



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS
LABORATÓRIO DE ANÁLISE, SIMULAÇÃO E SÍNTESE DE PROCESSOS
QUÍMICOS - LASSPQ**

José Costa de Macêdo Neto

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS
OBTIDOS POR POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO UTILIZANDO CAULINITA
AMAZÔNICA**

**Tese de Doutorado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação da Faculdade
de Engenharia Química da Universidade
Estadual de Campinas. Área de
Concentração: Desenvolvimento de
Processos Químicos.**

Orientadora: Dr^a. Liliane Maria Ferrareso Lona

Campinas - São Paulo

Dezembro de 2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

M151p Macêdo Neto, José Costa de
Produção e caracterização de nanocompósitos
poliméricos obtidos por polimerização em emulsão
utilizando caulinita amazônica / José Costa de Macêdo
Neto. --Campinas, SP: [s.n.], 2011.

Orientador: Liliane Maria Ferrareso Lona.
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Nanocompósitos. 2. Caulinita. 3. Polimerização in
situ. 4. Polimerização em emulsão. I. Lona, Liliane
Maria Ferrareso. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III.
Título.

Título em Inglês: Production and characterization of polymer nanocomposites by
emulsion polymerization using Amazon kaolinite

Palavras-chave em Inglês: Nanocomposites, kaolinite, In situ polymerization,
Emulsion polymerization

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Doutor em Engenharia Química

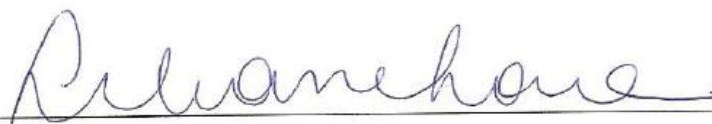
Banca examinadora: Paula Sbaite Duarte dos Santos, Cecília Amélia de Carvalho
Zavaglia, Cláudia Sayer, Tomás Jeferson Alves de Melo

Data da defesa: 15-12-2011

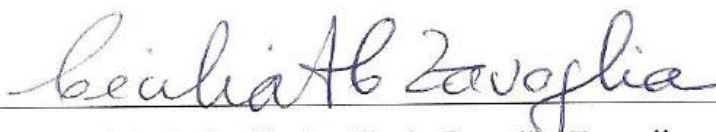
Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Tese de Doutorado defendido por José Costa de Macêdo Neto em 15 de dezembro de 2011 ao Programa de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas.

Banca Examinadora:



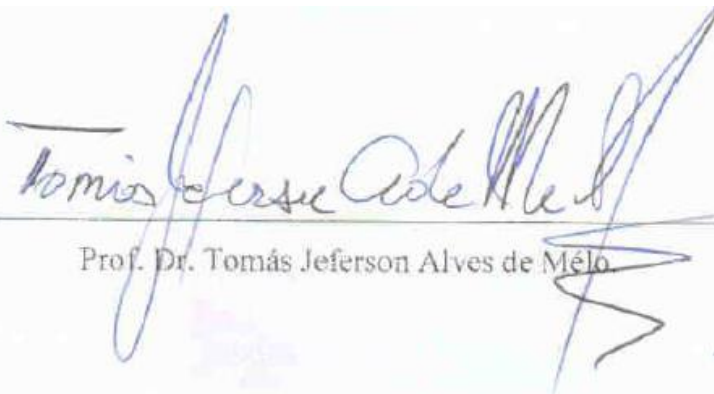
Prof.^a Dr.^a. Liliane Maria Ferrareso Lona (Orientadora).



Prof.^a. Dr.^a. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia.



Dr.^a. Paula Sbaite Duarte dos Santos.



Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo



Prof.^a.Dr.^a. Claudia Sayer.

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida pelo Engº José Costa de Macêdo Neto.



Profª. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona (Orientadora).

DEDICATÓRIA

À minha mãe Eleonora que sempre esteve ao meu lado: Em minha educação e descobertas, em meus sonhos, ilusões e decepções, nas dificuldades e vitórias.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a minha orientadora Liliane Maria Ferrareso Lona pela paciência, incentivo e diversas sugestões que contribuíram para a realização deste trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM) pela bolsa de auxílio.

À Universidade de Estado do Amazonas (UEA) pela liberação das atividades de docente para a realização deste trabalho.

À mineradora Arnil União Nordeste pelo beneficiamento da argila.

A todos os professores que participaram do DINTER UEA/UNICAMP em particular aos professores Everson e Maria Alvina por nos acolher ao chegar a Campinas.

Ao professor e coordenador no Amazonas do projeto MINTER/DINTER UEA/UNICAMP Alberto Marques pelo apoio.

Ao filho da terra que ensinou a Paraíba a ler (Cajazeiras), Sandro Lino Moreira de Queiroga, pela coleta da argila.

Aos colegas do LASSPQ Sheila, Paulinha, Rodrigo Botan, Rodrigo Duarte, Eduardo, German, Débura, Núria e Telma pelo incentivo durante a realização deste trabalho.

Ao meu amor Nayra Reis por sempre estar ao meu lado e incentivar-me em momentos tortuosos.

À minha família pelo incentivo durante a realização deste trabalho.

A Jesus Cristo e Maria Desatadora dos Nós que sempre me iluminou durante a realização deste trabalho.

A todos que contribuíram direta e indiretamente para a realização deste trabalho.

“Toda pessoa sempre é as marcas das lições diárias de outras tantas pessoas”

Gonzaguinha (1945-1991) - Cantor e compositor brasileiro.

RESUMO

Materiais nanocompósitos poliméricos utilizando argilas naturais como reforço tem sido bastante estudados por apresentar propriedades melhoradas em relação ao polímero sem reforço.

Este trabalho tem como objetivo produzir e caracterizar materiais nanocompósitos polimérico com matriz de poliestireno por meio da polimerização *in situ* em emulsão utilizando com nanopartícula a caulinita amazônica. Os resultados obtidos mostraram que a caulinita utilizada como reforço neste trabalho apresentou alta razão de aspecto, foi possível ser intercalada por moléculas orgânicas de dimetilsulfóxido (DMSO) e acetato de potássio (AcK). Nesta tese foram produzidos nanocompósitos com 1, 3 e 5% de caulinita modificada com DMSO e outros com 1, 3 e 5% de argila modificada com AcK. A estabilidade do látex produzido pela polimerização foi medida por *dynamic light scattering* (DLS). O látex com 3% de argila modificada com DMSO apresentou melhor estabilidade em relação ao com 1% de argila e ao do poliestireno puro. As análises por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (HRSEM) revelaram que a utilização das quantidades 1 e 3% de argila modificada com DMSO são as ideais para a obtenção de nanocompósitos. A análise termogravimétrica (TGA) dos nanocompósitos com 1 e 3% apresentou melhores propriedades térmicas em relação ao polímero sem reforço. A análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC) mostrou que a adição de 1 e 3% de argila não alterou a temperatura de transição vítrea em relação ao polímero sem reforço. A análise térmica dinâmico-mecânica (TDMA) mostrou que o módulo de armazenamento (E') foi maior para o poliestireno puro em relação aos nanocompósitos com 1 e 3% de argila durante o aquecimento. A TDMA também mostrou que a adição de 1 e 3% de argila não influenciou a temperatura de transição vítrea (T_g). O ensaio de inflamabilidade horizontal mostrou que a taxa de queima foi menor para o nanocompósito com 3% de argila em relação ao PS e 1%. Sendo assim, foi possível produzir nanocompósitos com a caulinita. O látex obtido com 3% de argila foi o mais estável. Os nanocompósitos com quantidades de 1 e 3% de argila obtiveram melhores propriedades térmicas em relação ao poliestireno sem argila. O PS puro apresentou maior E' as quantidades de 1 e 3% de argila não influenciou a T_g . O nanocompósito com 3% de argila obteve menor taxa de queima.

