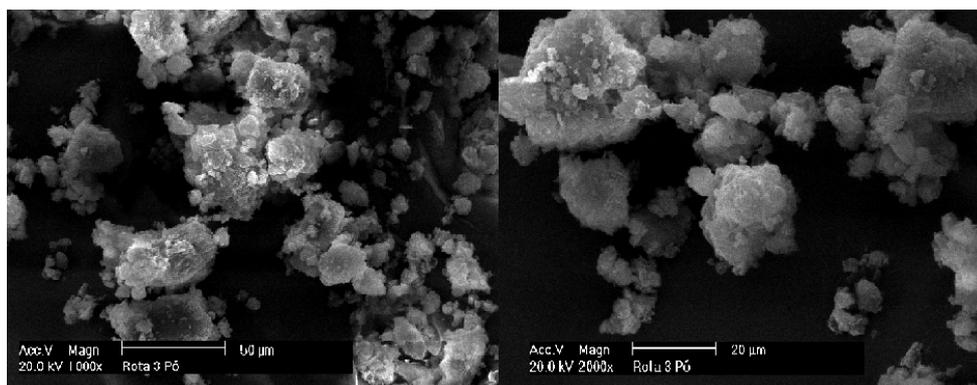


Figura 63. Microscopia Eletrônica de Varredura das partículas obtidas após passarem por todas as etapas de purificação, peneiração e secagem.

O difratograma mostrando os quatro principais planos de difração até  $2\theta$  de 40° é mostrado na Figura 64. A figura mostra um padrão típico de uma mesoestrutura lamelar<sup>[4]</sup>, com distância basal (plano 001) de 50 Å e os demais planos de reflexão ou ordens racionais (planos 002 e 003), com distâncias basais de 24,8 e 16,6 Å,

respectivamente. Em tais picos, o espaçamento relativo entre eles é de aproximadamente  $1,8^\circ$ . Difratogramas publicados na literatura <sup>[50, 51, 58]</sup>, para este tipo de sistema, mostram estruturas lamelares típicas, que são formadas por esse padrão, onde a seqüência de planos de reflexão 002, 003, etc. aparece com o aumento da cristalinidade do sistema. O padrão de WAXS para outras mesoestruturas comuns nesse tipo de síntese, como as mesoestruturas <sup>[48]</sup> MCM 41 (hexagonal) e MCM 48 (cúbica) possuem padrões diferentes das lamelares (MCM 50). A morfologia da MCM 41, por exemplo, apresenta os dois primeiros picos do difratograma identificados pelos planos (100) e (110).

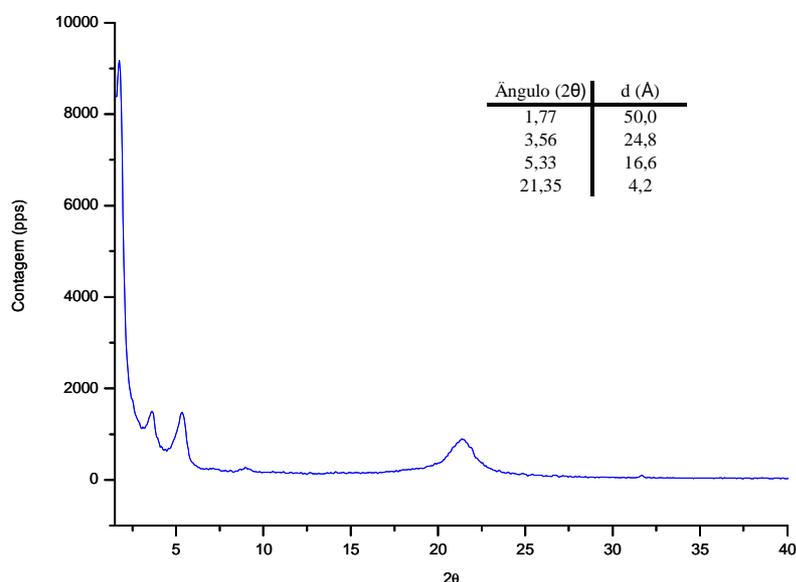


Figura 64. Difratograma do Al-silsesquioxano obtido na síntese. Os quatro picos principais são listados na tabela anexa à figura.

Para confirmar o espaçamento basal obtido por WAXS, Espalhamento de Raio X em Baixo ângulo (SAXS) foi realizado para o Al-silsesquioxano. O ângulo de  $2\theta$  de  $1,77^\circ$  está muito rasante em relação ao detector. A Figura 65 mostra a curva da intensidade de espalhamento em função do vetor espalhamento - q. O valor de  $2\theta$  é obtido pela Equação 22 e resulta num valor de  $2\theta$  de  $1,74^\circ$ . Usando-se a Equação 23, o Período Longo ou a distância média entre os centros de massa das estruturas causadoras de espalhamento, pode ser calculado. O que dá um valor de 4,9 nm. Muito coerente com os dados obtidos por WAXS.

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen}\theta \quad \text{Equação 22}$$

$$L = \frac{2\pi}{q} \quad \text{Equação 23}$$

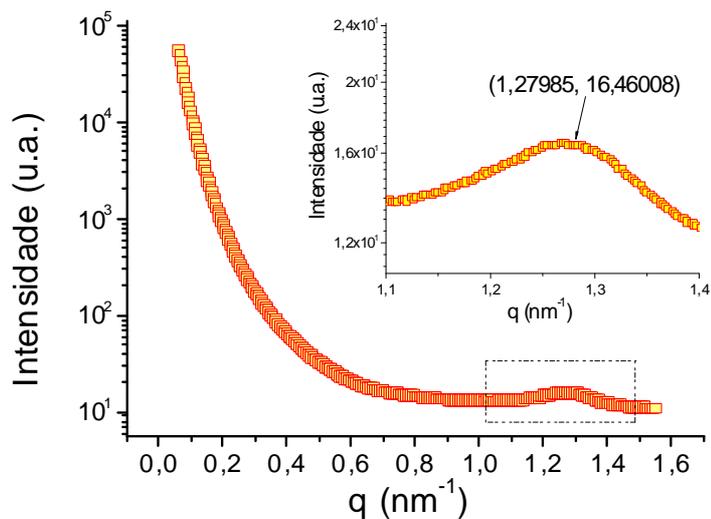


Figura 65. Curva de espalhamento de Luz Síncrotron em baixo ângulo da amostra Rota II. A curva mostra a intensidade de espalhamento em função do vetor espalhamento -  $q$  ( $\text{nm}^{-1}$ ). Considerando o vetor espalhamento  $q = \frac{4\pi \text{sen}\theta}{\lambda}$ ,  $\lambda = 0,1488$  nm, resultando um  $2\theta$  de  $1,74^\circ$ . E  $L = \frac{2\pi}{q}$  o que resulta num período Longo - L - de 4,9 nm.

Assumindo-se uma mesoestrutura lamelar para o sistema, pode-se propor uma configuração provável para a disposição das cadeias alquílicas que separam as lamelas inorgânicas, como foi feito para a sílica híbrida obtida pela Rota IB. A Figura 66 mostra as curvas teóricas e dados experimentais do espaçamento basal em função do número de carbonos da cadeia. Os dados das curvas, que expressam um modelo ideal (vide Figura 59), foram calculados assumindo comprimento de ligação C-C de  $1,54 \text{ \AA}$  e ângulo de ligação C-C-C de  $109^\circ 28'$  para o cálculo do comprimento da cadeia distendida - R. As equações relativas ao modelo "Bicamada" - 2:1 Clay Layer + 2 R e "Interpenetradas" - Lamela de Sílica + R foram obtidas considerando a espessura da rede inorgânica igual a

9,6 Å<sup>[39]</sup> para a curva *Bicamada* e 16 Å para a curva do modelo *Interpenetradas*. As duas espessuras de redes inorgânicas diferentes foram usadas para podermos visualizar a distância dos dados experimentais, gerados neste trabalho, para com os dados teóricos e de Literatura, tudo num mesmo gráfico. Por sua vez, uma curva experimental foi construída com a distância basal do material sintetizado neste trabalho e os dados de literatura<sup>[3]</sup> relativos aos alquilsilanos com 8 e 12 carbonos.

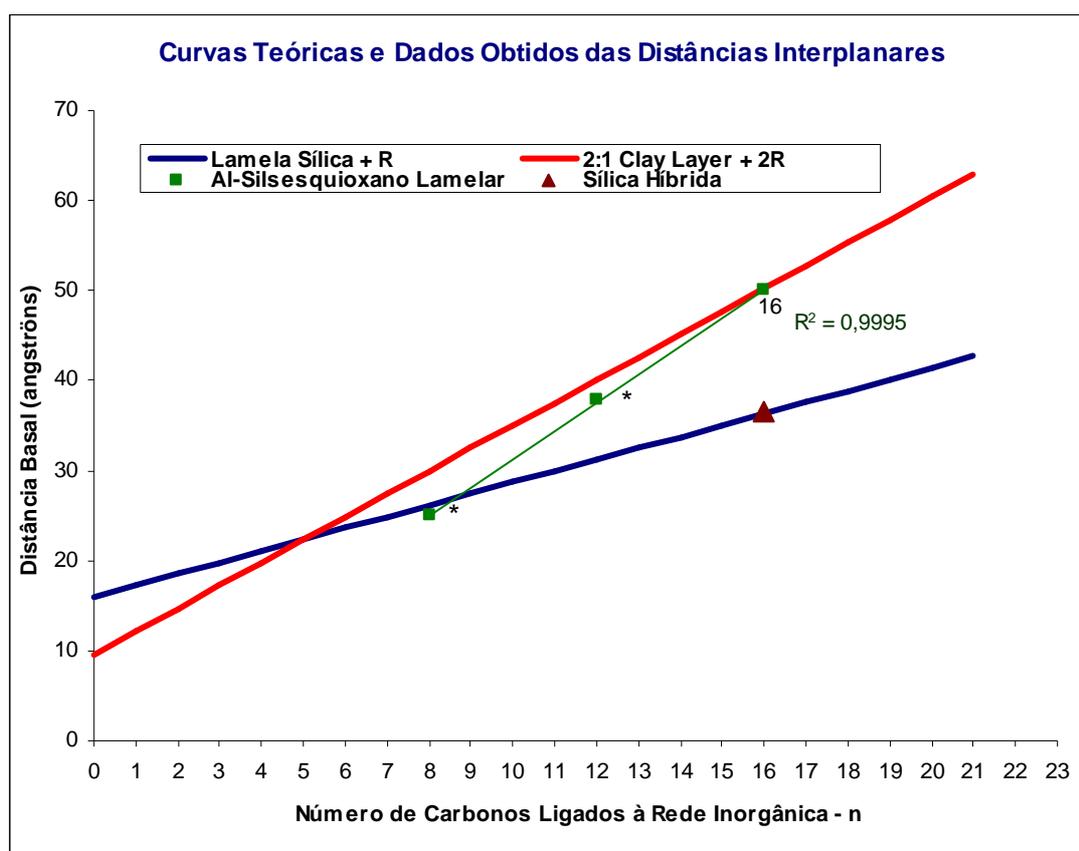


Figura 66. Curvas teóricas e dos dados obtidos da distância basal em função do número de carbonos do alquilsilano utilizado. O ponto numerado (16 carbonos) é relativo ao material sintetizado neste trabalho. Os pontos marcados por (\*) foram retirados da literatura<sup>[3]</sup>.

Dos dados apresentados na Figura 66, podemos primeiramente observar que uma perfeita sobreposição do dado experimental em relação à curva teórica, foi alcançada. O que indica que o material apresenta uma configuração intralamelar do tipo *Bicamada*, com cadeia alquílicas estendidas e perpendiculares à rede. Podemos observar que a distância basal de 50,0 Å do material sintetizado concorda perfeitamente com os dados da Literatura<sup>[3]</sup> ( $R^2 = 0,9995$ ). Podemos notar também, uma aproximação

em direção à curva do modelo com o aumento do número de carbonos da cadeia alquílica. Isso pode indicar que o grau de alinhamento molecular, obtido na conformação trans, poderia estar ligado ao caráter anfifílico da molécula, que vai aumentando com o número de carbonos e que viria, portanto, da alta ordem obtida na formação de uma fase líquido-cristalina na etapa de gelificação. O elevado grau de alinhamento molecular é confirmado pelo espectro de FTIR apresentado na Figura 68. Assim como para a sílica híbrida, as frequências relativas aos estiramentos assimétrico e simétrico das ligações C-H foram  $2850\text{ cm}^{-1}$  e  $2920\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Além disso, o alto teor de material orgânico obtido por TGA, sugere um alto teor de revestimento superficial da rede inorgânica por grupos alquís. O que corrobora com o fato de que as cadeias encontram-se perpendiculares à rede inorgânica, reforçando ainda mais a configuração Bicamada.

O dado experimental para a sílica híbrida, obtida pela Rota IB, também é mostrada na Figura 66. Podemos notar uma perfeita sobreposição do valor da distância basal para com o modelo. Como já foi discutido, esse material apresentaria uma configuração do material intralamelar (Configuração *Interpenetradas*) diferente do material obtido na Rota II.

Para verificar a co-reação do hidróxido de sódio com cloreto de alumínio, com formação de hidróxido de alumínio (gibsite), a síntese foi realizada sem a adição de alquilsilano. A Figura 67 mostra os difratogramas do Al-silsesquioxano e do precipitado formado nas mesmas condições de síntese, purificação e secagem, só que sem a adição do HDTEOS. Pode-se ver claramente que não houve contaminação com hidróxido de alumínio.

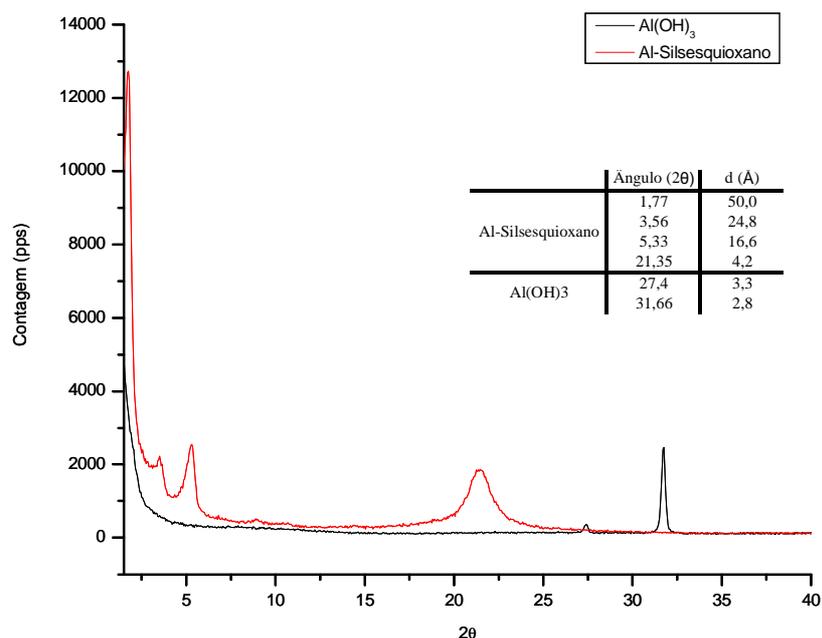


Figura 67. Difractogramas sobrepostos do Al-Silsesquioxano e do hidróxido de alumínio, obtido da reação do cloreto de alumínio com hidróxido de sódio, em meio alcoólico, nas mesmas condições de síntese e purificação realizadas para a obtenção do Al-Silsesquioxano.

O espectro de FTIR do material sintetizado, ilustrado na Figura 68, mostra a banda de absorção característica da deformação axial da ligação SiO-H ( $\nu$  3445  $\text{cm}^{-1}$ ), que ocorre na mesma região dos álcoois<sup>[92]</sup>, e que provavelmente estariam sobrepostos ao estiramento da ligação O-H da água residual. Isso explicaria o alargamento da banda (note que o modelo proposto na Literatura<sup>[3]</sup> descreve grupos O-H superficiais cercados por grupos alquilas, o que dificultaria a ligação de hidrogênio entre eles). Na faixa de 2700 - 3000  $\text{cm}^{-1}$ , podemos observar bandas típicas de hidrocarbonetos alifáticos, com a banda de **2956  $\text{cm}^{-1}$**  (estiramento assimétrico do grupo  $\text{CH}_3$ ), **2920  $\text{cm}^{-1}$**  (estiramento assimétrico das ligações C-H), **2872  $\text{cm}^{-1}$**  (estiramento simétrico dos grupos  $\text{CH}_3$ ) e **2851  $\text{cm}^{-1}$**  (estiramento simétrico do grupo  $\text{CH}_2$ )<sup>[92]</sup>.