Palavras-chave: Nanocompósitos, caulinita, polimerização *in situ*, emulsão.

ABSTRACT

Polymer nanocomposites materials using natural clays as reinforcement has been extensively studied by presenting improved properties compared to unreinforced polymer. The goal of This work is to produce and characterize a polymer nanocomposites materials with matrix of polystyrene and nanoparticle by kaolinite through in situ emulsion polymerization. The kaolinite used as reinforcement in this study had a high aspect ratio, could be intercalated by organic molecules of dimethylsulfoxide (DMSO) and potassium acetate (ACK). In this thesis were produced nanocomposites with 1, 3 and 5% kaolinite modified with DMSO and others with 1, 3 and 5% clay modified with AcK. The stability of the latex produced by polymerization was measured by dynamic light scattering (DLS). Latex with 3% clay modified with DMSO showed better stability compared with the 1% clay and the pure polystyrene. Analyses by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy, high resolution (HRSEM) revealed that use of the quantities 1 and 3% clay modified with DMSO are ideal for obtaining nanocomposites. The thermogravimetric analysis (TGA) of the nanocomposites with 1 and 3% showed better thermal properties compared to unreinforced polymer. Analysis by differential scanning calorimetry (DSC) showed that the addition of 1 and 3% clay did not change the glass transition temperature compared to the unreinforced polymer. The dynamic mechanical thermal analysis (TDMA) showed that the storage modulus (E') was higher for the pure polystyrene compared to nanocomposites with 1 and 3% clay during heating. TDMA also showed that the addition of 1 and 3% clay did not influence the glass transition temperature (T_g). The horizontal flammability test showed that the burn rate was lower for the nanocomposite with 3% clay compared to PS and 1%. Therefore, it was possible to produce nanocomposites with kaolinite. The latex obtained with 3% clay was the most stable. Nanocomposites with quantities of 1 and 3% clay had better thermal properties compared to polystyrene clay. The pure PS had a higher E' quantities of 1 and 3% clay did not affect the T_g . The nanocomposite with 3% clay had lower burn rate.

Keywords: Nanocomposites, kaolinite, in situ polymerization, emulsion

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Participação de mercado de nanopartícula.....	2
Figura 2. Taxas de crescimento anual projetadas para o mercado de termoplásticos e nanocompósitos.....	3
Figura 3. Número de artigos sobre nanocompósitos poliméricos utilizando argilas como reforço de 1991 ao primeiro semestre de 2011.....	4
Figura 4. Número de patentes por ano nanocompósitos poliméricos utilizando argila como reforço.....	5
Figura 5. Número de artigo sobre nanocompósito utilizando as argilas naturais montmorilonita, caulinita, mica e vermiculita entre os anos de 2005 e 2010.....	6
Figura 6. Unidades estruturais dos argilominerais: (a) Organização das folhas dos tetraedros de silício, (b) Organização da folhas de octaedros de hidróxido de alumínio.....	12
Figura 7. Locais de depósitos de caulim no Estado do Amazonas.....	15
Figura 8. Estrutura cristalina da caulinita.....	16
Figura 9. Morfologia da caulinita obtida por (a) Microscopia eletrônica de transmissão, (b), (c), (d), Microscopia eletrônica de varredura.....	18
Figura 10. Principais nanopartículas utilizadas em nanocompósitos poliméricos (a) Nanoplaquetas, (b) Nanotubos, (c) Nanoesferas e (d) Nanowhiskers, (e) Nanofibras.....	20

Figura 11. Caulinita (a) não intercalada, (b) intercalada e (c) co-intercalada. Sendo d1, d2 e d3 os seus respectivos espaçamentos interlamelares e M1 e M2 moléculas orgânicas.....	23
Figura 12. Morfologias da argila (a) Aglomerada ou tactóide, (b) Intercalada e (c) esfoliada.....	24
Figura 13. Morfologias de nanocompósitos (a) Lamelas de caulinita na forma de aglomerado ou tactóides obtidas por TEM, (b) Lamelas de caulinita na forma esfoliada e intercalada obtidas por HRTEM.....	25
Figura 14. Esquema da obtenção de nanocompósitos pela polimerização <i>in situ</i> . (a) Argila na presença do monômero, (b) Intercalação do monômero entre as lamelas, (c) Separação das lamelas pelo aumento das cadeias poliméricas.....	27
Figura 15. Esquema simplificado do sistema de polimerização em emulsão sendo (I) é o iniciador, (R) os radicais primários gerados pelo iniciador, (M) parte do monômero solúvel na fase aquosa e ($\bigcirc$ —) o emulsificante.....	29
Figura 16. Esquema da produção de nanocompósitos poliméricos em emulsão utilizando silicatos lamelares. a) Micela, b) Polimerização do monômero no interior da micela, c) Silicatos lamelares e partículas de polímeros.....	33
Figura 17. Esquema de dois moinhos utilizado pelo método de intercalação mecanoquímico (a) Moinho misturador-vibrante (b) Moinho planetário.....	35
Figura 18. Mostra a influência da temperatura de reação do espaçamento interlamelar.....	37

Figura 19. Mostra a influência do tempo de reação no espaçamento interlamelar. Os dados retirados de trabalho que utilizaram temperaturas entre 65-90°C.....	38
Figura 20. Razão de intercalação (%RI) em função do tempo de reação em temperaturas entre 20-25°C para as moléculas de DMSO e acetato de potássio.....	39
Figura 21. Esquema de funcionamento reator utilizado nos experimentos. (1) Reator de aço inoxidável com camisa aquecedora, (2) Válvula de coleta de amostra banho (3/4) Agitador, (5) Condensador, (6) Manômetro, (7) Linha de nitrogênio (g), (8) Termopar, (9) Banho termostático do reator, (10) Microcomputador com sistema de controle e captura de dados, (11) Controle de agitação.....	60
Figura 22. Principais partes do reator componentes. (1) Banho do condensador, (2) Condensador, (3) Agitador ciclone magnético, (4) e (5) Válvulas para a coleta de amostras, (6) Reator de aço inox com camisa, (8) Banho aquecedor do reator, (9) Computador com sistema de controle e aquisição de dados, (10) Controle da agitação.....	61
Figura 23. Perfil da curva de temperatura durante a reação de polimerização.....	62
Figura 24. Jazida de caulim localizada próxima ao Km 45 da BR-174 aonde foi coletada a amostra para a produção de nanocompósitos.....	63
Figura 25. Homogeneização da argila por quarteação para a obtenção de amostras para ensaios tecnológicos.....	64
Figura 26. Curva típica de TGA mostrando. Temperatura de início de degradação (T_{ONSET}), Temperatura de 50% de degradação ($T_{50\%}$), Temperatura de fim da degradação ($T_D = T_{ENDSET}$) e perda de massa (Δm).....	79

Figura 27. Caulim bruto obtido da natureza. Grãos de quartzo envolvidos por caulim branco. Aumento de 15x.....	85
Figura 28. Caulim após o beneficiamento. Aumento de 15x.....	86
Figura 29. DRX do caulim bruto retirado da natureza. Em que: C: Caulinita, Qz: Quartzo.....	87
Figura 30. Difração de raios-X da caulinita beneficiada.....	88
Figura 31. Análise por DSC da caulinita bem cristalizada estudada.....	90
Figura 32. Gráfico de distribuição de partículas das cinco medidas realizadas.....	95
Figura 33. (a) e (b) Imagens da argila obtida por HRSEM.....	98
Figura 34. (a) e (b) Imagens das lamelas da argila intercaladas obtida por HRTEM. 800.000X.....	100
Figura 35. (a) e (b) mostram a morfologia da argila vermicular ou <i>brocklets</i> obtidas por MEV.....	104
Figura 36. Lamelas da caulinita (a) com aumento de 15.000X, (b) 19.000X, (c) 20.000X e (d) 20.000X, e) e f) 10.000X.....	106
Figura 37. Microscopia eletrônica de varredura da superfície da caulinita.....	110
Figura 38. (a), (b), (c) e (d) Microscopia eletrônica de transmissão da caulinita estudada.....	112

Figura 39. (a), (b), (c) e (d) Microscopia eletrônica de varredura do caulim beneficiado.....	113
Figura 40. Mostra os DRX (a) Kao, (b) Kao-DMSO, (c) Kao-DMSO-AcK.....	118
Figura 41. Fases de intercalação da caulinita (a) Kao, (b) Kao-DMSO, (c) Kao-DMSO-AcK.....	119
Figura 42. MEV da caulinita intercalada pela molécula de DMSO por 72 horas à temperatura ambiente.....	122
Figura 43. MEV da caulinita intercalada pela molécula de DMSO por 72 horas à temperatura ambiente.....	122
Figura 44. Espectros de FT-IR da (a) Caulinita pura (Kao), (b) Caulinita-dimetilsulfóxido (Kao-DMSO), (c) Caulinita-dimetilsulfóxido-acetato de potássio (Kao-DMSO-AcK).....	123
Figura 45. TGA de (a) Kao, (b) Kao-DMSO-AcK, (c) Kao-DMSO.....	128
Figura 46. Modelo da dupla camada. Fonte: Adaptado de Malvern (2009).....	132
Figura 47. Distribuição de diâmetro de partícula durante a polimerização do estireno.	135
Figura 48. Curva da conversão (%) com o tempo de reação (min) para o poliestireno.	136
Figura 49. Comportamento do diâmetro de partícula (nm) com a conversão (%).....	137
Figura 50. Distribuição de diâmetro de partícula na produção do nanocompósito com 1% da carga (1%Kao-DMSO-PS).....	138

Figura 51. Distribuição de diâmetro de partícula na produção do nanocompósito com 3% da carga (3%Kao-DMSO-PS).....	139
Figura 52. Variação do potencial zeta (Z_p) da caulinita com o pH.....	140
Figura 53. (a) Tensões superficiais (τ) da partícula de poliestireno (b) Partícula de poliestireno sobre a superfície da lamela de caulinita esfoliada, condição de menor tensão superficial.....	142
Figura 54. (a) Formação de radicais livres a partir de persulfato de potássio. (b) Início de polimerização de moléculas de estireno. Ânions sulfato são covalentemente ligados à extremidade de uma cadeia polimérica, e conferem cargas negativas à superfície das partículas de poliestireno formadas.....	143
Figura 55. Lamelas de caulinita esfoliada ligadas a partículas de PS e estabilizadas....	144
Figura 56. Variação do potencial zeta da caulinita com o pH de uma solução aquosa 0,01 M de KCl.....	145
Figura 57. Perfil da conversão x tempo para a polimerização do estireno puro (PS) e com a adição de caulinita modificada (Kao-DMSO-PS) nas proporções de 1, 3 e 5% em massa.....	147
Figura 58. Número de partícula com a conversão.....	149
Figura 59. Resíduo obtido após a polimerização dos nanocompósitos: (a) 5%caulinita-DMSO-PS, (b) 1%caulinita -DMSO-AcK-PS, (c) 3%caulinita -DMSO-AcK-OS, (d) 5%caulinita -DMSO-AcK-PS.....	152
Figura 60. Resíduo obtido no fundo do reator após a polimerização para o	152

5%Caulinita-DMSO-PS.....	
Figura 61. DRX dos resíduos obtidos das reações dos nanocompósitos (a) 3%Kao-DMSO-AcK-PS, (b) 1%Kao-DMSO-AcK-PS e (c) 5%Kao-DMSO-PS.....	154
Figura 62. Microscopia eletrônica de varredura dos resíduos obtidos. (a) 1%Kao-DMSO-AcK-PS, (b) 3%Kao-DMSO-AcK-PS, (c) 5%Kao-DMSO-AcK-PS. (d) 5%Kao-DMSO-PS.....	155
Figura 63. Conversões do PS e nanocompósitos com porcentagens de 1, 3 e 5%Kao-DMSO-AcK.....	156
Figura 64. Curvas de DRX do (a) Poliestireno (PS) (b) Nanocompósitos 1%Kao-DMSO-PS (c) 3%Kao-DMSO-PS.....	160
Figura 65. Comprimento do monômero estireno. Fonte: Adaptado de Wikipédia (2011).....	161
Figura 66. (i) gota de monômero com a caulinita modificada na superfície e em seu interior, (ii) Kao-DMSO intercalada com monômero.(iii) Lamelas de Kao-DMSO esfoliadas e partículas de polímero na superfície das lamelas.....	163
Figura 67. Precipitado de látex 3%kao-DMSO-PS.....	164
Figura 68. Principais componentes da amostra e disposição da argila na matriz polimérica. Aumento de 30.000X.....	165
Figura 69. Lamelas de caulinita esfoliadas. Aumento de 50.000X.....	167
Figura 70. Lamelas de caulinita esfoliadas. Aumento de 200.000X.....	168