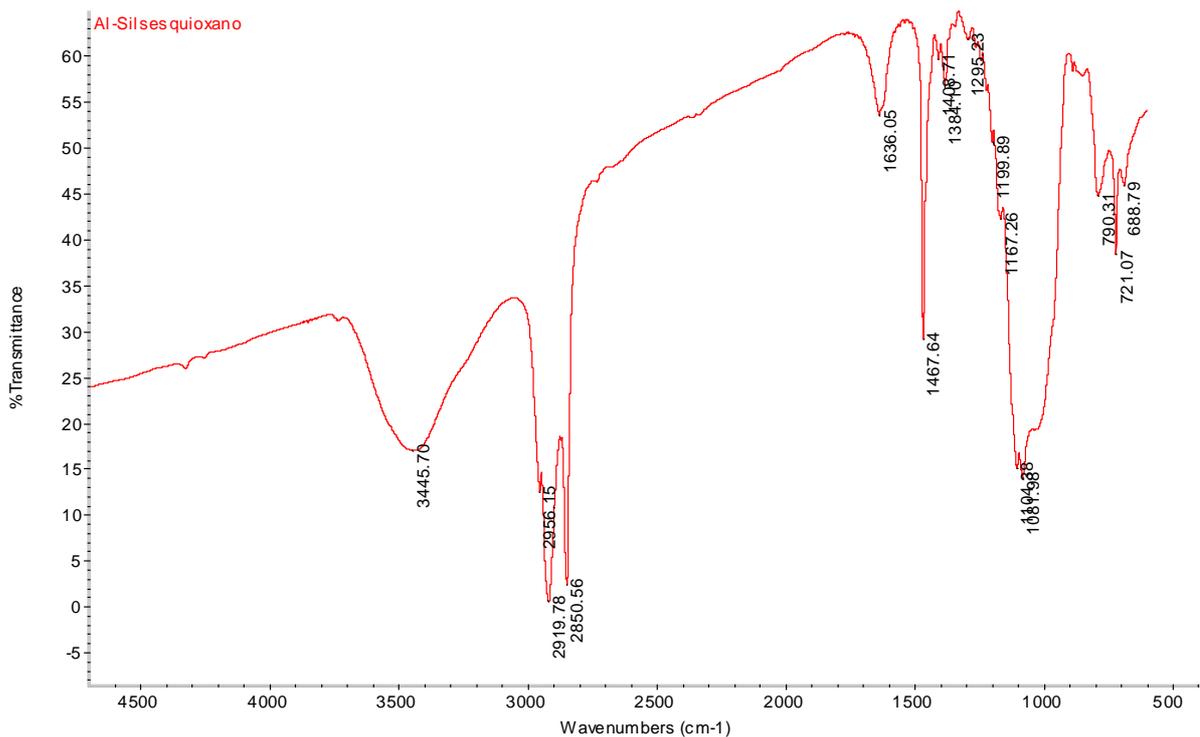


Figura 68. Espectro no Infravermelho do Al-Silsesquioxano. As principais bandas estão sendo indicadas pelos seus respectivos números de onda.

Podemos observar, também, uma banda intensa em **1468 cm<sup>-1</sup>**, característica do dobramento anti-simétrico do grupo CH<sub>3</sub> e dobramento tipo "tesoura" do grupo CH<sub>2</sub><sup>[92]</sup>. Somando-se a esse, a banda de dobramento simétrico ou do tipo "guarda-chuva" em **1385 cm<sup>-1</sup>**, característica do grupo CH<sub>3</sub>. A banda característica de cadeias de hidrocarbonetos alifáticos do tipo "rocking", com quatro ou mais seqüências CH<sub>2</sub>, é observada em torno de **720 cm<sup>-1</sup>**.

Na faixa de número de onda de 1200 - 900 cm<sup>-1</sup>, aparecem as bandas típicas das ligações Si-O, em **1082 cm<sup>-1</sup>**<sup>[92]</sup> e das ligações Si-O-Si e Si-O-Al, em aproximadamente **1020 cm<sup>-1</sup>**.

A Figura 69 mostra as curvas de distribuição de tamanho de partícula para o Al-silsesquioxano, comparativamente à argila Montmorilonita Cloisite 15A, usada neste trabalho para fins de comparação. A figura apresenta uma DP50 (tamanho médio de partícula) de 12 µm para o material sintetizado e 9 µm para a Cloisite 15A. Podemos observar, também, uma distribuição de partículas mais larga para o Al-silsesquioxano (Rota II). Note que o alargamento se estende em direção aos grossos. Tendo-se um máximo tamanho de partícula de 30 µm para a Cloisite 15A e 54 µm para o Al-

silsesquioxano. Considerando que nesse tipo de material, uma partícula é constituída por um empilhamento de lamelas, o tamanho da partícula estaria ligado à razão de aspecto se a partícula fosse perfeitamente esfoliada. Mas seria sensato admitir que deveria existir um máximo de tamanho de partícula adequado à esfoliação dessas lamelas, levando em consideração a etapa de extrusão. Se por um lado, quanto maior o tamanho da partícula, maior a razão de aspecto, por outro, um tamanho muito grande dificultaria muito a esfoliação. O que seria muito prejudicial para o compósito, do ponto de vista de propriedades mecânicas.

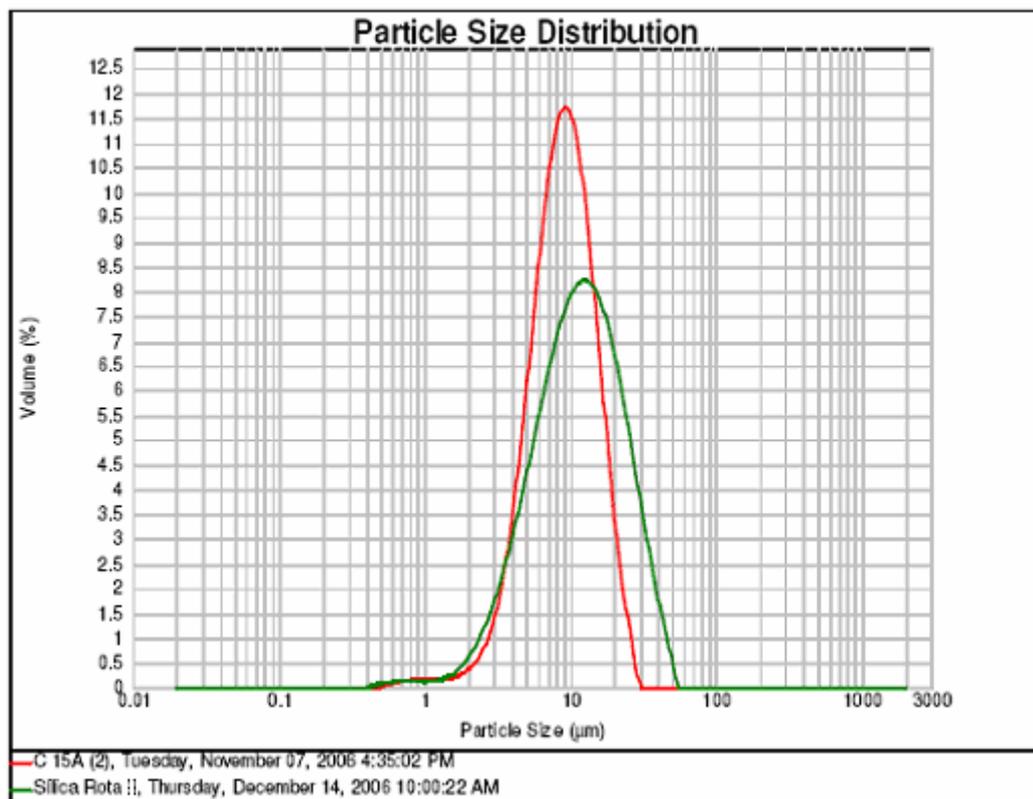


Figura 69. Distribuição do tamanho de partícula para o material obtido pela Rota II. A argila comercial, modificada quimicamente - cloisite 15A - foi inserida para fins comparativos.

## 4.2 COMPÓSITOS DE POLIETILENO

Dos materiais sintetizados, o Al-silsesquioxano lamelar foi escolhido para ser incorporado no polímero. Três motivos principais levaram a essa escolha. O primeiro foi a melhor ordem mesoestrutural, mostrada na discussão acima. Lamelas bem organizadas e uma maior distância basal indicando que uma configuração bicamada foi

formada. Como já foi discutido, seria razoável esperar uma menor energia de esfoliação para esse tipo de configuração. O outro motivo é a maior quantidade de material orgânico revestindo a lamela (~ 60% em massa). Com isso, um material mais hidrofóbico e compatível com o polietileno seria esperado. O último motivo foi a facilidade de síntese. Para a caracterização mecânica pretendida para este trabalho, uma quantidade relativamente grande de material deveria ser extrudado. Segue, abaixo, a caracterização realizada nas amostras geradas usando o Al-silsesquioxano sintetizado.

A Tabela XI mostra o teor de partícula dispersa no compósito, calculado a partir de dados de TGA e gravimetria. Podemos observar que o teor desejado de 4% foi alcançado com relativo sucesso.

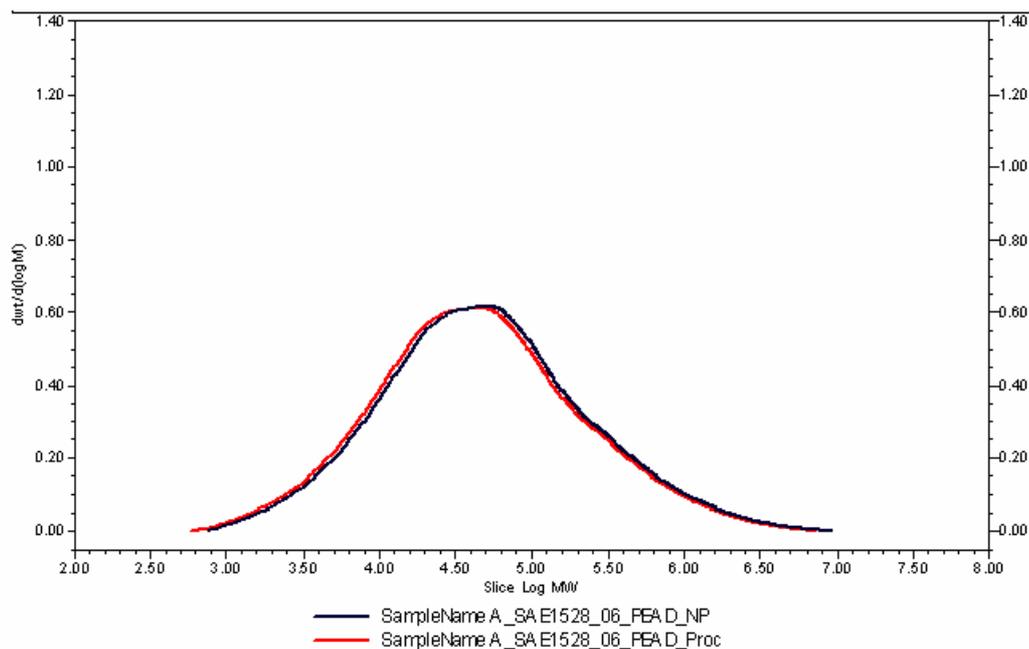
Tabela XI. Teor de partícula calculado por dados de TGA e gravimetria. O percentual é dado em peso %.

<b>Amostra</b>	<b>Resíduo TGA / Partícula</b>	<b>Resíduo Gravimetria / Compósito</b>	<b>Teor de Partícula no Compósito</b>
PE + Cloisite 15A	59,85 %	2,16 %	3,6 %
PE + PEgAM + Cloisite 15A	59,85 %	2,18 %	3,6 %
PE + Silsesquioxano	29,94 %	1,06 %	3,5 %
PE + PEgAM + Silsesquioxano	29,94 %	1,10%	3,7 %

A possibilidade de degradação e conseqüente alteração das propriedades do polietileno foi avaliada por Índice de Fluidez<sup>[93]</sup> (Melt Flow Index - MFI) (vide Tabela XII) e GPC (vide Figura 70). Com base nos resultados para o PEAD processado e no não processado, os dados mostram que praticamente não houve degradação do polietileno nas condições de processamento utilizadas.

Tabela XII. Índice de Fluidez do polietileno processado e não processado.

<b>Material</b>	<b>MFI médio (g/10')</b>	<b>D.P.</b>
<b>PEAD Não Processado</b>	<b>1,9</b>	0,0
<b>PEAD Processado</b>	<b>1,9</b>	0,1
<b>PEAD + PEgAM</b>	<b>1,7</b>	0,0
<b>PE + Cloisite 15A</b>	<b>1,9</b>	0,1
<b>PE + PEgAM + Cloisite 15A</b>	<b>1,2</b>	0,0
<b>PE + Silsesquioxano</b>	<b>3,1</b>	0,0
<b>PE + PEgAM + Silsesquioxano</b>	<b>1,6</b>	0,1



GPC Results

	Sample Name	Mn	Mw	Polydispersity	Processing Method	Date Acquired	$[\eta]^w$ (dl/g)
1	A_SAE1528_06_PEA D_NP	17572	169539	9.648266	PM_18_10_06	10/21/2006 3:01:42 AM	1.606935
2	A_SAE1528_06_PEA D_Proc	15858	152672	9.627253	PM_18_10_06	10/21/2006 5:08:19 AM	1.719110

Figura 70. Sobreposição das curvas de GPC dos polietilenos processado e não processado.

Para avaliar possíveis alterações na processabilidade da resina, foi realizado Reometria Capilar a elevadas taxas de cisalhamento. Geralmente, cargas minerais aumentam significativamente a viscosidade do fundido no intervalo avaliado<sup>[94]</sup>. A resina base, que foi usada neste trabalho, é utilizada no processo de sopro. Este, geralmente impõe valores de Taxa de Cisalhamento típicos dentro da faixa coberta nas curvas mostradas na Figura 71<sup>[95]</sup>. Essa figura mostra as curvas do log Viscosidade ( $\eta$ ) em função do log Taxa de Cisalhamento ( $d\gamma/dt$ ), à temperatura de 190°C. A linearidade das curvas mostra que todos os materiais apresentaram comportamento pseudoplástico, respeitando a equação da Lei das Potências -  $\eta = m \dot{\gamma}^{n-1}$ .

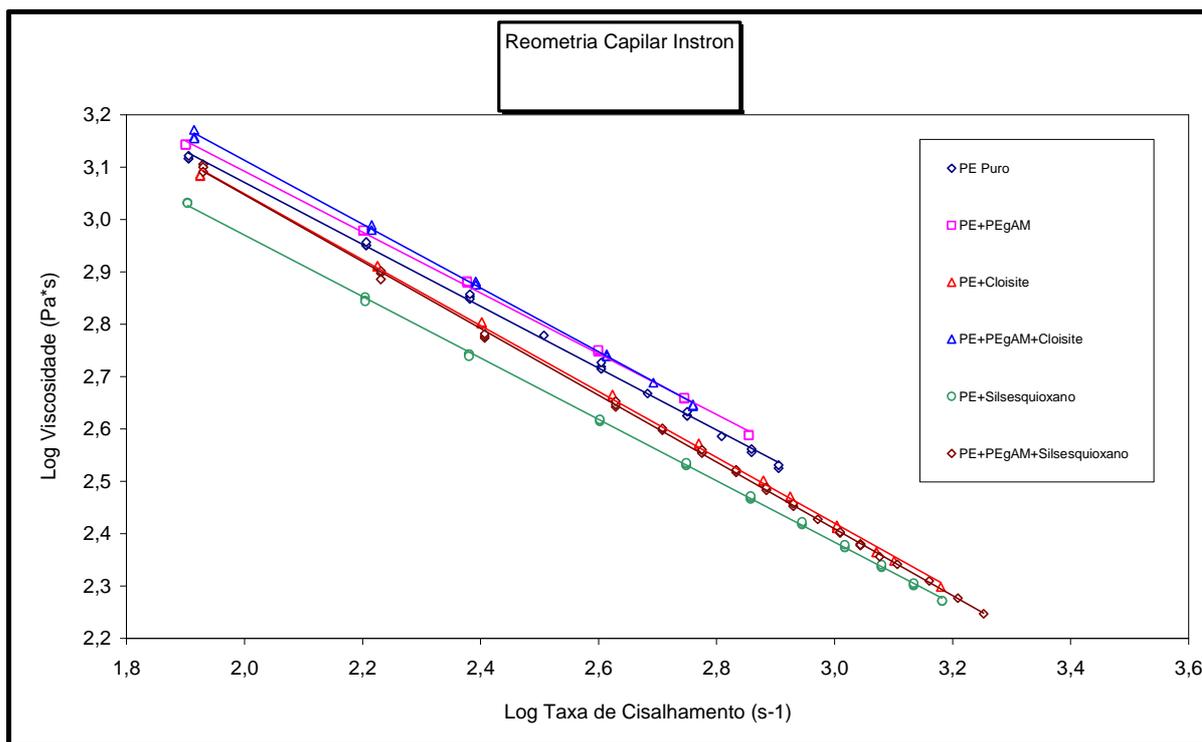


Figura 71. Curvas reológicas das amostras. A faixa de taxa de cisalhamento é típica do processo de sopro onde a resina, usada no presente trabalho, é utilizada. Para avaliar a influência dos compósitos compatibilizados, a curva do polietileno contendo compatibilizante foi acrescentada.

Para uma melhor visualização - necessária para a discussão que segue - as curvas mostradas na Figura 71, foram separadas em grupos, que são mostrados na Figura 72. Na Figura 72a, são mostradas as curvas relativas à influência da adição de argilas com e sem compatibilizante na reologia do compósito. O compósito formado pela argila sem o compatibilizante (amostra PE+Cloisite 15A) apresentou viscosidade menor e um caráter pseudoplástico maior ( $n = 0,63$ ) que o polietileno puro ( $n = 0,59$ ). Por sua vez, o compósito compatibilizado apresentou viscosidade maior e pseudoplasticidade *levemente* superior ( $n = 0,61$ ) ao polietileno. Parte dessa viscosidade mais elevada pode estar ligada à presença do compatibilizante. Cabe lembrar que o compatibilizante foi adicionado na forma de concentrado (*master batching*). Não foi realizado reologia no concentrado. Logo, a mudança reológica pode estar associada à resina do concentrado e/ou a presença dos grupos polares. Mas, de qualquer forma, o nível de viscosidade subiu percentualmente mais para a amostra contendo a argila, se comparado com o aumento relativo ao compatibilizante.

A influência da presença do Al-silsesquioxano lamelar com e sem compatibilizante, na reologia do compósito é mostrado na Figura 72b. Ambas as amostras contendo esse tipo de partícula apresentaram viscosidade inferior, se comparada ao polietileno puro. Podemos observar uma queda muito acentuada para a amostra sem compatibilizante. Nota-se também que, além da queda de viscosidade acentuada, praticamente não houve alteração na viscoelasticidade para essa amostra ( $n = 0,59$ ), se comparada ao polietileno. Com base nisso, podemos afirmar que o compósito contendo o Al-silsesquioxano sem o compatibilizante teve o comportamento de um plastificante<sup>[22]</sup>. Por outro lado, a amostra contendo o compatibilizante apresentou um comportamento reológico bem diferente, em comparação à amostra sem esse componente. Apesar de mostrar uma viscosidade também inferior, na faixa de altas taxas, pode-se afirmar, com base também nos dados de índice de fluidez apresentados na Tabela XII, que essa amostra possui comportamento semelhante à amostra contendo Cloisite 15A (PE + Cloisite 15A). Ambas, mais viscosas que o polietileno a baixas Taxas de Cisalhamento e menos viscosas a taxas mais elevadas. Efeito presente, mas menos pronunciado, para a amostra de argila contendo o compatibilizante (PE + PEgAM + Cloisite 15A). É interessante notar que o compósito contendo o Al-silsesquioxano sem o compatibilizante apresentou comportamento reológico bem diferente das demais amostras, sendo menos viscoso em uma faixa ampla de taxa de cisalhamento. Note que o valor de Índice de Fluidez, para esta amostra, mostrado na Tabela XII mostra um valor bem superior se comparado ao polietileno puro. Na Indústria Petroquímica, o Índice de Fluidez é amplamente utilizado, tanto para o controle do peso molecular na etapa de síntese, tanto na classificação da resina, que a direcionaria a uma gama de aplicações. As curvas c e d da Figura 72 foram acrescentadas para tornar mais claras as diferenças de comportamentos reológicos entre as partículas Cloisite 15A e Al-silsesquioxano com e sem o compatibilizante.

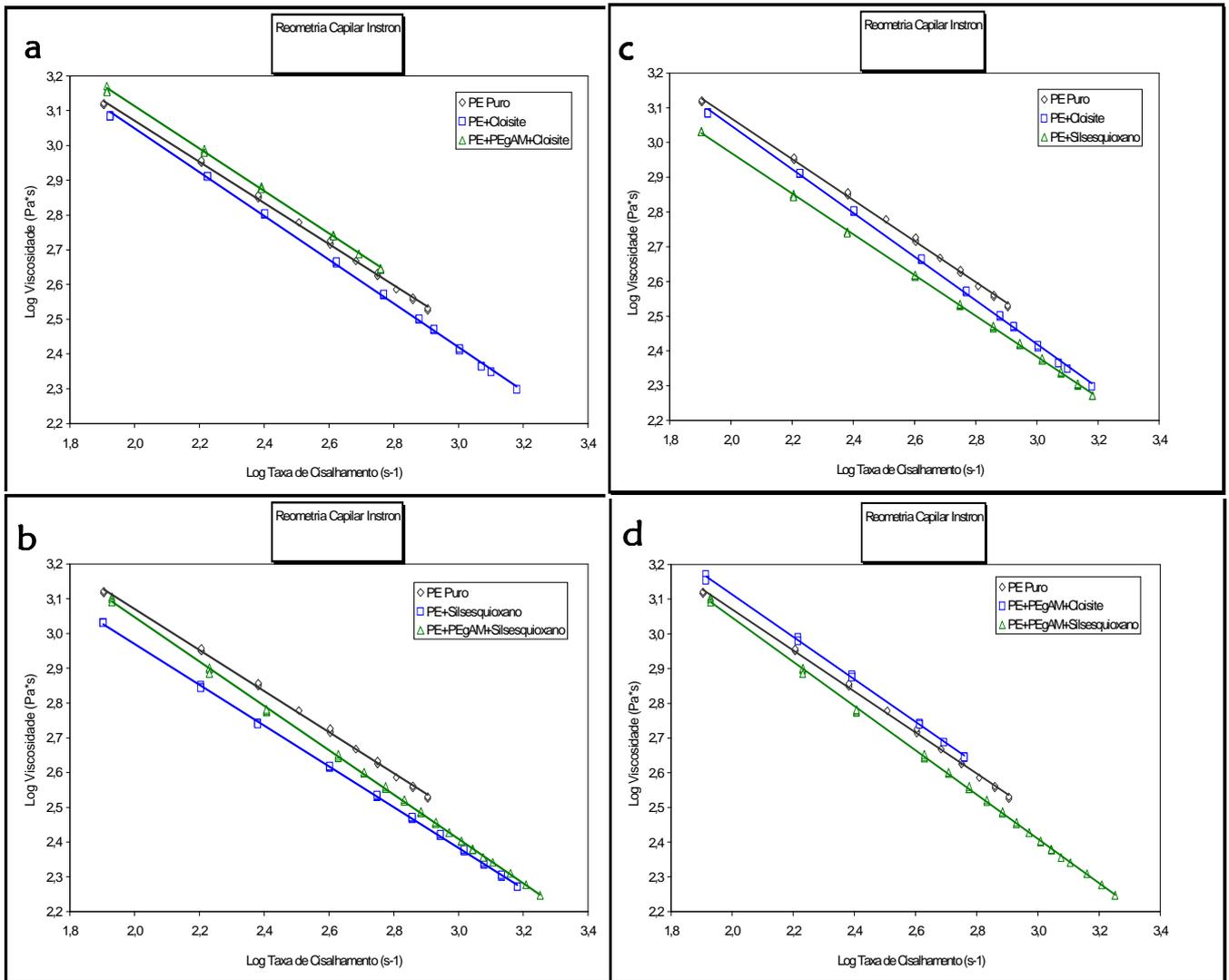


Figura 72. Para facilitar a discussão e a visualização das curvas, a Figura 71 foi desmembrada em quatro grupos. A Figura a mostra a influência da argila comercial - Cloisite 15A - pura e compatibilizada na reologia do sistema. A Figura b mostra a mesma comparação para o Al-silsesquioxano lamelar. A Figura c compara a influência e diferença das partículas Cloisite 15A e Al-silsesquioxano na reologia do sistema. Por fim, a Figura d mostra a influência das partículas compatibilizadas na reologia do sistema.

Para fins comparativos práticos, um gráfico contendo as viscosidades das amostras à taxa de cisalhamento de  $300 \text{ s}^{-1}$  é mostrado na Figura 73. Tal taxa é característica do processo de sopro. Com base nos dados apresentados, podemos visualizar uma queda importante de 20% na viscosidade para a amostra contendo Al-silsesquioxano, se comparada à viscosidade do polietileno puro. Essa queda é interessante, do ponto de vista prático de aplicação da resina. Considerando que não houve alteração no peso molecular, uma queda na viscosidade poderia permitir um

aumento de produtividade para o cliente, o que traria um ganho econômico. Por outro lado, essa queda de viscosidade permitiria ao fabricante da resina, aumentar o peso molecular com manutenção da viscosidade do grade original, o que resultaria em um ganho geral em propriedades mecânicas (uma resina de maior performance final). Claro que tudo dependeria de um cálculo do índice de custo vs. benefício, com base nos custos e ganhos envolvidos e foco na aplicação / mercado.

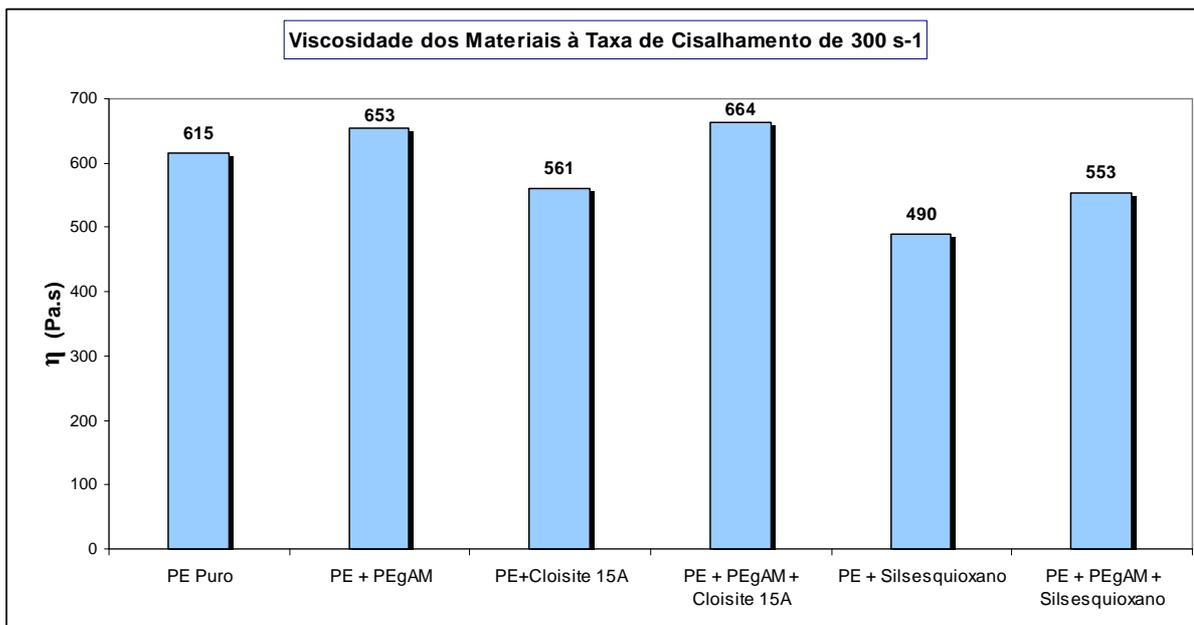


Figura 73. Para fins comparativos práticos, o gráfico mostra as viscosidades das amostras à taxa de cisalhamento de 300 s<sup>-1</sup> (típica do processo de sopra).

Com base no que foi apresentado, algumas conclusões são claras. Primeiro, às baixas taxas de cisalhamento, as partículas tipo lamelares usadas no presente trabalho, dificultam o fluxo, aumentando a viscosidade do compósito no estado fundido. De uma forma ainda não entendida, as partículas de Al-silsesquioxano lamelar ajudam no fluxo, baixando a viscosidade do fundido, mesmo às mais baixas taxas de cisalhamento, que pode ser visualizado no ensaio de Índice de Fluidez. Como pode ser visto na Figura 74, lamelas e tactóides acabam se emaranhando nas cadeias no estado fundido. Às baixas Taxas de Cisalhamento, a distribuição isotrópica destes tactóides dificulta o fluxo, aumentando a viscosidade do fundido. Porém, assim que a taxa de cisalhamento é aumentada, as cadeias e, conseqüentemente os tactóides e lamelas inorgânicas acabam se orientando no fluxo. Agora, as placas dos tactóides e lamelas orientadas, acabam ajudando no fluxo, impedindo contato entre as cadeias adjacentes. Isso explicaria um

aumento de pseudoplasticidade observado para as amostras contendo as partículas, com exceção novamente para a amostra contendo o Al-silsesquioxano sem compatibilizante. A segunda conclusão está relacionada à influência do compatibilizante nesse processo. As cadeias contendo o agente compatibilizante interagem com os sites polares das lamelas inorgânicas<sup>[96]</sup>. As cadeias e lamelas tendem a se arrastar no campo de fluxo. Esses pontos de interação acabam atuando como pontos de reforço de emaranhamento das cadeias com os tactóides e lamelas (vide Figura 74), o que acabam por dificultar mais ainda o fluxo. Como esta interação é forte, mesmo à alta taxa de cisalhamento onde o fluxo torna o meio anisotrópico, a viscosidade ainda é comparativamente alta. Um fato interessante a ser levantado neste momento é o elevado valor de  $n$  para a amostra de Al-silsesquioxano contendo o compatibilizante. Sua viscosidade é mais alta à baixa taxa de cisalhamento (vide Índice de Fluidez - Tabela XII), mas inverte à alta taxa, como pode ser visto na Figura 73. Isso poderia ser explicado pelo maior impedimento de contato aos sítios polares da lamela inorgânica deste material, devido ao seu elevado teor de cadeias alquílicas, comparativamente maior ao da argila comercial - Colisite 15A.

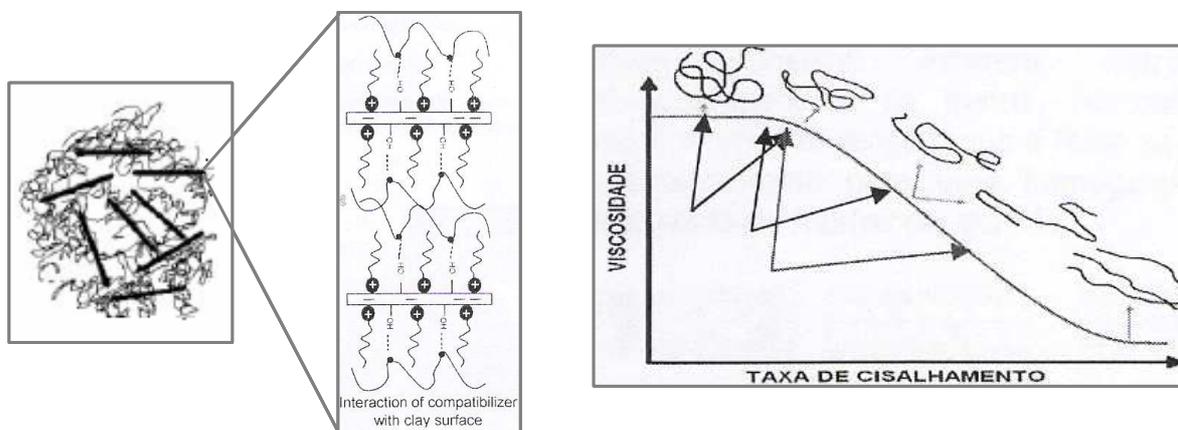


Figura 74. Figura esquemática usada para propor uma possível explicação para a diferença de comportamento reológico de uma partícula de sílica lamelar compatibilizada com polietileno graftizado com anidrido maleico e para a grande diferença de viscosidade entre baixas e altas taxas de cisalhamento, encontradas no estudo reológico das amostras.

A influência das partículas nas propriedades térmicas e cristalinidade do polietileno foi avaliada por DSC (Tabela XIII). Nenhuma modificação considerável pode ser observada por esta técnica. A manutenção da  $T_c$  mostra que praticamente nenhum efeito nucleante aconteceu. Podemos observar, também, que o percentual de

crystalinity não foi alterado significativamente, com exceção de uma pequena diminuição ocorrida para os compósitos sem o compatibilizante PEgAM.

Tabela XIII. Dados obtidos a partir das curvas de análise térmica - DSC, das amostras geradas.

<b>Amostra</b>	<b>Tm2 (°C)</b>	<b>Tc (°C)</b>	<b>%Xc</b>
<b>PE Puro</b>	136	121	81
<b>PE + PEgAM</b>	135	123	81
<b>PE + Cloisite 15A</b>	135	123	77
<b>PE + PEgAM + Cloisite 15A</b>	134	123	81
<b>PE + Silsesquioxano</b>	135	123	78
<b>PE + PEgAM + Silsesquioxano</b>	133	121	80

A análise da dispersão das partículas na matriz polimérica foi avaliada por TEM e por WAXS. A Figura 75 mostra os difratogramas dos compósitos contendo a Cloisite 15A, com e sem adição de agente compatibilizante. Comparando as curvas dos compósitos com a da Cloisite 15A pura, pode-se observar, claramente, a influência do compatibilizante no afastamento dos planos das lamelas. Não é observada uma diminuição no valor de  $2\theta$  nos picos relativos à distância basal, mas sim, uma diminuição considerável na intensidade dos mesmos, com o aumento da compatibilidade do sistema (presença do PEgAM). Este fenômeno é relatado com bastante frequência na literatura.