Figura 71. Lamelas de caulinita esfoliadas na forma de arco ou âncora. Aumento de 200.000X.....	169
Figura 72. Lamelas de caulinita esfoliadas e intercaladas. Aumento de 400.000X.....	170
Figura 73. FT-IR de (a) 1%Kao-DMSO-PS (b) 3%Kao-DMSO-PS, (c) Caulinita-DMSO (Kao-DMSO), (d) Poliestireno (PS).....	171
Figura 74. Região ampliada dos espectros de FT-IR para: (a) 1%Kao-DMSO-PS (b) 3%Kao-DMSO-PS, (c) Caulinita-DMSO (Kao-DMSO), (d) Poliestireno (PS).....	172
Figura 75. Curvas de análise termogravimétrica do (a) poliestireno (PS) e dos nanocompósitos (b) Com 1% de caulinita-dimetilsulfóxido (1%Kao-DMSO-PS), (c) Com 3% de caulinita-dimetilsulfóxido (3%Kao-DMSO-PS).....	174
Figura 76. Curvas de DSC do poliestireno e nanocompósitos. (a) PS, (b) 1%Kao-DMSO-PS, (c) 3%Kao-DMSO-PS.....	176
Figura 77. MEV e EDS da amostra do nanocompósito com 3%Kao-DMSO precipitado.....	178
Figura 78. MEV e EDS da amostra do nanocompósito com 3% Kao-DMSO precipitado após a caracterização por DSC.....	179
Figura 79. Comportamento do (a) Amortecimento e (b) Armazenamento do poliestireno sem reforço 0% e com reforço de 1 e 3% de argila.....	180
Figura 80. Taxa de queima para o PS sem argila e para os nanocompósitos com 1 e 3% de argila.....	182

Figura 81. Formas dos corpos de prova obtidas após o ensaio de inflamabilidade..... 183

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1. Resultados de TGA para os nanocompósitos com matriz de PMMA.....	7
Tabela 2. Módulo elástico de nanocompósitos produzidos com MMt e caulinita.....	7
Tabela 3. Principais grupos de argilominerais utilizados em nanocompósitos poliméricos.....	22
Tabela 4. Intervalo (I), frequências (n) de temperatura e tempo de reações e espaçamento interlamelar (Δd) para intercalação e co-intercalação obtidos das Tabelas A.1 e A.2 (Apêndice A).....	39
Tabela 5. Diferenças sobre a obtenção de nanocompósitos <i>in situ</i> polímero-argila.....	46
Tabela 6. Diferenças sobre a produção de nanocompósitos pela técnica de fusão ou <i>melt blending</i>	53
Tabela 7. Quantidades de reagentes utilizadas nos experimentos.....	69
Tabela 8. Formulação empregada na polimerização convencional em emulsão do estireno.....	70
Tabela 9. Intervalos de tempos para a coleta de amostras para o cálculo da conversão.....	71
Tabela 10. Condições utilizadas para a confecção dos corpos de prova.....	82

Tabela 11. Medidas das dimensões dos corpos de prova.....	83
Tabela 12. Valores de HI para caulinitas de diferentes lugares.....	89
Tabela 13. Composição química da caulinita beneficiada.....	91
Tabela 14. Razão de aspecto de alguns reforços utilizado em polímeros.....	93
Tabela 15. Média de cinco medidas das distribuições diâmetros da argila estudada....	94
Tabela 16. Valores de razão de aspecto e diâmetros de argilas encontrados na literatura.....	96
Tabela 17. Medida dos diâmetros de partículas obtidas das imagens de HRSEM.....	98
Tabela 18. Medida dos diâmetros de partículas obtidas das imagens de HRTEM.....	100
Tabela 19. Diferentes valores de razão de aspectos (R.A.).....	101
Tabela 20. Diâmetro de partícula de alguns caulins.....	104
Tabela 21. Medidas de diâmetros das lamelas da caulinita.....	107
Tabela 22. Valores do espaçamento interlamelar ($d_{(001)}$), variação entre os espaços interlamelar (Δd) das caulinita pura e intercalada.....	118
Tabela 23. Temperatura, tempo de reação e razão de intercalação da caulinita e nanocompósitos.....	121
Tabela 24. Resumo dos espectros de FTIR da caulinita modificada e não caulinita....	126

Tabela 25. Diâmetros de partículas dos nanocompósitos com 1 e 3% de argila e do PS puro.....	139
Tabela 26. Tempo de reação, conversão, pH e potencial zeta para o látex PS e nanocompósitos.....	141
Tabela 27. Dados eletrocinéticos com tempo de reação.....	146
Tabela 28. Resíduos obtidos após as reações de polimerização dos nanocompósitos..	150
Tabela 29. Perda de massa e resíduos nos respectivos intervalos de temperatura.....	175
Tabela 30. Temperaturas de decomposição para o PS, 1%Kao-DMSO-PS e 3%Kao-DMSO-PS.....	176
Tabela 31. Temperatura de transição vítrea (T_g) do PS, 1%Kao-DMSO-PS e 3%Kao-DMSO-PS.....	177
Tabela 32. Módulo de armazenamento (E') obtido em diferentes temperaturas durante o ensaio e as temperaturas de transições vítreas obtidas dos gráficos de amortecimento $\tan(\delta)$	181
Quadro 1. Trabalhos utilizando a caulinita em nanocompósitos poliméricos.....	8
Quadro 2. Argila com seus respectivos argilominerais característicos.....	12
Quadro 3. Aplicações e propriedades desejadas para nanocompósitos reforçados por argilas.....	21
Quadro 4. Vantagens e desvantagens da polimerização em emulsão.....	30

Quadro 5. Alguns exemplos de surfactantes utilizados em emulsão..... 30

Quadro 6. Alguns principais monômeros utilizados nas polimerizações em emulsão
comerciais..... 31

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Ácido acrílico
AA _{Na}	Acrilato de sódio
AcK	Acetato de potássio
AHA	Ácido 6-aminohexanóico
APTES	3-aminopropiltietoxisilano
APS	Persulfato de amônio
BPO	Iniciador peróxido de benzoíla
CTC	Capacidade de troca de cátions
CCD	Charge coupled device
CMC	Concentração micelar crítica
DRX	Difração de raios-X
DLS	Dynamic Laser Scattering
DMSO	Dimetilsulfóxido
<i>d</i> -DMSO	Dimetilsulfóxidodeuterado
DMSO- <i>d</i> 6	Dimetilsulfóxidodeuterado
DMSO-Kao	Dimetilsulfóxido e caulinita
DMSO-AcK-Kao	Caulinita intercalada dimetilsulfóxido e acetato de potássio
DMSO-MeOH-Kac-Kao	Metanol-dimetilsulfóxido-acetato de potássio-caulinita
DMSO-EG	Dimetilsulfóxido e etilenoglicol
DMSO-EGMM	Dimetilsulfóxido e etilenoglicol monometil éter
DMSO-DEGMB	Dimetilsulfóxido e dietileneglicol monobutil éter
DMSO-1,2-PD	Dimetilsulfóxido-1,2-propanodiol
DMSO-1,3-PD	Dimetilsulfóxido-1,3-propanodiol
DMSO-OH	Dimetilsulfóxido-metanol
DMSO-BZ	Dimetilsulfóxido-benzamida
DMSO-D-sorbitol	Dimetilsulfóxido dimetil sorbitol
DMSO-1,3BD	Dimetilsulfóxido-1,3 butanodiol
DEGME	Dietileneglicolmetileter