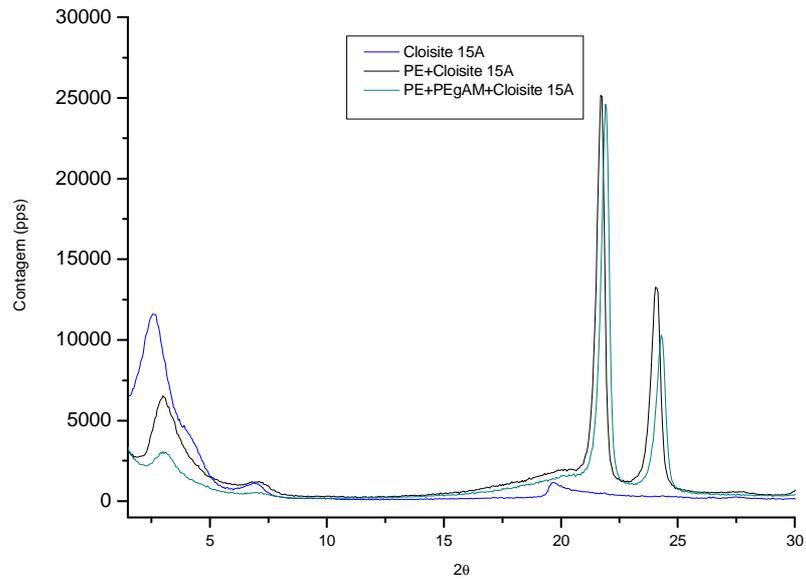


Figura 75. Difratomogramas dos compósitos contendo a Cloisite 15A com e sem compatibilizante.

A Figura 76 mostra os difratogramas dos compósitos com e sem agente compatibilizante, contendo o Al-Silsesquioxano. Observa-se claramente a ausência dos picos relativos à distância basal para ambos compósitos. Isso mostra que houve uma destruição praticamente completa da mesoestrutura lamelar das partículas, ou pelo menos um elevado grau de desordem na morfologia lamelar.

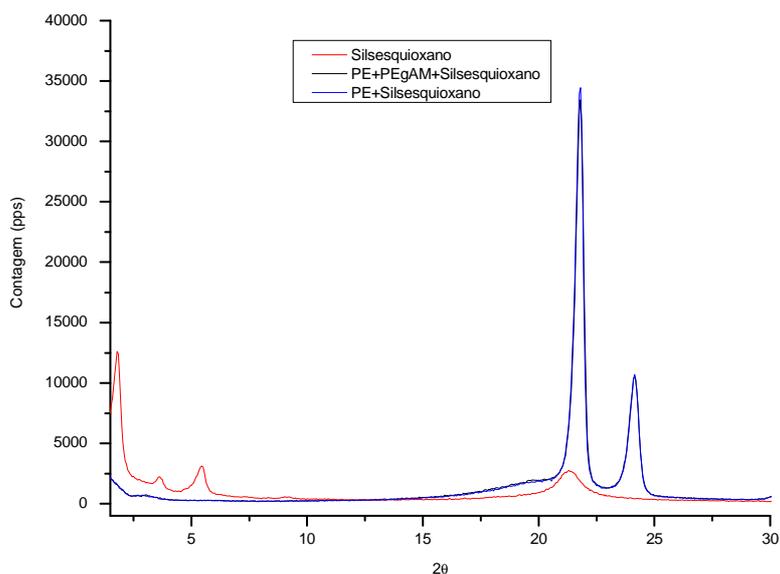


Figura 76. Difratogramas dos compósitos contendo o Al-Silsesquioxano com e sem compatibilizante.

Para fins de comparação de densidade entre os materiais, a Tabela XIV mostra que os compósitos contendo Al-silsesquioxano lamelar não alteraram a densidade do polietileno. Isso é importante para as aplicações comerciais e é muito considerado quando uma peça é projetada. Essa inalteração na densidade pode ser explicada pela baixa concentração de material inorgânico presente nessas amostras, como pode ser visto na Tabela XI.

Tabela XIV. Dados de densidade obtidos pelo método da Coluna Gradiente.

<b>Densidade em Coluna Gradiente</b>		
<b>Material</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>D.P.</b>
PEAD Processado	<b>0,9578</b>	0,0006
PEAD + PEgAM	<b>0,9566</b>	0,0006
PE + Cloisite 15A	<b>0,9697</b>	0,0019
PE + PEgAM + Cloisite 15A	<b>0,9698</b>	0,0007
PE + Silsesquioxano	<b>0,9570</b>	0,0002
PE + PEgAM + Silsesquioxano	<b>0,9569</b>	0,0004

Outra propriedade importante para fins de aplicação é a cor dada pelo material particulado. A cor Lab<sup>[79]</sup> para as amostras é mostrada na Figura 77. Podemos notar que a cor natural característica do polietileno é pouco alterada para as amostras contendo o

Al-silsesquioxano. Por outro lado, uma cor intensa deslocada para o amarelo, é observada para as amostras contendo a argila comercial Cloisite 15A.

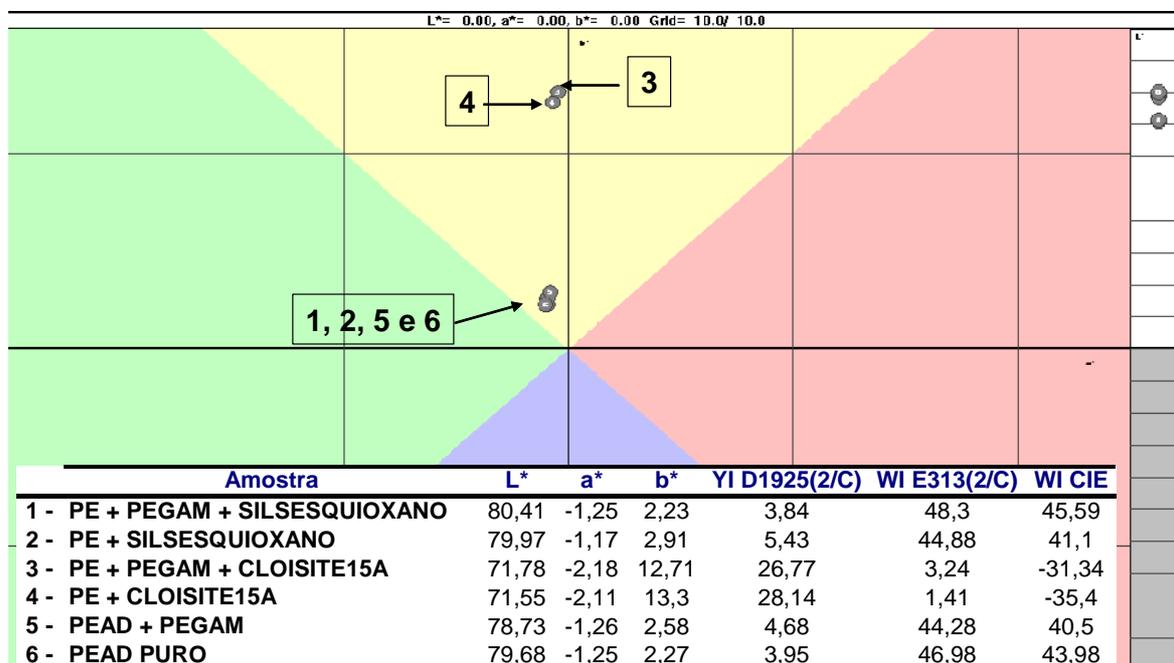


Figura 77. Dados obtidos de colorimetria  $L^*a^*b^*$  e os respectivos índices de amarelecimento e brancura para as amostras geradas no presente trabalho, comparativamente ao polietileno.

Para tentar elucidar a questão de uma possível esfoliação das lamelas, foi realizado microscopia eletrônica de transmissão - TEM - com magnitude de 10 kx e 32kx para os compósitos PE + PEGAM + Cloisite15A (microscopias (a) e (b)), PE + PEGAM + Silsesquioxano (microscopias (c) e (d)) e PE + Silsesquioxano (microscopias (e) e (f)), que podem ser observadas na Figura 78. Um sistema parcialmente intercalado, com algumas regiões contendo aglomerados, pode ser visto no compósito com a Cloisite 15A compatibilizada com PEGAM. As lamelas afastadas nos aglomerados e fora deles justificam a queda de intensidade observada no WAXS (Figura 75).

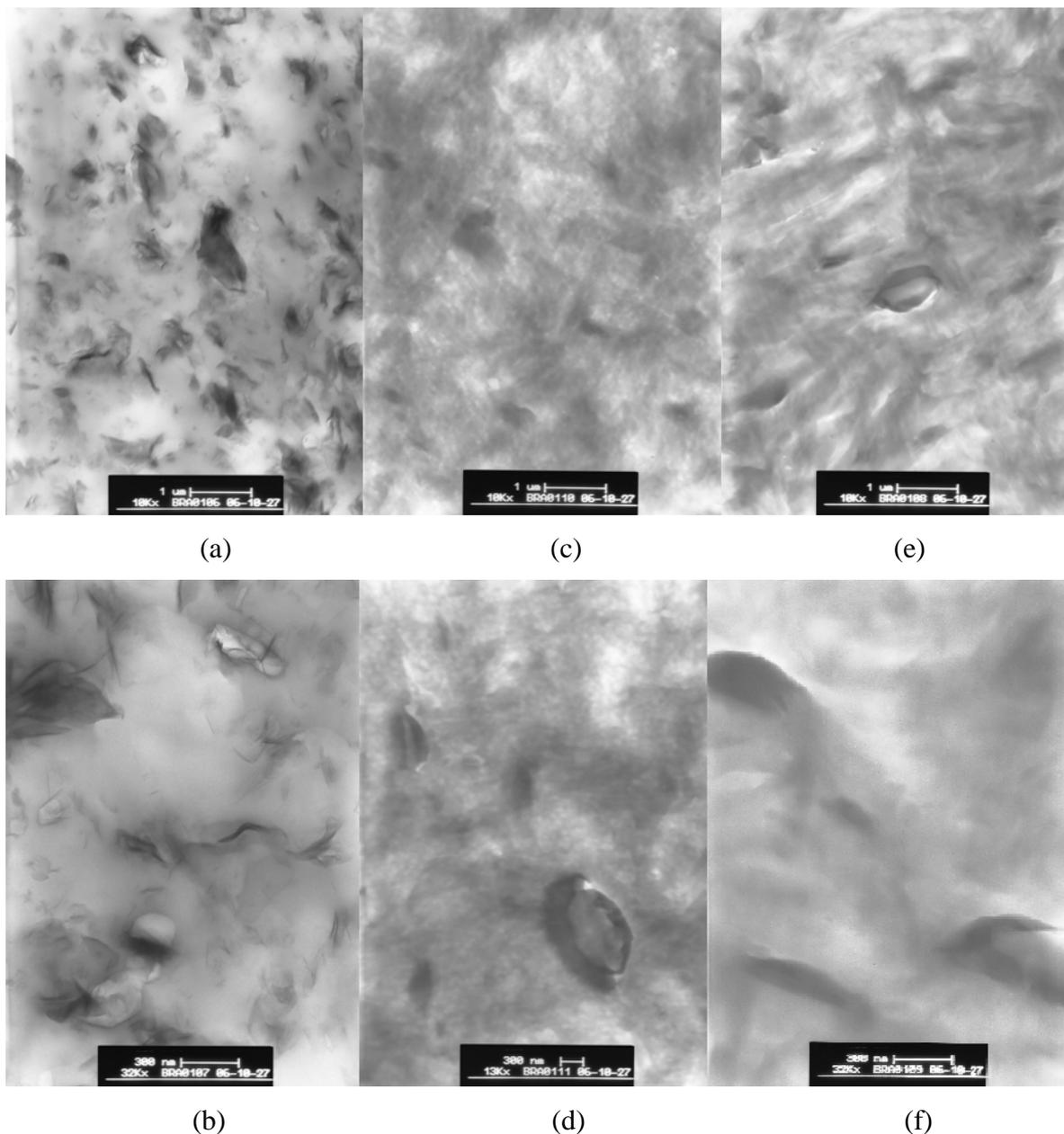


Figura 78. As micrografias (a) e (b) são da amostra PE + PEGAM + Cloisite 15A. A (c) e (d) são as micrografias da amostra PE + PEGAM + Silsesquioxano e a (e) e (f) são da amostra de PE + Silsesquioxano

Diferente das partículas de argilas, as partículas de Al-Silsesquioxano são muito difíceis de serem observadas, com exceção de algumas partículas grandes. De um modo geral, pode-se observar uma grande dispersão das mesmas na massa do polímero, mas nenhuma imagem mostrou indício de esfoliação das lamelas, como ocorre em algumas regiões da amostra contendo a Cloisite 15A.

A Tabela XV resume as principais propriedades mecânicas dos materiais. Podemos observar um leve aumento do módulo elástico na tração para o PE + Cloisite 15A e para o PE + PEgAM + Cloisite 15A, que é confirmado pelo módulo elástico obtido na flexão, com um aumento de 10 e 15% para estes compósitos, respectivamente. Por outro lado, houve uma pequena perda de módulo elástico de 6 a 10% para os compósitos com Al-Silsesquioxano, tanto na tração como na flexão. Já, para a tensão no escoamento, observa-se uma pequena perda para todos os compósitos, sendo mais pronunciada para os materiais contendo o Al-Silsesquioxano.

O alongamento na ruptura, determinado para avaliar a ductibilidade dos compósitos, mostra uma perda brusca para o PE + Cloisite 15A, indicando um modo de fratura dúctil-frágil, com pouca deformação plástica para este compósito. Outro comportamento que se diferencia dos demais é o grande aumento de ductibilidade do polietileno contendo o agente compatibilizante (polietileno graftizado com anidrido maleico). Como as propriedades térmicas medidas no DSC não mostram diminuição na cristalinidade para o mesmo, uma mudança na morfologia cristalina, causada pela presença dos grupos graftizados, poderia explicar este comportamento. Todos os corpos de prova, incluindo os do polietileno com e sem agente compatibilizante, apresentaram empescoamento (necking), seguido de ruptura fibrilar. Alguns corpos de prova do PE + Cloisite 15A romperam antes do início do empescoamento, mas todos iniciaram a deformação plástica, caracterizada pelo escoamento. Os corpos de prova que iniciaram o empescoamento fora da região de medida (acima ou abaixo das pinças do extensômetro), foram desconsiderados.

Para avaliar o comportamento termomecânico dos materiais, ensaios de Temperatura de Amolecimento Vicat e Temperatura de Deflexão Térmica HDT, foram realizados. Considerando a incerteza deste tipo de ensaio, pode-se afirmar que nenhuma modificação no ponto de amolecimento pode ser medida nas condições do ensaio de Vicat. Uma queda não expressiva de aproximadamente 2°C é observada para o ensaio de HDT. O que indica que as partículas não influenciaram efetivamente as propriedades termomecânicas do polietileno, pelo menos nas condições de carga escolhidas das respectivas Normas ASTM.

Tabela XV. Resultados das propriedades mecânicas e termomecânicas dos compósitos.

Propriedade	Materiais					
	PE Puro	PE+ PEGAM	PE+ Cloisite	PE+ PEGAM+ Cloisite	PE+ Al-Silsesquioxano	PE+ PEGAM +Silsesquioxano
Módulo Secante 1% (MPa)	2814	2819	2874	2913	2518	2598
Tensão no Escoam. (MPa)	32,4	32,1	31,7	31,00	28,6	29,2
Alongam. na Ruptura (MPa)	534	1076	49	507	442	436
Módulo de Flexão (MPa)	1390	1446	1525	1603	1308	1301
Tração ET (kJ/m <sup>2</sup> ) "L"	269	283	35	81	137	189
Tração ET (kJ/m <sup>2</sup> ) "S"	152	138	18	45	90	77
Izod (J/m)	185	138	33	32	43	71
Vicat 1kg (°C)	129	127	129	126	127	127
HDT 0,455 MPa (°C)	80	77	78	78	78	78

Dois tipos de ensaios mecânicos, sob solicitação de impacto, foram escolhidos para avaliar a tenacidade à fratura dos compósitos. O ensaio de Izod foi escolhido por dois motivos. Primeiramente, porque é o mais usado na indústria Petroquímica de Segunda e Terceira Gerações para avaliar tenacidade das resinas e, sob aspecto mecânico, devido às suas características, é um dos mais agressivos, quando realizado em corpos de prova entalhados. Isso porque impõe na região à frente do entalhe, um elevado estado de triaxialidade<sup>[97]</sup>, impondo uma tensão dilatacional no volume de material na frente da ponta do entalhe. Isso reduz a região plástica da curva carga vs. deflexão num ensaio de impacto. O raio de curvatura da ponta do entalhe do corpo de prova ASTM<sup>[77]</sup> é de 0,25 mm e comprimento de entalhe igual a 2,54 mm.

O outro tipo de ensaio mecânico, sob solicitação de impacto, que foi escolhido é o de Impacto na Tração. A Norma ASTM<sup>[76]</sup> possui duas geometrias de corpo de prova. A primeira, chamada de corpo de prova Tipo "L", é uma pequena gravata de tração, enquanto que o corpo de prova Tipo "S" é também uma gravata, mas a região de solicitação mecânica possui um estrangulamento circular simétrico (vide Figura 79). Esta geometria pode ser considerada como uma geometria de corpo de prova bi-entalhado, com raio de curvatura de 12,7 mm e profundidade de entalhe de 3,175 mm<sup>[23]</sup>. A escolha desta configuração de ensaio de impacto na tração foi escolhida por se relacionar bem com a aplicação final deste tipo de produto (PEAD), que é usado para frascos soprados.

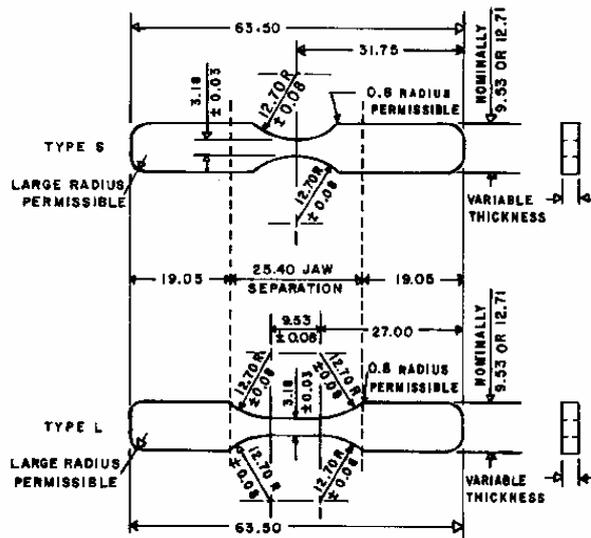


Figura 79. Corpos de prova do ensaio de Impacto na Tração. Corpo de prova Tipo "S" (figura superior) e corpo de prova Tipo "L" (figura inferior)<sup>[76]</sup>.

A Figura 80 ilustra graficamente a tenacidade à fratura dos materiais nos dois tipos de ensaio impacto, sendo que o ensaio de Impacto na Tração foi realizado nos dois corpos de prova ASTM, como descrito acima. Observa-se claramente uma diferença muito grande de severidade nos ensaios realizados. Isso se deve ao Fator Intensificador de Tensões - K, que é diferente para cada configuração de teste. Tal fator está ligado a uma descontinuidade geométrica na peça, causando uma distorção no campo de tensões<sup>[98]</sup>, o que resulta numa concentração localizada de tensão. K é função da geometria do corpo de prova, modo de carregamento, profundidade, raio de curvatura da ponta do entalhe, etc.<sup>[99]</sup>. O aumento no valor de K, causado por uma elevação no grau de triaxialidade imposta pelas configurações e corpos de prova usados, beneficia a cavitação da interface partícula - matriz, tornando a tenacidade do compósito muito dependente da capacidade de estiramento do material plástico entre partículas<sup>[100]</sup>.

De uma forma geral, podemos observar que uma queda acentuada, na tenacidade dos compósitos, aconteceu em todos os ensaios, comparativamente ao polietileno. Pode-se verificar, também, que tal queda foi sendo recuperada na seguinte ordem dos compósitos: PE + Cloisite 15A < PE + PEGAM + Cloisite 15A < PE + Silsesquioxano < PE + PEGAM + Silsesquioxano.

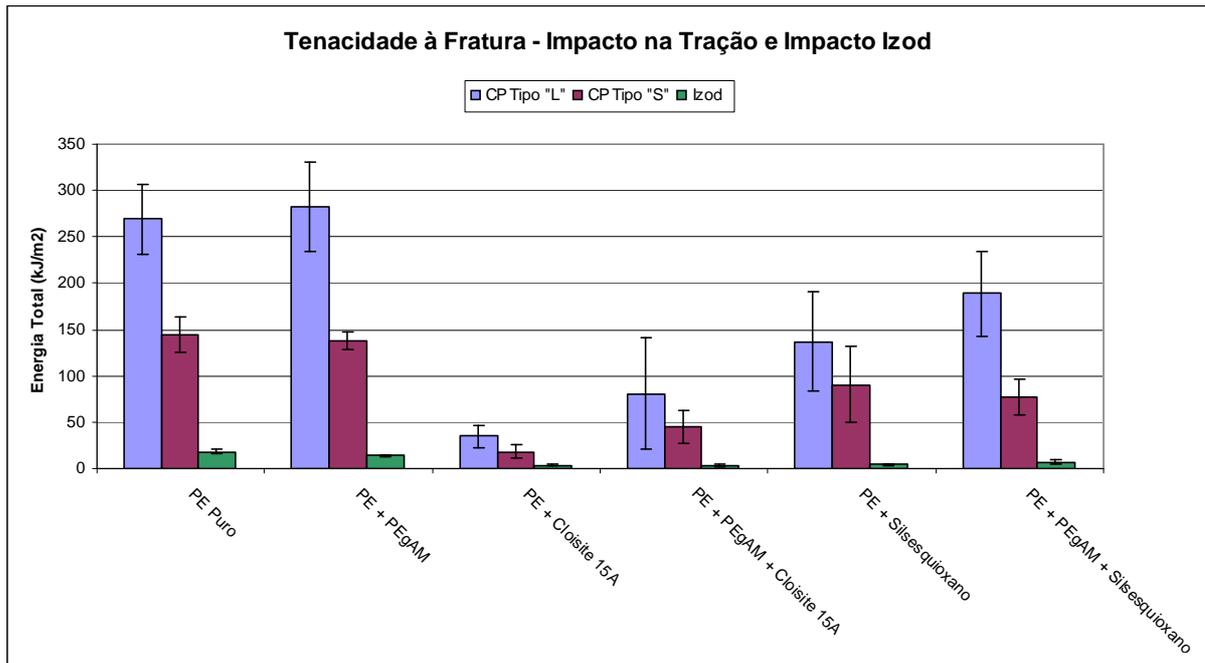


Figura 80. Tenacidade à fratura dos compósitos e polietilenos puro e com compatibilizante, comparando a severidade das técnicas de análise usadas no presente trabalho.

A parte superior da Figura 81 ilustra as principais características de uma curva carga vs. deflexão, obtida em um ensaio de impacto instrumentado. A primeira região (em amarelo) mostra a deformação elástica sofrida pelo material sob impacto. No início desta região podemos observar um pico causado por fenômeno inercial, que se caracteriza por forças produzidas pela interação de múltiplos corpos (peças do equipamento e corpo de prova) durante o evento do impacto, e que não deve ser confundida com as características da fratura do material sob teste<sup>[101]</sup>. A segunda região (salientada em verde), caracterizada por uma diminuição na declividade da reta tangente à curva, indica uma provável deformação plástica no corpo de prova antes do início da fratura. E, finalmente, uma região caracterizada pela propagação da trinca, no evento da fratura propriamente dito. De posse dessas três propriedades resultantes da partição da Energia Total ( $W_t$ ), podemos separar esta, em Energia de Início da Fratura ( $W_i$ ) e Energia de Propagação de Fratura ( $W_p$ ), o que permitirá uma melhor avaliação do mecanismo de tenacificação do material fraturado. A parte inferior da Figura 81 ilustra as curvas carga vs. tempo obtidas no ensaio de impacto Izod instrumentado. Podemos observar o comportamento frágil dos compósitos, caracterizados por uma queda brusca na carga, após atingir o ponto de carga máxima. O modo de fratura frágil é

caracterizado por um rompimento catastrófico do material, dentro do regime elástico, sem considerável deformação plástica. Outro aspecto importante destas curvas é o nível de força máxima alcançado pelo material, antes de iniciar a fratura. Isso é função de uma tensão crítica suportada pelo material antes do colapso da estrutura. Podemos observar que os compósitos contendo a Cloisite 15A suportaram uma tensão crítica inferior aos compósitos contendo o Al-Silsesquioxano.

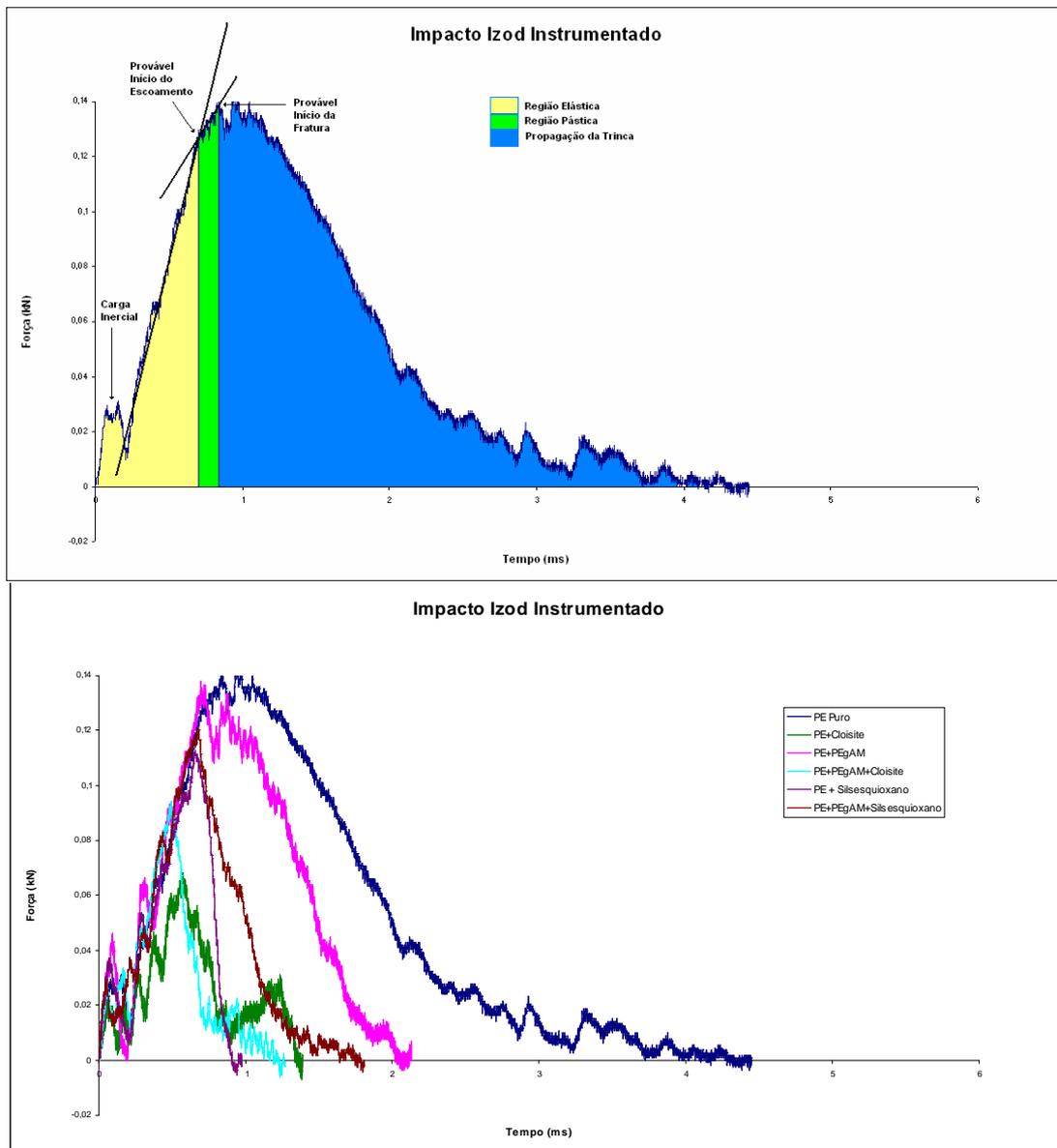


Figura 81. Representação esquemática das características relacionadas à interpretação<sup>[101]</sup> das curvas Carga x Tempo obtidas no ensaio de Izod Instrumentado (figura superior). Curvas obtidas neste ensaio para o PE com e sem compatibilizante e compósitos (figura inferior).

O gráfico de barra contendo as energias particionadas da Tenacidade Total -  $W_t$  é mostrado na Figura 82. Se considerarmos que certa fração da energia absorvida pelos corpos de prova de PE Puro está relacionada à energia dissipada plasticamente, no volume de material na frente do entalhe, podemos concluir que a principal diferença de tenacidade entre os materiais não vem de  $W_i$ , mas sim de  $W_p$  (barra vermelha). Isso indica que o principal mecanismo responsável pela diferença de resistência à fratura entre os materiais acontece durante a propagação da trinca. É este mecanismo que irá comandar o modo de falha do material após o início da fratura, ou seja, se o material irá fraturar de modo frágil ou dúctil.

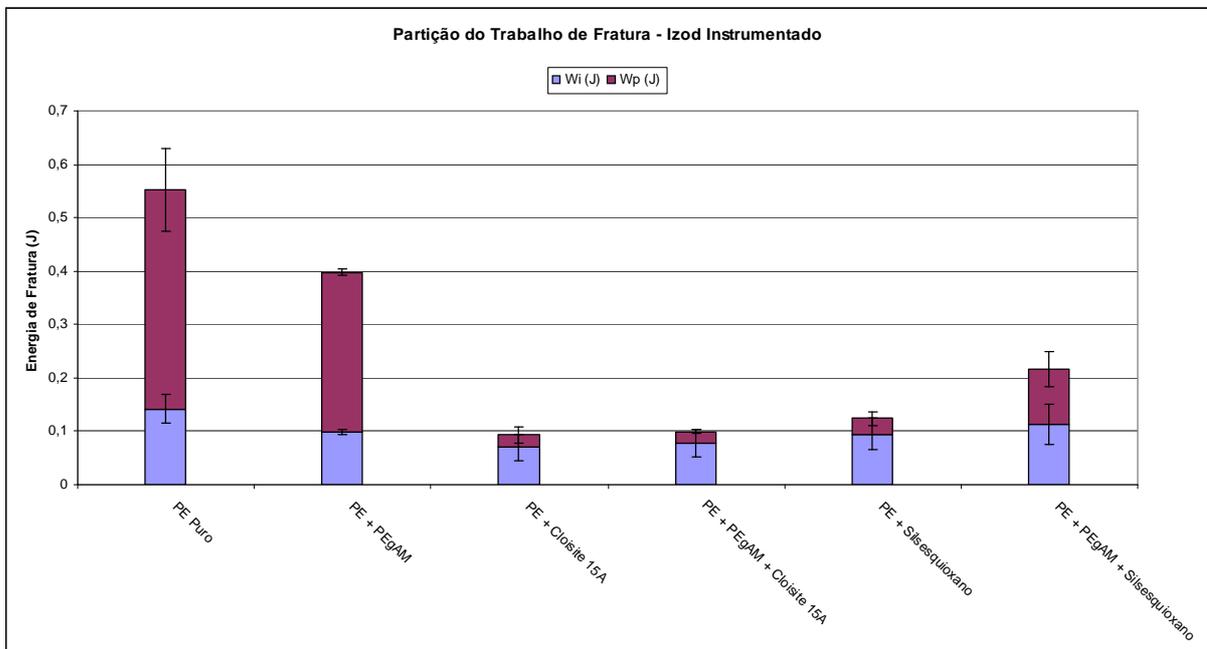


Figura 82. Partição da Energia Total de Fratura Izod -  $W_t$  em Energia de Iniciação da Fratura -  $W_i$  e Energia de Propagação da Fratura -  $W_p$ .

A Figura 83 mostra as microscopias (SEM), das superfícies de fratura dos corpos de prova de Impacto Izod, na amplificação de 5.000 vezes, relativas às regiões do centro da superfície de fratura. À direita, as microscopias das superfícies fraturadas, ampliadas 24 vezes. Sendo estas últimas, realizadas para se ter uma visão mais macroscópica da fratura. Podemos observar visualmente o que foi discutido anteriormente para os resultados de tenacidade à fratura. Uma quantidade muito grande de material deformado plasticamente para o polietilenos puro e para o polietileno modificado com agente compatibilizante. Note que o material deformado é constituído

pelo estiramento dos ligantes das regiões cavitadas, o que caracteriza o mecanismo de tenacificação por "crazing"<sup>[61]</sup>. Já as microscopias dos compósitos apresentam vazios relativos à cavitação da região interfacial partícula-matriz, com muito pouca deformação plástica das regiões ligantes. A superfície relativa ao PE + PEgAM + cloisite 15A apresentou uma fratura com um aspecto mais homogêneo, com tamanhos de domínios das cavitações aparentemente menores que os demais materiais. Outro aspecto a ser observado é a presença de partículas grandes, com a aparência de placas, relativas ao Al-Silsesquioxano. Lembrando que o material sintetizado foi passado numa peneira de 325 mesh (0,045 mm) e, portanto, qualquer partícula menor que 45 µm pode ser esperada (a distribuição de tamanho de partícula mostrou um máximo de 54µm para estas partículas). Por outro lado, não é visível a presença de partículas de Cloisite 15A em nenhuma micrografia.