DEG2EHE	Dietileneglicol 2-etilexileter
DMSO-pa	Dimetilsulfóxidopyridine-2-carboxylic acid
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EPDM	Etileno propileno dieno
F-DRX	Fluorescência de raios X
FEM	Faculdade de engenharia mecânica
FEQ	Faculdade de engenharia química
FT-IR	Espectroscopia de absorção no infravermelho
HDL	Hidróxido duplo lamelar
HRTEM	Transmission electron microscopy of high resolution
HRSEM	Scanning electron microscopy of high resolution
Kao	Caulinita
KCl	Cloreto de potássio
Kao-DMSO	Caulinita intercalada com dimetilsulfóxido
Kao-DMSO-DMF	
Kao-DMSO-AcK	Caulinita intercalada com dimetilsulfóxido e acetato de potássio
Kao-DMSO-PS	Nanocompósitos com reforçado com caulinita intercalada com DMSO
Kao-DMSO- AcK-PS	Nanocompósitos com reforçado com caulinita intercalada com DMSO e acetato de potássio
Kao-PEG100	Caulinita-Polietilenoglicol 1000
KPS	Persulfato de potássio
Kao-U	Caulinita pré-intercalada com uréia
LDPE	Polietileno linear de baixa densidade
LDV	Laser Doppler Velocimetry
LOI	Índice de limite de oxigênio ou <i>Limiting oxygen index</i>
MMA	Metacrilato de metila
MeOH	Metanol
MeOH-NMF-pNA	Metanol-N-metilformamida-pNitroanilina
MI	Molécula intercalante
MMt	Montmorilonita

MO	Microscopia óptica
MPDET	N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]diethylenetriamine
nano-HAO	Nanocaulin
NMF-1,2 PD	N-metilformamida-1,2 propanodiol
NMF-1,3-PD	N- metilformamida-1,3 propanodiol
NaOH	Hidróxido de sódio
NMF	N-metilformamida
NMP	1-metil-2-pirrolidina
PAAm-Kao	Poli(acrilamida)-caulinita
Poli(AA-AA _{Na})	Copolímero Poli(acrilamida)- Poli(acrilamida)-Sódica
PAN	Poliacrilonitrila
PVA-Kao	Poli(vinil álcool)-caulinita
PCL	Poli(ε-caprolactona)
PEAA	Poli(etileno-coacrílico ácido)
PEAV	Poli(etileno-co-acetato de vinila)
PEBD-MMT	Polietileno de baixa densidade e montmorilonita
PEBD-Kao	Polietileno de baixa densidade e caulinita
PEG-1000	Polietilenoglicol 1000
PEG-3400	Polietilenoglicol 3400
PEO	Polietileno óxido
PEO-Kao-DMSO	Polietileno óxido-caulinita-dimetilsulfóxido
PEMA	Polietileno anidrido maleico enxertados
PEVOH	Polietileno vinil álcool
PHB	Polihidroxibutirato
PHBV	Polihidroxibutirato-co-valerato
PHBV-5%caulinita	Polihidroxibutirato com 5% de caulinita
PHB-Kao-DMSO	Polihidroxibutirato-caulinita-dimetilsulfóxido
PMMA-Kao	Polimetacrilato de metila e caulinita
PMMA-MMt	Poli(metacrilato de metila)-montmorilonita
PMMA-HDL	Poli(metacrilato de metila)-hidróxido duplo lamelar
PP-hyd	Fenilfosfonato

PS	Poliestireno
PS-Kao	Poliestireno e caulinta
PSMA-Kao	Poliestireno maleico e caulinita
PSMA	Poliestireno maleico
PVA-Kao	Poli(vinil álcool)-caulinita
SPS	Persulfato desódio
R.A.	Razão de aspecto
TDA	Análise térmica diferencial
TRH	Liberação total de calor ou <i>Total heat release</i>
THF	Tetrahidrofurano
WAXS	Wide angle x-ray solution scattering
TPGBE	Tri(propileno glicol) butil éter

LISTA DE SÍMBOLOS

%IR	Índice de reação
$I_{(001)}$	Intensidade do pico de raios X referente ao espaçamento basal (001)
T_R	Temperatura de reação
t_R	Tempo de reação
Δd	Espaçamento interlamelar
$T_{R \text{ Média}}$	Temperatura de reação média
$t_{R \text{ Médio}}$	Tempo de reação médio
$\Delta d_{\text{ Média}}$	Espaçamento interlamelar médio
ζ	Aproximação de Smoluchowski
η	Viscosidade
ε	Constante dielétrica
u	Mobilidade eletroforética
$f(ka)$	Função de Henry
Ka	Comprimento de Debye
%R	Rendimento da argila
C	Caulinita
Qz	Quartzo
$D(v; 0,5)$	Diâmetro médio de massa no qual 50% da amostra são menores e 50% maior do que este valor
$D(v; 0,1)$	Diâmetro médio de massa no qual 10% da amostra estão abaixo deste
$D(v, 0,9)$	Diâmetro médio de massa no qual 90% da amostra estão abaixo deste
$D[4, 3]$	Diâmetro médio volumétrico
RA	Razão de aspecto
ζ	Potencial zeta
Z_p	Potencial zeta
pH	Potencial hidrogeniônico
σ	Condutividade elétrica
N_p	Número de partículas

V_p	Volume da partícula
d_p	Diâmetro de partícula
T_{onset}	Temperatura do início da degradação
$T_{50\%}$	Temperatura com 50% de decomposição
$T_{20\%}$	Temperatura com 20% de decomposição
T_g	Temperatura de transição vítrea
mEq	Miliequivalente

SUMÁRIO

Página

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 OBJETIVOS.....	9
1.2 ORGANIZAÇÃO DA TESE.....	10

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CONCEITOS BÁSICOS.....	11
2.1.1 Argila.....	11
2.1.2 Argilominerais.....	11
2.1.3 O caulim.....	13
<i>2.1.3.1 O Caulim do Estado do Amazonas.....</i>	<i>14</i>
2.1.4 A caulinita.....	16
<i>2.1.4.1 Morfologia da caulinita.....</i>	<i>17</i>
2.1.5 Nanocompósitos poliméricos.....	18
<i>2.1.5.1 Utilização de argilas como reforço em nanocompósitos poliméricos.....</i>	<i>19</i>
<i>2.1.5.2 Modificação da caulinita para utilização em nanocompósitos.....</i>	<i>22</i>
<i>2.1.5.3 Morfologia da argila em nanocompósitos poliméricos.....</i>	<i>23</i>
2.1.6 Técnicas de produção de nanocompósitos poliméricos.....	25
2.1.7 Produção de nanocompósito por meio da polimerização <i>in situ</i> em emulsão...	29
2.2 O ESTADO DA ARTE.....	34
2.2.1 Propriedades de intercalação da caulinita.....	34
<i>2.2.1.1 Método mecanoquímico.....</i>	<i>35</i>
<i>2.2.1.2 Método do deslocamento.....</i>	<i>36</i>