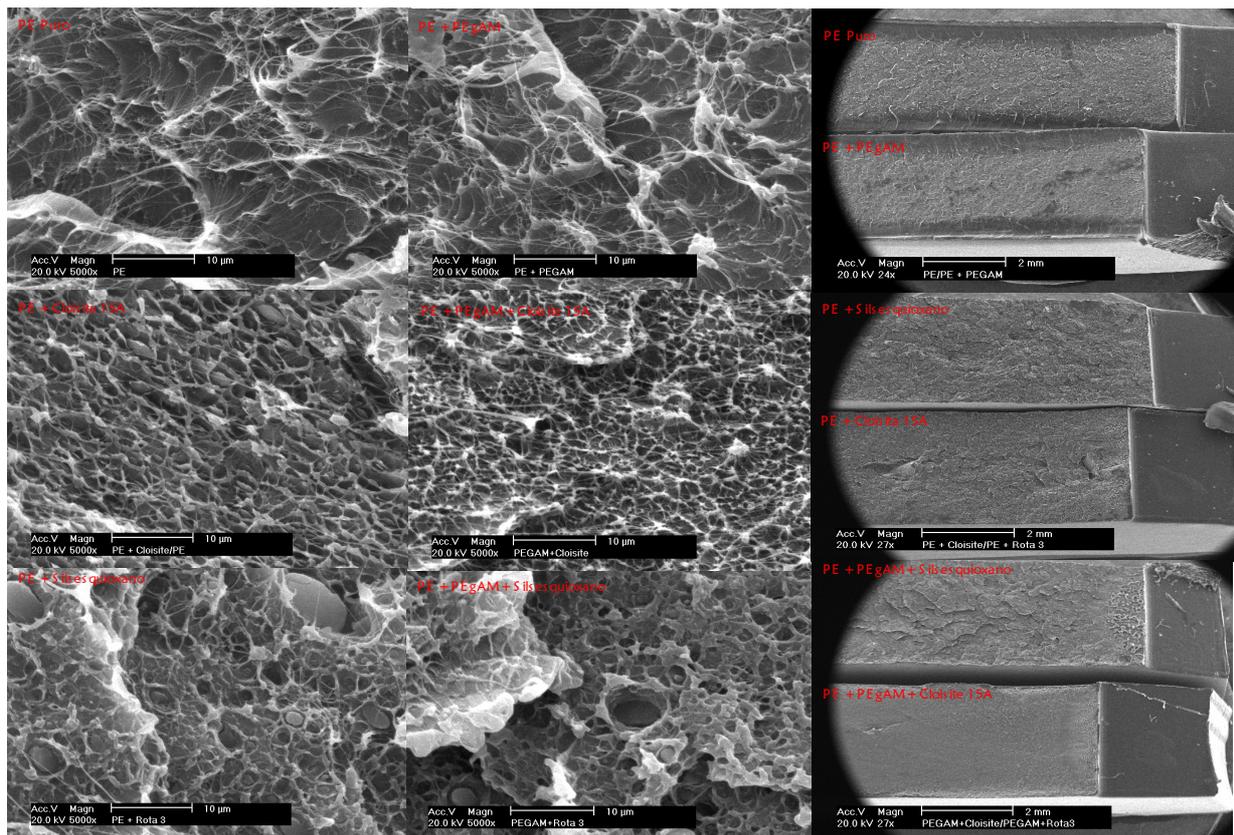


Figura 83. Microscopia Eletrônica de Varredura - SEM - da superfície da fratura dos corpos de prova Izod, mostrando as diferenças morfológicas usadas para verificar mudanças no mecanismo de tenacificação dos materiais sob solicitação no impacto.

A velocidade média de propagação da trinca, nos corpos de prova de Izod, foi calculada baseada no tempo do evento de propagação, para o percurso percorrido pela trinca (10,16 mm<sup>[77]</sup>). Os dados encontram-se na Figura 84. Uma velocidade média de 2 m/s foi medida para o polietileno puro, mostrando que a velocidade média do avanço da trinca é reduzida devido a grande deformação plástica alcançada localmente pelo material fibrilar que liga os vazios ("crazing"). Note que, para o PE + PEgAM, a velocidade média aumenta, em relação à resina pura. Isso indica uma menor plasticidade do material fibrilar ou uma menor resistência ao estiro dos mesmos, o que facilita a formação das novas superfícies. Os compósitos apresentaram uma alta velocidade média de avanço da trinca, confirmando a baixa resistência observada na Figura 82 (barra vermelha) e pela microscopia, onde se pode observar pouquíssima deformação plástica nos ligantes entre os domínios do volume cavitado. Por sua vez, os compósitos contendo o Al-Silsesquioxano mostraram velocidades de avanço da trinca muito diferentes. O compósito sem compatibilizante apresentou altíssima velocidade média, indicando um modo de fratura altamente frágil. Um fato interessante a ser observado é que o PE + Al-Silsesquioxano apresentou elevada carga máxima, comparativamente aos demais compósitos, o que indica uma maior tensão de fratura, mas ao mesmo tempo, um comportamento mais frágil que os demais compósitos. Finalmente, o PE + PEgAM + Silsesquioxano apresentou a menor velocidade de avanço da trinca entre os demais compósitos. Como a microscopia não evidenciou estiramento das fibras, como pode ser observado para os polietilenos puro e com compatibilizante, podemos concluir que ou o material ligante entre os domínios do volume cavitado possui elevada resistência à ruptura, ou a energia dissipada na formação dos vazios de cavitação é maior para este material.

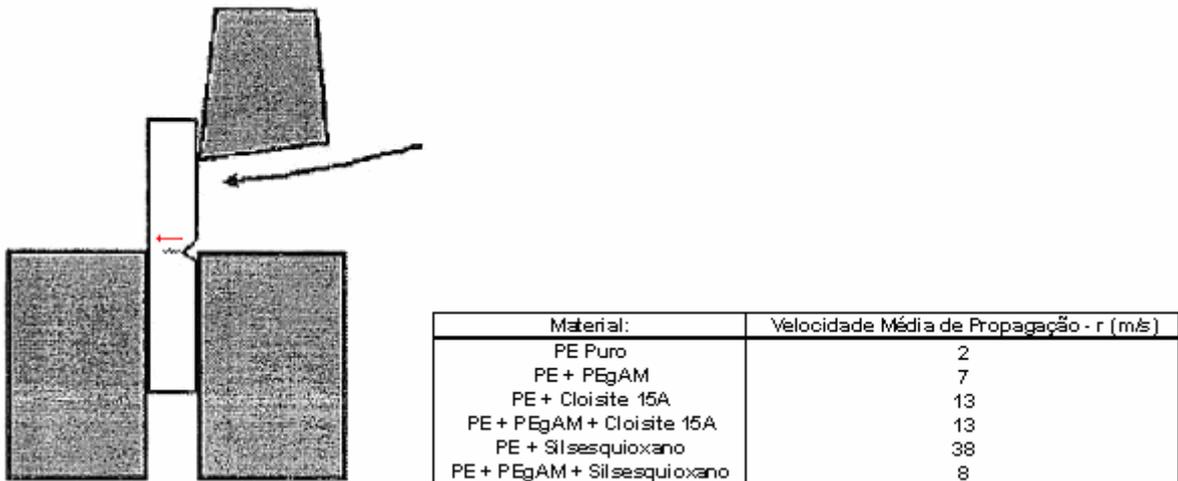


Figura 84. Figura esquemática e dados de velocidade média de propagação da trinca, no ensaio de impacto Izod Instrumentado. A velocidade de propagação de uma trinca, após o início da fratura, é uma importante propriedade dos materiais para fins de aplicação prática.

Recentemente, alguns pesquisadores têm relatado perdas significativas de tenacidade em sistemas contendo Montmorilonita organofílica e polietileno<sup>[102, 103, 104, 105]</sup>. Em tais compósitos, as características mecânicas de aumento de módulo elástico e tensão no escoamento vêm acompanhadas de perda de alongamento na ruptura e de tenacidade. Fica claro nessas referências, que a mudança no mecanismo de tenacificação do polietileno puro, que acontece por bandas de cisalhamento e "crazing" e que passa para o mecanismo de cavitação da interface matriz-partícula nos compósitos, degenera drasticamente a tenacidade do polietileno. O que é visualmente claro nas microscopias - SEM - das superfícies das fraturas, pela diminuição observada de material plasticamente deformado no material entre os domínios cavitados.

Pesquisadores como Fu e Wang<sup>[100]</sup>, Bartczak, Argon e colaboradores<sup>[97, 106, 107, 108, 109]</sup> e Lazzeri e colaboradores<sup>[110]</sup>, têm estudado sistemas compostos por partículas macias (blendas com elastômeros) e partículas rígidas (partículas e nanopartículas de CaCO<sub>3</sub>) com matrizes formadas por polímeros semicristalinos (PP, PE, PA). Nesses trabalhos, uma série de tamanho e distribuição de tamanho de partículas é utilizada. Contendo ou não agentes compatibilizantes de superfície. Aspectos relacionados a esses sistemas, como tamanho e distribuição de tamanho do material disperso, distância média entre partículas, modificadores de superfície, características da região interfacial, etc., são levados em consideração para criar modelos que prevêm aumentos de rigidez com elevadíssimo aumento de tenacidade<sup>[111]</sup>. Segundo estes autores, as questões chave

do aumento do balanço rigidez vs. impacto para polímeros semicristalinos estão ligados, principalmente, aos seguintes fatores: morfologia cristalina que se forma na interface matriz-partícula, distância média interpartícula e tamanho e distribuição de tamanho do material disperso. A otimização desses três parâmetros eleva a tenacidade e a rigidez do material a níveis muito maiores do que os encontrados para os polímeros puros.

Lazzeri e colaboradores<sup>[110]</sup> estudaram a influência da quantidade de agentes modificadores de superfície para polietileno tenacificado com partículas ultrafinas de  $\text{CaCO}_3$ . Observaram que o aumento da quantidade de agente modificador diminui a tensão no escoamento e a rigidez do compósito. Observaram, também, que esta queda atinge um patamar, a partir do qual, nenhuma queda é mais observada. Os autores associam esta estabilização da queda ao total revestimento da superfície da partícula. Lazzeri discute, também, a questão do tipo de agente modificador. Baseado na subdivisão sugerida por Rothon<sup>[112]</sup>, que distingue os vários tipos de modificadores de superfícies em "coating agents" e "coupling agents", Lazzeri argumenta que para que o mecanismo de tenacificação, baseado na cavitação das interfaces matriz-polímero e estiramento plástico das regiões ligantes, possa ocorrer de maneira efetiva, um modificador do tipo "coating agent" deve ser usado. Isso porque este tipo de modificador compatibiliza a partícula com a matriz, beneficiando sua dispersão, e ao mesmo tempo permite um "descolamento" da interface matriz-polímero assim que o material chega ao limite de escoamento. Por outro lado, modificadores do tipo "coupling agent", por estarem ligado firmemente na superfície da matriz, dificultam o processo de cavitação, comprometendo a efetividade do mecanismo tenacificante.

Por fim, para estudar a influência das partículas no fenômeno de Environmental Stress Cracking - ESC nos compósitos, ensaios foram conduzidos segundo Norma ASTM D 1693<sup>[78]</sup>. Environmental Stress Cracking é uma falha que ocorre geralmente dentro do regime elástico dos materiais poliméricos, quando estes se encontram em meio contendo fluidos ativos à natureza dos polímeros em questão, e estão sujeitos a tensões internas e/ou externas abaixo do limite de escoamento dos materiais. O fenômeno de Environmental Stress Cracking em polímeros vem sendo extensamente estudado nos últimos 60 anos. Tem sido divulgado, com algum grau de precisão, que aproximadamente 15% das falhas em polímeros são causados por ESC. Em publicações recentes, tem sido estimado que esse número sofreu um aumento para 25%<sup>[113]</sup>, o que

mostra uma conseqüência econômica drástica na falta de controle deste fenômeno. Em particular, para o Polietileno de Alta Densidade, esta propriedade é extremamente importante e deve ser bem controlada, principalmente quando a aplicações forem para o mercado de sopro, como por exemplo, embalagens para Agroquímicos, onde falhas deste tipo podem causar, além de danos econômicos, danos catastróficos ambientais.

A Figura 85 mostra os resultados obtidos para os materiais estudados no presente trabalho. Podemos observar um ganho de 29 a 44 % para o PE + Cloisite 15A e para as amostras contendo o Al-silsesquioxano lamelar. A amostra contendo Cloisite 15A com polietileno compatibilizado não apresentou ganho, se comparada ao polietileno. O interessante é que um possível efeito antagônico, causado pela interação entre os grupos polares do anidrido maleico e os grupos polares da lamela inorgânica, não poderia ser a causa para esse não aumento de resistência. Isso porque este tipo de interação também deveria existir para amostra PE + PEgAM + Silsesquioxano. O fenômeno de ESC é uma aceleração de outro fenômeno conhecido como "Slow Crack Growth - SCG" ou Crecimento Lento de Trincas que ocorrem em peças poliméricas sujeitas à carga constante, e em longos períodos de tempo. O SCG inicia-se com a cavitação de defeitos microestruturais, que originam os chamados "*crazing*". Após, o fenômeno de falha procede com o rompimento das fibrilas da região formada pelos "*crazing*" dando prosseguimento à trinca. Em casos de materiais poliméricos contendo materiais particulados, é bem provável que a cavitação inicial ocorra na interface polímero - partícula, da mesma forma, com orientação do material polimérico situado entre as mesmas. É razoável assumir que para esse sistema também ocorra migração do agente plastificante para essa região fibrilar, acelerando a propagação da trinca. É aceito na literatura que esta migração do agente de ESC dependa do par de parâmetros de solubilidade -  $\delta$  - do agente e do meio polimérico onde o fenômeno esteja acontecendo. Então, o aumento de resistência observado para as amostras na Figura 85 poderia, nesse conceito, ser explicado ou por uma maior dificuldade de cavitação dada pela interface partícula - matriz ou por uma mudança localizada de parâmetro de solubilidade do meio, devido à presença das partículas. Isso, portanto, novamente não explicaria o não aumento de resistência da amostra PE + PEgAM + Cloisite 15A.

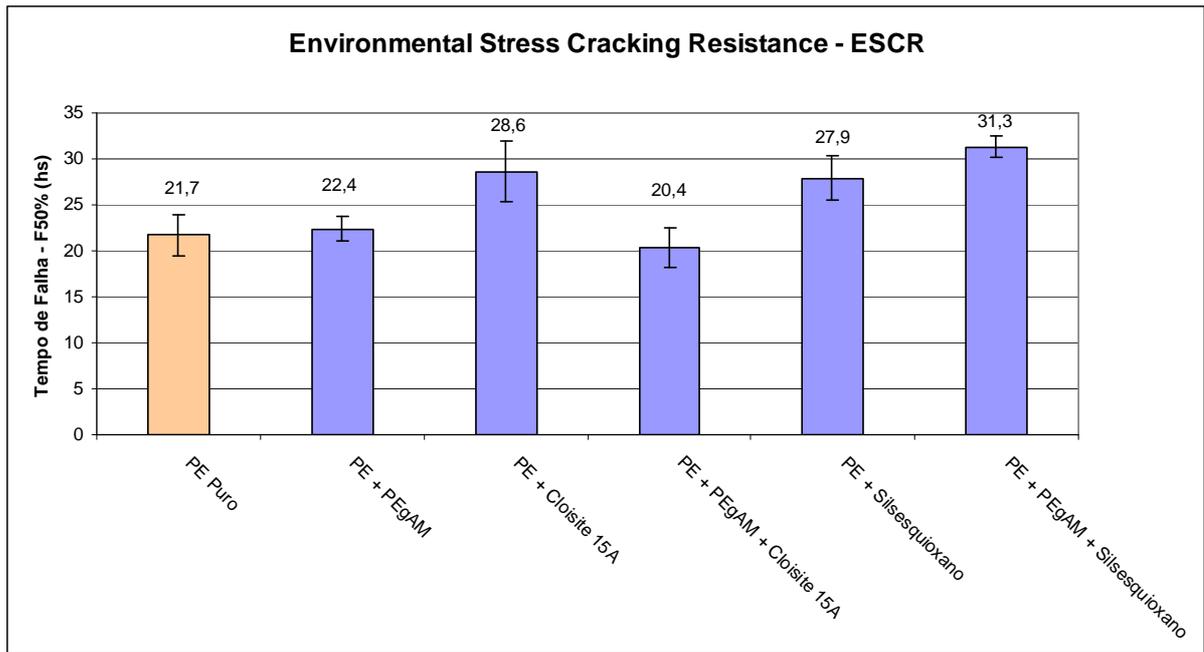


Figura 85. Figura mostrando o tempo de falha - F50% - obtidos no ensaio de ESCR.

Outra questão que tem que ser levantada neste momento, é a influência do Módulo de Elasticidade e da Tensão no Escoamento no ensaio de ESCR, segundo Norma ASTM D 1693<sup>[114]</sup>. O ensaio realizado numa barrinha curvada, usado nessa Norma, pode ser considerado um ensaio de deformação constante. Quando este tipo de ensaio é realizado, propriedades do material como Módulo Elástico, Tensão no Escoamento e taxa de relaxação de tensão têm que ser consideradas. Para ilustrar isso, a Figura 86 mostra duas curvas de tensão vs. deformação representado dois materiais com Módulo Elástico e Tensão no Escoamento diferentes. Note que, num teste onde a deformação é constante, o nível de tensão e estado de escoamento dos materiais podem ser diferentes. E isso tem que ser considerado na avaliação dos resultados.

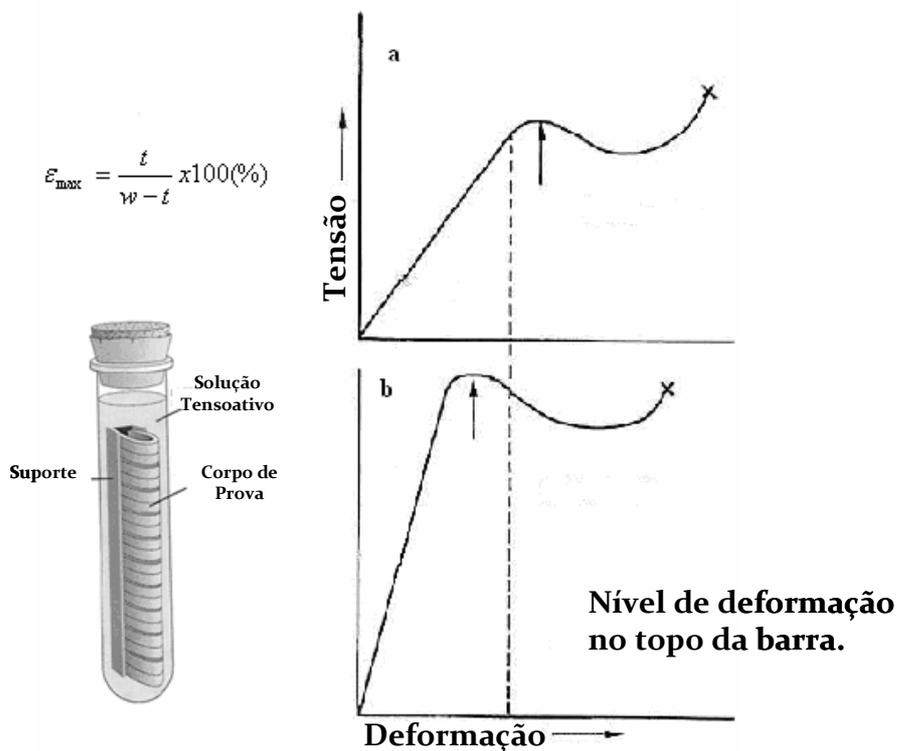


Figura 86. Figura esquemática mostrando a influência do Módulo Elástico e da Tensão no Escoamento no ensaio de ESCR. Essa questão foi levantada e discutida por Lustiger e colaboradores<sup>[114]</sup>.

Se observarmos os dados da Tabela XV, o material que apresenta o maior Módulo Elástico na Flexão é justamente o PE + PEgAM + Cloisite 15A. Portanto, assumindo que o mesmo estaria sofrendo o maior nível de tensão no ensaio ASTM D 1693, poderia explicar a ausência de ganho na resistência ao ESC. Pelo mesmo motivo, os menores Módulos Elásticos das amostras contendo o Al-silsesquixano lamelar poderiam explicar os ganhos para estas amostras. Isolar a propriedade de rigidez para a avaliação do mecanismo de aumento na resistência ao ESC seria necessário. Portanto, isso não é fácil e ensaios usando conceitos de Mecânica da Fratura seriam necessários<sup>[115]</sup>. Devido a isso, o mecanismo que causou o aumento na resistência ao ESC observado para as amostras contendo as partículas, precisa ser melhor estudado.



## 5. CONCLUSÃO

Duas rotas sintéticas, que geraram dois tipos de materiais híbridos lamelares, foram avaliadas neste trabalho. A primeira rota gerou uma sílica lamelar com pobre ordem mesoestrutural, devido principalmente à forma de retirada de solvente, necessária para a obtenção de grande quantidade de material. A segunda rota gerou um material híbrido formado por um Al-silsesquioxano lamelar, com elevada ordem mesoestrutural e elevada quantidade de material orgânico. Diferente das argilas do tipo esmectitas comerciais, os materiais sintetizados apresentaram cadeias alquílicas ligadas por ligação sigma à rede inorgânica. Sendo que a sílica híbrida lamelar apresentou espessura lamelar maior que a lamela do Al-silsesquioxano. As partículas não apresentaram cor e nem contaminantes, que geralmente estão presentes nas argilas naturais. Além disso, a ausência de modificadores de superfície do tipo sal de amônio quaternário permitiria que o material compostado entrasse em contato com alimentos, por não possuir características tóxicas.

Os compósitos gerados com o Al-silsesquioxano lamelar apresentaram ganho em processabilidade, principalmente à elevada Taxa de Cisalhamento, que geralmente é atingida no processo de extrusão e sopro. De uma forma geral, os materiais obtidos pela compostagem de particulados nanoestruturados com e sem compatibilizante possuem uma pior processabilidade à baixa Taxa de Cisalhamento, o que inverte quando uma taxa mais alta é atingida, dependendo de cada material. Isso mostra um maior caráter viscoelástico para estes materiais.

Devido às características interfaciais, os compósitos formados pela incorporação de Al-silsesquioxano lamelar altamente modificado por grupos alquila, apresentaram pequena perda em Módulo Elástico e Tensão no Escoamento, mostrando que a transferência de tensão normal e cisalhante entre a partícula e a matriz é pequena para estes materiais. Resultados de cristalinidade e propriedades térmicas, obtidos por DSC, mostraram que as partículas tiveram pouco efeito nucleante sob a matriz. Além disso, nenhuma diferença significativa na espessura das lamelas foi observada. Isso é confirmado pelos ensaios termomecânicos de HDT e Vicat, onde nenhuma alteração foi observada.

Em relação ao polietileno puro, houve uma perda nas propriedades de impacto, mostrado pelos ensaios de Izod e Impacto na Tração. Isso indica que a presença de partículas diminui a Tenacidade à Fratura do polietileno. O que aparentemente ocorre pela mudança do mecanismo de tenacificação, que ocorre por "crazing" e bandas de cisalhamento, para o polietileno, e que passa para um mecanismo de cavitação interfacial matriz - partícula, para os compósitos. A separação da energia de impacto obtida num ensaio de Izod instrumentado em energia para iniciar e propagar a fratura mostrou que a perda se dá principalmente pela diminuição na resistência à propagação, onde uma formação de fibrilas geradas pela orientação da região interfacial da matriz, dificultaria o avanço da trinca. Vê-se, por meio de microscopia eletrônica, que isso não ocorreu para os compósitos. Comparativamente à argila comercial, o compósito formado pelo Al-silsesquioxano apresentou uma resistência ao impacto bem superior ao compósito formado pela Cloisite 15A. Mais que o dobro no ensaio Izod e mais que 400% no ensaio de Impacto na tração. Considerando que o teor de grossos (partículas de maior tamanho mostrado nas curvas de distribuição granulométrica) foi consideravelmente maior para as partículas de Al-silsesquioxano, esse nível de impacto atingido, mostraria o potencial deste tipo de material para o uso em nanocompósitos.

Por fim, os compósitos mostraram um ganho importante em resistência ao Environmental Stress Cracking - ESC, que é importantíssimo para a aplicação de polietileno de alta densidade no mercado de sopro. Devido ao ensaio de ESC, realizado no presente trabalho, não fornecer informações completas sobre esse fenômeno, a baixa resistência observada para a amostra de Cloisite 15A compatibilizada deve ser mais bem estudada para que o mecanismo que atua no ESC seja melhor entendido.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Maniar, K. K. Polymer-Plastics Technology and Engineering, Vol. 43, 2, 2004, 427-443. Polymeric Nanocomposites: A Review.
- 2 Carrado, K. A.; Applied Clay Science, 17 2000, 1-23 Synthetic Organo- and Polymer-clay: Preparation, Characterization, and Materials Applications.
- 3 Ukrainczyk, L.; Bellman, R. A.; Anderson, A. B.; J. Phys. Chem. B 1997, 101, 531-539 Template Synthesis and Characterization of Layered Al- and Mg-Silsesquioxanes.
- 4 Moncada, E.; Quijada, R.; Retuert, R.; Yazdani-Pedram, M.; Poster in X International Macro. Colloq. Synthesis Of Laminar Nanoparticles Using The Sol-Gel Method For Use In The Formation of Nanocomposites With Polypropylene.
- 5 Moncada, E.; Quijada, R.; Retuert, R.; Nanotechnology 18, 2007, Pg. 1-7. Nanoparticles Prepared by Sol-Gel Method and Their Use in the Formation of Nanocomposites with Polypropylene.
- 6 Chopra, I. In Mechanisms of Action of Chemical Biocides Their Study and Exploitation; Denyer, S. P., Hugo, W. B., Eds; Blackwell Scientific Publications; Oxford, 1991; p. 45.
- 7 Hunt, R.; Some Effects of Quaternary Ammonium Compounds on the Autonomic Nervous System From the Pharmacological Laboratory of the Harvard Medical School, 1926, p. 367-388.
- 8 Carrado, K. A.; Ind. Eng. Chem. Res. 1992, 31, 1654-1659. Preparation of Hectorite Clays Utilizing Organic and Organometallic Complexes During Hydrothermal Crystallization.
- 9 Barrer, R. M.; Dicks, L. W. R. J. Chem. Soc. A, 1967, 1523. Chemistry of Soil Minerals. Part IV. Synthetic Alkylammonium Montmorillonites and Hectorites.
- 10 Shimojima, A.; Umeda, N.; Kuroda, K.; Chem. Mater., 2001, 3610-3616. Synthesis of Layered Inorganic-Organic Nanocomposite Films from Mono-, Di-, and Trimethoxy(alkyl)silane-Tetramethoxysilane Systems

- 11 Shimojima, A.; Sugahara, Y. ; Kuroda, K.; J. Am.Chem., 1998 ,120, 4528-4529 Synthesis of Oriented Inorganic-Organic Nanocomposite Films from Alkyltrialkoxysilane - Tetraalkoxylane.
- 12 Shimojima, A.; Kuroda, K.; Langmuir, 2002 , 18, 1144-1149. Structural Control of Multilayered Inorganic-Organic Hybrids Derived from Mixtures of Alkyltriethoxysilane and Tetraethoxysilane.
- 13 Vaia, R. A.; Wagner, H. D.; Materialstoday 2004, 32-37 Framework for Nanocomposites.
- 14 Wypych, George; in Handbook of Fillers, Chem. Tec. Publishing, NY, 2000, Chapter 5.
- 15 Katz, H. S.; Milewski, J. V.; in Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics, Van Nost. Rein. Co. Publish., N.Y., 1978, Chapter 2.
- 16 S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller; J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers.
- 17 Kickelbick, G. In Hybrid Materials: Synthesis, Characterization an Applications, Wiley-vch, 2007.
- 18 Chevalier, P., Stelandre, L.; ANTEC, 2006, 190-194. Impact of Silane-treated Fillers on the Performance of Filled Polyolefins.
- 19 Schueler, R.; Petermann, J.; Schulte, K.; Wentzel, H. P. Macromol. Symp., 104, 1996, 261-268. Referência não impressa.
- 20 Utracki, L. A. In Clay-Containing Polymeric Nanocomposites; Rapra Technology Ltd., 2004, Volume 1.
- 21 Canevarolo, S. V.; Em Ciência dos Polímeros - Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros. Artliber Ed., São Paulo, 2002, Capítulo 1.
- 21 Canevarolo, S. V.; Em Ciência dos Polímeros - Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros. Artliber Ed., São Paulo, 2002, Capítulo 1.
- 22 Rabello, M.; Em Aditivação de Polímeros, Artliber Ed., São Paulo, 2000, Capítulo 3.
- 22 Rabello, M.; Em Aditivação de Polímeros, Artliber Ed., São Paulo, 2000, Capítulo 3.

- 23 Ashby, M. F.; In *Materials Selection in Mechanical Design*; Third Edition; Elsevier Butterworth-Heinemann Linacre House, Jordan Hill, Oxford OX2 8DP, UK; 2005, Chapter 3.
- 24 Esteves, A. C. C.; Timmons, A. B.; Trindade, T.; *Quim. Nova*, Vol. 27, Nº 5, 2004, p. 798-806. Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos.
- 25 Ray, S. S.; Okamoto, M.; *Prog. Poly. Sci.* 28, 2003, 1539-1641. Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: a Review From Preparation to Processing.
- 26 Okada, A.; Kawasumi, M.; Usuki, A.; Kojima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. In *Synthesis and Properties of Nylon-6/Clay Hybrids*. Schaefer DW, Mark JE, editors. *Polymer based molecular composites*. MRS Symposium Proceedings, Pittsburgh, vol. 171; 1990. p. 45-50.
- 27 Vaia, R. A.; Ishii, H.; Giannelis E. P.; *Chem. Mater.* 1993; 5; p.1694. Synthesis and Properties of Two-dimensional Nanostructures by Intercalation of polymer Melts in Layered Silicates.
- 28 Araújo, E. M.; Melo, T. J. A.; Oliveira, A. D.; Araújo, H. L. D.; Araújo, K. D.; Barbosa, R.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2006, Vol. 16, Nº 1, p. 38-45. Preparação de Argilas Organofílicas e Desenvolvimento de Nanocompósitos com Matrizes Poliméricas de Polietileno e Nylon6. Parte 1: Comportamento Mecânico.
- 29 Chazeau, L.; Cavaille, J.Y.; Canova, G. ; Debdievel, B.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, 71, 1797-1808.
- 30 Hernan, L.; Morales, J.; Santos, J.; *Solid State Chem.*, 1998, 141, 327-329.
- 31 Harris, D.J.; Bonagamba, T.J.; Schmidt-Rohr, K.; *Macromolecules*, 1999, 32, 6718-6724.
- 32 Laachachi, A.; Co chez, M.; Ferriol, M.; Leroy, E.; Lopez-Cuesta, J.M., in *Fire & Polymers: Materials and Concepts for Hazard Prevention*, Eds., Wilkie, C.A.; and Nelson, G.L.; American Chemical Society Symposium Series #922, Oxford University, Oxford, 2005, pp. 36-47.
- 33 Matsuo, Y.; Tahara, K.; Sugie, Y.; *Carbon*, 1997, 35, 113-120.
- 34 Ding, Y.; Jones, D.J.; *Chem. Mater.*, 1995, 7, 562-571.

- 35 Wilson Jr., O.C.; Olorunyolemi, T.; Jaworski, A.; Borum, L.; Young, D.; Siriwat, A.; Dickens, E.; Oriakhi, C.; Lerner, M.; *Apply. Clay Sci.*, 1999, 15, 265-279.
- 36 Oriakhi, C.O.; Farr, L.V.; Lerner, M.M.; *Clays and Clays Minerals*, 1997, 45, 194-202.
- 37 U. Hoffman, K. Endell and D. Wilm, *Kristallstruktur and quellung von montmorillonit*, *Z. Krist.*, 86, 340-348 (1933).
- 38 Calarge, L. M.; *Monografia*, 2001. *Estudo Mineralógico da Bentonita de Melo - Uruguai*.
- 39 Moore, D. M.; Reynolds, R. C. J. In *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*; Oxford University Press, Ed.; New York, 1997, Chapters 4, 5, 7 and 10.
- 40 Utracki, L. A.; Sepehr, M.; Boccaleri, E.; *Polymers for Advanced Technologies*, 2006, Volume 18, Issue 1, Pages 1 - 37 *Synthetic, layered nanoparticles for polymeric nanocomposites (PNCs)*.
- 41 Wright, J. D.; Sommerdijk, A. J. M.; In *Sol-Gel Materials Chemistry and Applications*. Taylor & Francis Eds. 2001, London, UK.
- 42 Schubert, U.; Hüsing, N.; In *Synthesis of Inorganic Materials*, 2005, Wiley, Weinheim.
- 43 José, N. M.; Prado, L. A. S. A.; *Quim. Nova*, Vol. 28, Nº 2, 2005, p. 281-288. *Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos: Preparação e Algumas Aplicações*.
- 44 Hench, L. L.; West, J. K.; *Chem. Rev.* 1990, 90, 33-72 *The Sol-Gel Process*.
- 45 Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquérol, J.; Siemieniewska, T.; *Pure & Appl. Chem.* 1985, 57, 603. *Reporting Physisorption Data for Gas/solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity*.
- 46 Ciesla, U.; Schüth, F.; *Microporous and Mesoporous Materials* 27 (1999) 131-149 *Ordered mesoporous materials*.
- 47 Wan, Y.; Zhao, D.; *Chemical Reviews*, 2006, Volume 107, Number 7. *On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates*.
- 48 Lin, H. P.; Mou, C. Y.; *Acc. Chem. Res.* 2002, 35, 927-935. *Structural and Morphological Control of Cationic Surfactant-Templated Mesoporous Silica*.

- 49 Maniasso, N.; Quím. Nova v.24 n.1 2001 Ambientes micelares em química analítica.
- 50 Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Leon, R.; Petroff, P. M.; Schuth, F.; Stucky, G. D. *Nature* 1994, 368, 317-321 in Generalized Synthesis of Periodic Surfactant/Inorganic Composite Materials.
- 51 Huo, Q.; Margolese, D. I.; Stucky, G. D.; *Chem. Mater.* 1996, 8, 1147-1160. Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica Based Materials.
- 52 Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Demuth, D. G.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Firouzi, A.; Chmelka, B. F.; Schuth, F.; Stucky, G. D.; *Chem. Mater.* 1994,6, 1176-1191 Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into Nanocomposite Biphase Arrays.
- 53 Patarin, J.; Lebeau B.; Zana, R.; *Curr Opin Coll Interface Sci* (2002) ;7:107 –15. Recent advances in the formation mechanism of organized mesoporous materials.
- 54 Palmqvist, A. E.C.; *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 8 (2003) 145–155 Synthesis of ordered mesoporous materials using surfactant liquid crystals or micellar solutions.
- 55 J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T., Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker; *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates.
- 56 Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Demuth, D. G.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P. ; Firouzi, A.; Chmelka, B. F.; Schuth, F. ; Stucky, G. D. , *Chem. Mater.* 1994,6, 1176-1191 Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into Nanocomposite Biphase Arrays.
- 57 Attard, G. S.; Glyde, J. C.; Goltner, C. G.; *Nature* 378 (1995), 366 - 368 Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica
- 58 Huang, M. H.; Dunn, B. S.; Soyez, H.; Zink, J. I.; *Langmuir* 1998, 14, 7331-7333. In Situ Probing by Fluorescence Spectroscopy of the Formation of Continuous Highly-Ordered Lamellar-Phase Mesostructured Thin Films.