2.2.2 Síntese de nanocompósitos por meio da polimerização in situ.....	41
2.2.3 Produção de nanocompósitos polimérico por meio da técnica de intercalação por fusão.....	48
2.3.4 Conclusão.....	55

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REAGENTES.....	57
3.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS.....	59
3.3 MÉTODOS.....	62
3.3.1 Coleta da argila na natureza.....	62
3.3.2 Beneficiamento da argila.....	63
3.3.3 Procedimento de intercalação.....	65
3.3.3.1 Intercalação da caulinita com dimetilsulfóxido (DMSO).....	64
3.3.3.2 Intercalação da caulinita/dimetilsulfóxido (DMSO) com acetato de potássio..	64
3.3.4 Procedimento de lavagem do estireno.....	66
3.3.5 Procedimento para a reação de polimerização do estireno em presença de caulinita.....	67
3.3.6 Procedimento para o cálculo da conversão.....	70
3.4 CARACTERIZAÇÕES DOS NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS E ARGILA.....	72
3.4.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	72
3.4.2 Ultramicrotomia.....	72
3.4.3 Microscopia Eletrônica Varredura (MEV).....	74
3.4.4 Medida de diâmetro de partícula e potencial zeta.....	75
3.4.5 Fluorescência de raios-x (F-DRX).....	77

3.4.6 Difração de raios X (DRX).....	77
3.4.7 Análise termogravimétrica (TGA).....	78
3.4.8 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	79
3.4.9 Espectroscopia de absorção no infravermelho (FT-IR).....	80
3.4.10 Microscopia óptica.....	81
3.4.11 Análise térmica dinâmico-mecânica.....	81
3.4.12 Inflamabilidade.....	82

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ESTUDO DA CAULINITA UTILIZADA COMO NANOPARTÍCULA PARA OS NANOCOMPÓSITOS PRODUZIDOS EM EMULSÃO.....	84
4.1.1 Rendimento da Caulinita.....	84
4.1.2 Estudo da Argila bruta e beneficiada por Difração De Raios-X- DRX.....	86
4.1.3 Calorimetria Diferencial de Varredura - DSC.....	90
4.1.4 Análise Química por Fluorescência de Raio X- FDRX.....	91
4.1.5 Metodologia para determinação da razão de aspecto da argila.....	93
4.1.5.1 Comparação das razões de aspectos obtidas pelos métodos 1 e 2.....	101
4.1.6 Estudo da morfologia da argila utilizada como reforço.....	105
4.1.7 Conclusão.....	113
4.2 ESTUDO DA INTERCALAÇÃO MOLECULAR.....	117
4.2.1 Comparação do espaçamento interlamelar da caulinita, caulinita-DMSO e caulinita-AcK por DRX.....	117
4.2.2 Estudo da morfologia por MEV de alta resolução de caulinita intercalada..	121
4.2.3 Comparação por espectroscopia de absorção no infravermelho FT-IR da caulinita, caulinita-DMSO e caulinita-AcK.....	123
4.2.4 Comparação por análise termogravimétrica TGA da caulinita, caulinita-DMSO e caulinita-AcK.....	127
4.2.5 Conclusão.....	129

4.3 PROPRIEDADES DO LÁTEX HÍBRIDO POLIESTIRENO/CAULINITA..	129
4.3.1 Uma breve revisão.....	130
4.3.2 Influência da argila no diâmetro de partícula.....	134
4.3.3 Influência da interação mecânica partícula-argila na estabilidade do látex.	139
4.3.4 Influência da argila no potencial zeta, mobilidade eletroforética.....	144
4.3.5 Estudo da cinética da polimerização para a produção de nanocompósitos...	147
4.3.6 Estudo dos resíduos obtidos das reações.....	150
4.3.6.1 Caracterização dos aglomerados por DRX e MEV.....	150
4.3.6.2 Influência dos aglomerados na cinética da polimerização.....	155
4.3.7 Conclusão.....	156
 4.4 ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE NANOCOMPÓSITOS PRODUZIDOS EM EMULSÃO.....	158
4.4.1 Estudo dos nanocompósitos por difração de raios X (DRX).....	158
4.4.1.1 Mecanismo de intercalação e esfoliação da caulinita durante a polimerização em emulsão.....	161
4.4.2 Estudo da morfologia de nanocompósitos por MEV.....	163
4.4.3 Estudo da morfologia de nanocompósitos por HRTEM.....	164
4.4.4 Estudo por FT-IR dos nanocompósitos produzidos.....	171
4.4.5 Estudo das propriedades térmicas de nanocompósitos via polimerização produzida in situ.....	173
4.4.5.1 Análise termogravimétrica (TGA).....	173
4.4.5.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	176
4.4.5.3 Estudo por MEV da morfologia da amostra de nanocompósitos após análise de DSC.....	177
4.4.6 Análise térmica dinâmico-mecânica.....	183
4.4.7 Ensaio de inflamabilidade horizontal.....	181
4.4.6 Conclusão.....	184

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES GERAIS

5.3 CONCLUSÕES.....	186
5.2 TRABALHOS FUTUROS.....	188

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APÊNDIC E.....	235
APÊNDICE A - Tabelas com variáveis de intercalação e co-intercalação.....	236
APÊNDICE B - Perfil de temperatura durante a polimerização dos nanocompósitos..	248
APÊNDICE C - Metodologia para a preparação de amostra pela técnica de embutimento para corte de filmes ultrafinos por ultramicrotomia.....	251
APÊNDICE D - Metodologia para preparação de amostras para MEV.....	262
APÊNDICE E - Preparação da amostra para a variação do potencial zeta (Zp) com o pH da solução.....	264
ANEXO.....	266

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Segundo Joachim e Plévert (2009) ao longo dos anos a definição de nanotecnologia tornou-se cada vez mais ampla e transformou-se em “nanotecnologias”, que não dizem mais respeito apenas à manipulação da matéria átomo a átomo, mas fazem referência a todas as técnicas que permitem manipular e controlar materiais com dimensões físicas da ordem de nanômetros ou um bilionésimo de metros (1nm ou 10^{-9} m). E desta forma se contemplam bilhões de átomos, e não mais alguns poucos. Para Medeiros *et al.* (2006) a nanotecnologia engloba a pesquisa com estruturas que tenham pelo menos uma dimensão menor que 100nm.

Medeiros *et al.* (2006) afirmaram que a síntese e a manipulação de materiais em escala nanométrica representam o início de uma nova e revolucionária era em diversas áreas técnicas, como por exemplo, biomédica, eletrônica, energia e materiais. Desta forma, para Toma (2004), a nanotecnologia gera grandes perspectivas quanto a novos medicamentos, cura de doenças, novos dispositivos eletrônicos, solução de problemas energéticos e novos materiais. Para Medeiros *et al.* (2006) a nanotecnologia aplicada a ciências dos materiais é bastante ampla já, que se baseia em diversos tipos de materiais como: polímeros, cerâmicos, metais, semicondutores, compósitos e biomateriais. Paul e Robeson (2008) afirmaram que para materiais poliméricos, a nanotecnologia aplica-se em biomateriais, fármacos, síntese de polímeros, catalisadores de células de combustível poliméricos, filmes poliméricos automontados camada-por-camada ou *layer-by-layer*, produção de nanofibras poliméricas por eletrospinning, impressão litográfica, blendas poliméricas e nanocompósitos.

Segundo Camargo *et al.* (2009) nanocompósitos poliméricos possuem propriedades superiores aos compósitos tradicionais, pois possuem o reforço em escala nanométrica o que ocasiona uma melhor interação com a matriz polimérica. Para Sun *et al.* (2010) algumas propriedades melhoradas em nanocompósitos são condutividade elétrica e térmica, anti-chamas, barreira a gases, magnéticas, anticorrosivas, mecânicas, ópticas. Alguns reforços utilizados em nanocompósitos poliméricos em escala nanométrica são nanotubos, nanofibras, nanoesferas, argilas lamelares naturais, reforços lamelares sintéticos.

O site especializado em pesquisa de mercado Bcc Resarch (2010) mostra que em 2008 o consumo global de nanocompósitos foi estimado em 67.685 toneladas, com um valor equivalente de 467 milhões de dólares. Em 2009 estes números recuaram para 64.567 toneladas e um valor de

460 milhões de dólares americanos. Em 2014, o mercado deve superar 214.081 toneladas e 1,38 bilhões dólares, uma taxa composta de crescimento anual de 27,1%. Em 2008 o consumo global de argila utilizada em nanocompósitos foi de 46.044 toneladas, com um valor de 232,5 milhões dólares. Em 2009 o consumo caiu para 44.931 toneladas equivalente a 226,9 milhões de dólares. Em 2014 estes valores devem aumentar para 181.094 toneladas o equivalente a 692,3 milhões de dólares, com uma taxa de crescimento anual de 32,2%. A Figura 1 ilustra a participação no mercado mundial de nanopartículas e observa-se que até 2020 as argilas utilizadas como reforço terão uma participação mais efetiva neste mercado. Pela Figura 1 observa-se que entre 2000 e 2020 a argila ganhará 60% do mercado do negro de fumo.

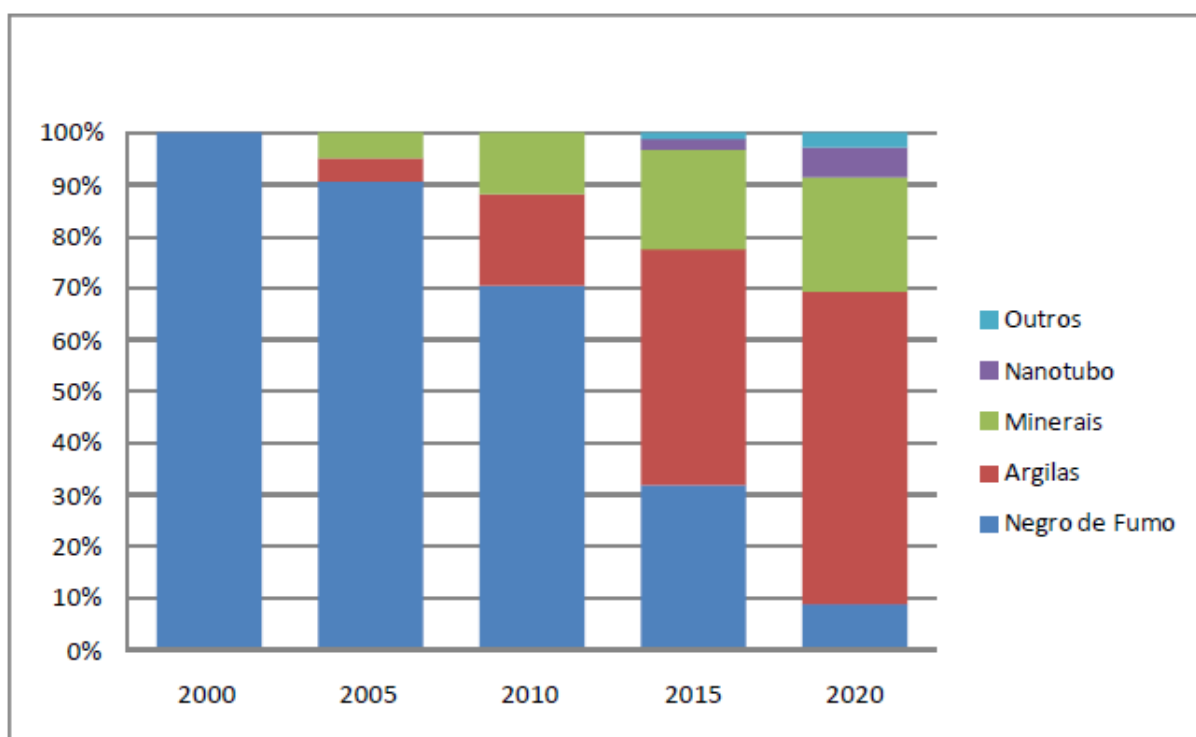


Figura 1. Participação de mercado de nanopartícula. Fonte: Orbys apud Freedonia (2009).

Materiais nanocompósitos poliméricos reforçado por argilas lamelares naturais quimicamente modificadas vêm despertando tanto o interesse científico como o industrial. Para Villanueva *et al.* (2009) as propriedades obtidas são melhores em relação a outros materiais como: polímeros virgens, micro-compósitos e compósitos poliméricos tradicionais. Para Pomogailo (2006) devido às propriedades melhoradas, esses materiais despertaram o interesse da indústria automotiva, aeroespacial de alimentos de cosméticos e outras. A Figura 2 ilustra a taxa

de crescimento anual nos EUA projetadas para o mercado de nanocompósitos poliméricos (NCP) entre os anos de 2005 e 2020 em diversos setores, sendo que a maior taxa foi para o setor automobilístico.

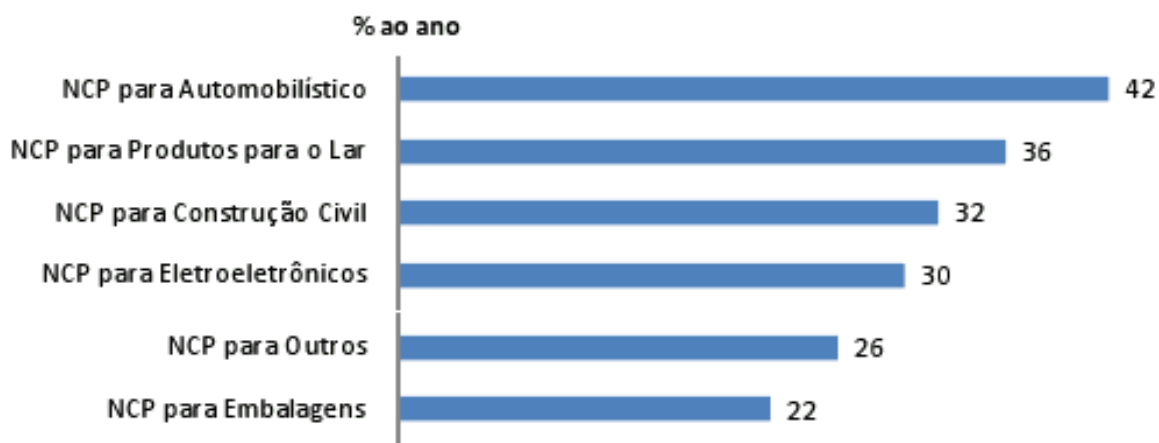


Figura 2. Taxas de crescimento anual projetadas para o mercado de nanocompósitos. Fonte: Adaptado de Orbys apud Freedonia (2009).