- 59 White, J. L.; Choi, D. D., in *Polyolefins Processing, Structure Development, and Properties*; Hanser Publishers, Munich - Hanser Gardner Publications, Cincinnati; 2005, Chapter 2 and 3.
- 60 Mills, N., J. in *Plastics: Microstructure and Engineering Applications*; Ed. Arnold - 2Rev. ed. - (Metallurgy & Materials Science Series); 1993; Chap.3
- 61 Paul, D. R.; Bucknall, C. B.; In *Polymer Blends, Volume 2: Performance*, J. Wiley & Sons, 1999, NY, USA. Chapter 22.
- 62 Nielsen, L. E.; Landel, R. F. in *Mechanical Properties of Polymers and Composites*; Sec. Ed. Marcel Dekker, NY, 1994, Chap. 5.
- 63 Moskala, E. J.; Jones, M.; *Materials Testing*, May, 1998 Evaluating Environmental Stress Cracking of Medical Plastics.
- 64 Howard, J., B.; *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, vol 7, New York, Wiley Interscience, p. 261, 1967. Fracture of Polymers: Long-Term Phenomena.
- 65 Howard, J. B.; *S.P.E. Journal* 1959, 15, 397. A Review of Stress-Cracking in Polyethylene.
- 66 Isaksen, R.A.; Newman, S.; Clark, R.J.J.; *Appl. Polym. Sci.* 1963, 7, 515.
- 67 Tonyali, K., Rogers, C. E., *Polymer* 1987 vol. 28 p. 1472.
- 68 Cornéllis, H., Kander, R. G., *Polymer Engineering and Science*, March 1996, vol. 36, nº6, 869 - 878.
- 69 Coutinho, F. M. B.; Mello, I. L. ; Santa Maria, L. C. de; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 13, nº 1, p. 1-13, 2003 Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações.
- 70 Quinn Jr., F. A.; Mandelkern, L.; *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 3178.
- 71 ASTM D4703-03 Standard Practice for Compression Molding Thermoplastic Materials into Test Specimens, Plaques, or Sheets.
- 72 ASTM D638-03 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.
- 73 ASTM D790-03 Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials.
- 74 ASTM D1525-06 Standard Test Method for Vicat Softening Temperature of Plastics.

- 75 ASTM D648-06 Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position.
- 76 ASTM D1822-06 Standard Test Method for Tensile-Impact Energy to Break Plastics and Electrical Insulating Materials.
- 77 ASTM D256-06 Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics.
- 78 ASTM D1693-05 Standard Test Method for Environmental Stress-Cracking of Ethylene Plastics.
- 79 ASTM E313-05 Standard Practice for Calculating Yellowness and Whiteness Indices from Instrumentally Measured Color Coordinates.
- 80 Smarsly, B.; Garnweitner, G.; Assink, R.; Brinker, C.J.; Progress in Organic Coatings, Volume 47, Number 3, September 2003 , pp. 393-400(8). Preparation and Characterization of Mesoporous Polymer-Functionalized Sol-Gel-Derived Thin Film.
- 81 Ogawa, M.; Kuroda, K.; J. Am. Chem. Soc. 1994,116, 7941-7942 Formation of Novel Oriented Transparent Films of Layered Silica-Surfactant Nanocomposites
- 82 Grosso, D.; Balkenende, A. R.; Albouy, P. A.; Lavergne, M., Mazerolles, L.; Babonneau, F.; J. Mater. Chem., 2000, 10, 2085-2089. Highly Oriented 3D-Hexagonal Silica Films Produced With Cetyltrimethylammonium Bromide.
- 83 Ogawa, M.; Ishikawa, H.; Kikuchi, T.; J. Mater. Chem., 1998, 8, 1783-1786 Preparation of transparent Mesoporous Silica Films by a Rapid Solvent Evaporation Method.
- 84 Ogawa, M.; Kuroda, K.; J. Sol-Gel Sci. Technol.; 2008, 46, 307-311 Controlled Synthesis of Nanostructured Silica-Based Materials from Designed Alkoxysilanes.
- 85 Shimojima, A.; Liu, Z., Ohsuna, T.; Terasaki, O.; Kuroda, K.; J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 14108-14116 Self-Assembly of Designed Oligomeric Siloxanes with Alkyl Chains into Silica-Based Hybrid Mesoporous Structures.
- 86 Porter, M. D.; Bright, T. B.; Allra, D. L., Chidsey, C. E. D.; J. Am. Chem. Soc., 109, 1987, p. 3559-3568. Spontaneously Organized Molecular

Assemblies. 4. Structural Characterization of n-Alkyl Thiol Monolayers on Gold by Optical Ellipsometry, Infrared Spectroscopy, and Electrochemistry.

87 Gao, W.; Reven, L.; Langmuir, 11, 1995, p. 1860-1863 Solid-State Studies of Self-Assembled Monolayers.

88 Snyder, R. O.; Strauss, H. L.; Elliger, C. A.; J. Phys. Chem. 1982, 86, 5145-5150 C-H Stretching Modes and the Structure of n-Alkyl Chains. 1. Long, Disordered Chains.

89 Ogawa, M.; Kuroda, K.; Chem. Rev. 1995, 95, 399-438 Photofunctions of Intercalation Compounds.

90 Heinz, H.; Vaia, R. A.; Farmer, B. L.; J. Chem. Phys. 124, 2006 p. 224713 Interaction Energy and Surface Reconstruction Between Sheets of Layered Silicates.

91 <http://www.malvern.co.uk/ProcessEng/processes/spraydrying/overview.htm>.

92 Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos; Ganabara Koogan, Quinta Edição, Rio de Janeiro, 1994, p. 85-130.

93 ASTM D1238-04c Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer.

94 Vlachopoulos, J.; Strutt, D.; in The Role of Rheology in Polymer Extrusion.

95 Bretas, R. E. S.; D'Ávila, M. A.; em Reologia de Polímeros Fundidos, Ed. UFSCar, 2000, pg. 43.

96 Moncada, E.; Quijada, R.; Lieberwirth, I.; Yazdani-Pedram, M.; Macromolecular Chem. and Phys., 2006, 207, 1376-1386 Use of PP Grafted with Itaconic Acid as a New Compatibilizer for PP/Clay Nanocomposites.

97 Anderson, T. L.; In Fracture Mechanics, CRC Press, Florida, USA, 1991, Chapter 2.

98 Strohaecker, T. R. Em Mecânica da Fratura. Gráfica UFRGS, 2004, Capítulo 2.

99 Pilkey, W. D.; In Peterson's Stress Concentration Factors. Second Ed., J. Wiley & S. Ed., 1997, NY, USA.

100 Fu, Q.; Wang, G.; Polymer Eng. Sci., 1992, 32, 94.

- 101 Instron, Impact Data Interpretation Course, Instron Training Center, USA, Version 3.0.
- 102 Tanniru, M.; Yuan, Q.; Misra, R.D.K; *Polymer*, 47, 2006, p. 2133–2146  
On significant retention of impact strength in clay–reinforced high-density polyethylene (HDPE) nanocomposites.
- 103 Bao, S. P.; Tjong, S. C.; *Key Eng. Mater.*, 312, 2006, p. 187-192  
Fracture Characterization of High Density Polyethylene/Organoclay Nanocomposites Toughened with SEBS-g-MA.
- 104 Wang, K. H.; Koo, C. M.; Chung, I. J.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 89, 2003, p. 2131-2136. Physical Properties of Polyethylene/Silicate Nanocomposite Blown Films.
- 105 Liang, G.; Xu, J.; Bao, S.; Xu, W.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 91, 2004, p. 3974-3980. Polyethylene/Maleic Anhydride Grafted Polyethylene/Organic-Montmorillonite Nanocomposites. I. Preparation, Microstructure, and Mechanical Properties.
- 106 Bartczak, Z.; Argon, A.S.;Cohen, R.E.;Weinberg, M. *Polymer*, 40, 1999, 2331–2346.Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: I. High-density polyethylene toughened with rubbers.
- 107 Muratoglu, O. K.; Argon A. S. ; R. E. Cohen; M. Weinberg. *Polymer*, Vol. 36, No. 5, 1995, pp. 921-930. Toughening mechanism of rubber-modified polyamides.
- 108 Wilbrink, M. W. L.; Argon, A. S.; Cohen, R. E.; Weinberg. *Polymer*, 42, 2001, p. 10155-10180. Toughenability of Nylon-6 With CaCO<sub>3</sub> Filler Particles: New Findings and General Principles.
- 109 Thio, Y. S.; Argon, A.S.; Cohen, R. E.; Weinberg, M. *Polymer*, 43, 2002, p. 3661-3674. Toughening of Isotactic Polypropylene with CaCO<sub>3</sub> Particles .
- 110 Lazzeri, A.; Zabarjad, S. M.; Pracella, M.; Cavalier, K.; Rosa, R.; *Polymer*, 46, 2005, 827-844. Filler toughening of plastics. Part 1 The effect of surface interactions on physico-mechanical properties and rheological behaviour of ultrafine CaCO<sub>3</sub>/HDPE nanocomposites.

- 111 Bartczak, Z; Argon, A.S; Cohen, R.E.;Weinberg, M. *Polymer*, 40, 1999, 2347–2365. Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: II. High-density polyethylene toughened with calcium carbonate filler particles.
- 112 Rothon, R. N., edit. *Particulate-filled polymer composites*. Harlow: Longman Scientific and Technical; 1995.
- 113 Relatório Interno Braskem.
- 114 Lustiger, A., in *Environmental Stress Cracking, the Phenomenon and Its Utility*, in *Failure of Plastics*, W. Brostow and R. D. Corneliussen, Ed., Hanser-Verlag, 1986.
- 115 Beerbaum, H.; Grellmann, W.; in *Fracture of Polymers, Composites and Adhesives*, ESIS Publication 27, Elsevier (2000), p. 163-174.
- 116 ASTM D1505-03 Standard Test Method for Density of Plastics by the Density-Gradient Technique.
- 117 Xu, A.; Yu, J. C.; Cai, Y.; Zhang, H.; Zhang, L.; *Chem. Commun.*, 2002, 1614-1615 The Preparation of a Highly Ordered Long-Range Lamellar Silica Structure With Large Interlayer Spacing.
- 118 Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature*, 1992, 359, 710-713. Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism.
- 119 Fujimoto, Y.; Shimojima, A.; Kuroda, K.; *Chem. Mater.*, 2003, 15, 4768-4774 Formation of layered Silica-Alcohol Nanostructured Materials from Alkoxytrichlorosilanes.
- 120 Fujimoto, Y.; Shimojima, A.; Kuroda, K.; *Langmuir*, 2005 , 21, 7513-7517 Interlayer Esterification of Layered Silicic Acid-Alcohol Nanostructured Materials Derived from Alkoxytrichlorosilane.
- 121 Shimojima, A.; Wu, C.; Kuroda, K., *J. Mater. Chem.*, 2007, 17, 658–663 Structure and properties of multilayered siloxane–organic hybrid films prepared using long-chain organotrialkoxysilanes containing CLC double bonds.

**7. Anexo I:** Resultados de TGA Para as Rotas de Eliminação de Solvente - Formação de Gel Usadas na Síntese Rota IA para Avaliar o Nível de Incorporação de Radicais Alquila na Rede Inorgânica.

<b>Método:</b>	<b>Extração do solvente por evaporação rápida no roto-evaporador</b>											Temperatura Média (°C)	Perda Média (%)	Resíduo Médio (%)
Amostra: Tempo (hs)_:	3HSR 3		4HSR 4		6HSR 6		12HSR 12		30HSR 30					
	Temperatura (°C)	Massa (%)	Temperatura (°C)	Massa (%)	Temperatura (°C)	Massa (%)	Temperatura (°C)	Massa (%)	Temperatura (°C)	Massa (%)				
1° Perda:			53,02	0,36	55,09	0,46			56,66	0,65	54,9	0,5		
2° Perda:			75,06	0,9	79,3	0,86	70,11	0,83	81,34	0,98	76,5	0,9		
3° Perda:	90,83	2,68	98,69	2,04	106,34	1,81	97,44	1,75	107,08	1,1	100,1	1,9		
4° Perda:	233,69	2,9	207,88	2,37	210,48	1,64	213,47	1,74	212,84	1,86	215,7	2,1		
5° Perda:	455,18	42,2	453,66	40,68	455,2	41,48	456,08	41,92	456,99	41,48	455,4	41,6		
Resíduo:		51,79		51,54		51,43		52,68		51,74			51,836	

<b>Método:</b>	<b>Extração do solvente por fluxo de N2 - Rápido</b>											Temperatura Média (°C)	Perda Média (%)	Resíduo Médio (%)
Amostra: Tempo (hs)_:	3HSR 3		4HSR 4		6HSR 6		12HSR 12		30HSR 30					
	Temperatura (°C)	Massa (%)	Temperatura (°C)	Massa (%)	Temperatura (°C)	Massa (%)	Temperatura (°C)	Massa (%)	Temperatura (°C)	Massa (%)				
1° Perda:	47,79	0,97	57,15	0,57	54,63	0,46	57,58	0,52			54,3	0,6		
2° Perda:	71,94	1,1	83,75	0,91	79,1	0,86	86,32	0,89			80,3	0,9		
3° Perda:	97,75	2,26	111,09	1,86	106,2	1,6	112,54	1,1	98,37		105,2	1,7		
4° Perda:	212,83	2,23	208,31	2,21	211,19	1,67	211,32	1,54	230,42	2,33	214,8	2,0		
5° Perda:			435,42	18,5	409,01	41,61	408,4	42,8			417,6	41,4		
6° Perda:	460,95	39,86	466,44	22,57	456,24		456,71		458,2	41,61	459,7			
Resíduo:		51,47		51,2	41,07	51,24		51		53,05			51,592	

<b>Método:</b>	<b>Extração do solvente por fluxo de N2 - Lento</b>												
Amostra:	3HSR		4HSR		6HSR		12HSR		30HSR		Temperatura	Perda	Resíduo
Tempo (hs):	3		4		6		12		30				
	Temperatura (°C)	Massa (%)	Temperatura (°C)	Massa (%)	Temperatura (°C)	Massa (%)	Temperatura (°C)	Massa (%)	Temperatura (°C)	Massa (%)			
1° Perda:													
2° Perda:	70,37	0,91	75,63	0,96	74,9	1,07					73,6	1,0	
3° Perda:	96,89	1,76	102,21	1,61	99,97	2,01	94,65	2,29	83,77	1,14	95,5	1,8	
4° Perda:	219,18	2,31	202,45	1,76	208,97	1,83	208,62	1,87	226,19	1,2	213,1	1,8	
5° Perda:	459,92	40,65	454,28	42,19	455,14	41,66	454,4	43,42	458,68	44,06	456,5	42,4	
Resíduo:		51,8		51,22		50,87		52,04		53,13			51,812

<b>Método:</b>	<b>Precipitação da sílica pela adição de um não solvente - Fase Inferior</b>												
Amostra:	3HSR		4HSR		6HSR		12HSR		30HSR		Temperatura	Perda	Resíduo
Tempo (hs):	3		4		6		12		30		Média (°C)	Média (%)	Médio (%)
	Temperatura (°C)	Massa (%)	Temperatura (°C)	Massa (%)	Temperatura (°C)	Massa (%)	Temperatura (°C)	Massa (%)	Temperatura (°C)	Massa (%)			
1° Perda:	62,24	1,49	55,5	2,19	68,62	1,17	74,83	1,77	66,41	1,53	65,5	1,6	
2° Perda:	81,45	1,94	78,22	3,17							79,8	2,6	
3° Perda:	102,06	2,17			98,13	1,75					100,1	2,0	
4° Perda:	277,55	4,83	224,11	4,98	241,38	3,07	212,14	1,6	225,38	1,83	236,1	3,3	
5° Perda:					325,73	12,43	324,86	15,89			325,3	14,2	
6° Perda:	492,8	14,5	475,91	22,55	442,64	16,88	441,66	14,34	449,83	34,33	460,6	20,5	
Resíduo:		73,02		66,31		63,23		64,22		61,76			65,708

<b>Método:</b>	<b>Precipitação da sílica pela adição de um não solvente - Fase Superior</b>												
Amostra:	3HSR		4HSR		6HSR		12HSR		30HSR		Temperatura	Perda	Resíduo
Tempo (hs):	3		4		6		12		30				
	Temperatura (°C)	Massa (%)	Temperatura (°C)	Massa (%)	Temperatura (°C)	Massa (%)	Temperatura (°C)	Massa (%)	Temperatura (°C)	Massa (%)			
1° Perda:					64,09	0,82					64,1	0,8	
2° Perda:	187,17	3,01									187,2	3,0	
3° Perda:	254,38	2,73			220,13	1,42	222,38	2,32	206,01	2,9	225,7	2,3	
4° Perda:	336,28	17,68									336,3	17,7	
5° Perda:	452,56	38,19	447,81	53,86	448,72	48,14	449,19	48,59	449,84	48,16	449,6	47,4	
Resíduo:		37,93		45,8		49,46		48,48		48,77			46,088