Segundo Alexandre e Dubois (2000) os principais grupos de argilas naturais lamelares utilizadas como reforços em polímeros são montmorilonita, hectorita, saponita, micas, vermiculita, caulinita, haloisita e paligossquita. Segundo Gardolinski e Carrera (2000) dentre as argilas naturais lamelares utilizadas em nanocompósitos, a caulinita ganha um destaque por ser uma das mais abundantes na terra, uma alta cristalinidade e capacidade de intercalação por moléculas orgânicas.

Na década de 90 um grupo de pesquisa da Toyota sintetizou o primeiro nanocompósito polimérico reforçado por argila pela técnica de polimerização *in situ*. As excelentes propriedades alcançadas por este novo material despertou a curiosidade da comunidade científica e desde então, por meio de outros métodos, também produziram nanocompósitos. Segundo Shchipunov, Karpenko (2004), Sahu e Pugazhenth (2011), Botan *et al.* (2011), Nogueira *et al.* (2010), Nyambo *et al.* (2008) os principais métodos de produção de nanocompósitos abordados na literatura são: sol-gel, polímeros em solução, polimerização *in situ* e intercalação sob fusão. A Figura 3 ilustra um gráfico do número de artigos, sobre nanocompósitos poliméricos reforçados por argila, por ano, entre os anos 1990 e o primeiro semestre de 2011. Os artigos pesquisados são referentes à nanocompósitos obtidos pelos principais métodos de produção. Para obtenção deste

gráfico utilizou-se como fonte o componente de textos completos SciVerse ScienceDirect doSciVerse da Elsevier. Para esta pesquisa utilizou-se as palavras-chave: nanocomposites, polymer, clay. Pode ser observado uma tendência crescente ao decorrer dos anos, o que demonstra a importância da pesquisa em nanocompósitos poliméricos.

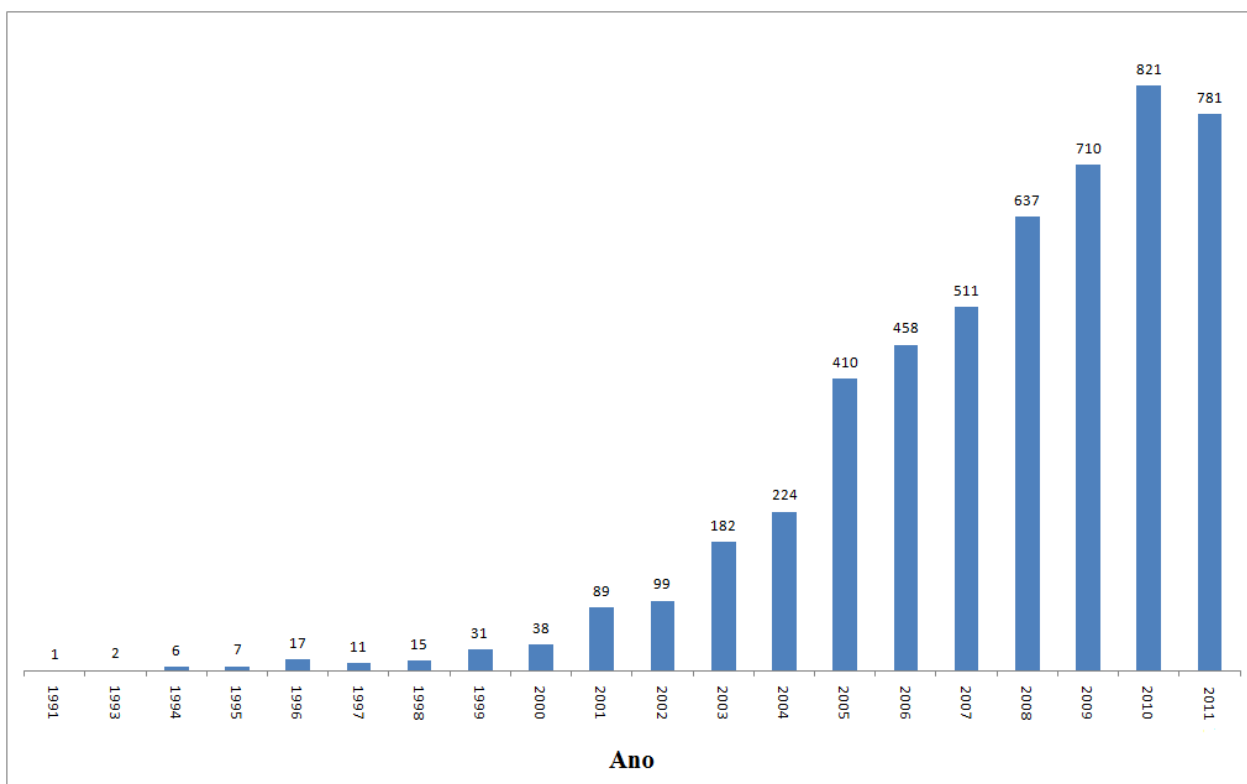


Figura 3. Número de artigos sobre nanocompósitos poliméricos utilizando argilas como nanopartícula de 1991 ao primeiro semestre de 2011.

Devido às excelentes propriedades obtidas pelos nanocompósitos poliméricos, várias empresas, centros de pesquisas e universidades em todo o mundo vêm investindo em pesquisas sobre esses materiais. Borschiver *et al.* (2005) pesquisaram sobre nanocompósitos poliméricos no banco de patentes USPTO (United States Patent and Trademark Office) entre os anos 1976 e 2004. Eles observaram que 38,57% das patentes foram desenvolvidas em universidades e centros de pesquisas e 58,87% em empresas.

Devido à criação de processos de obtenção de novos nanocompósitos com propriedades melhores às já existentes, há um número crescente de patentes por ano. A Figura 4 ilustra o número de patentes por ano, obtidas das principais bases de patentes no mundo, que são a

japonesa World Intellectual Property Organization (WIPO), as européias European Patent Office e UK Patent Office e a americana US Patent Office. O gráfico ilustrado pela Figura 4 foi obtida utilizando as palavras chaves combinadas com os operadores booleanos da seguinte forma: nanocomposites AND polymer AND Clay. Ressaltando ainda que utilizou-se como fonte a base de patentes da SciVerse Scopus da Elsevier entre os anos de 2001 e 2010.

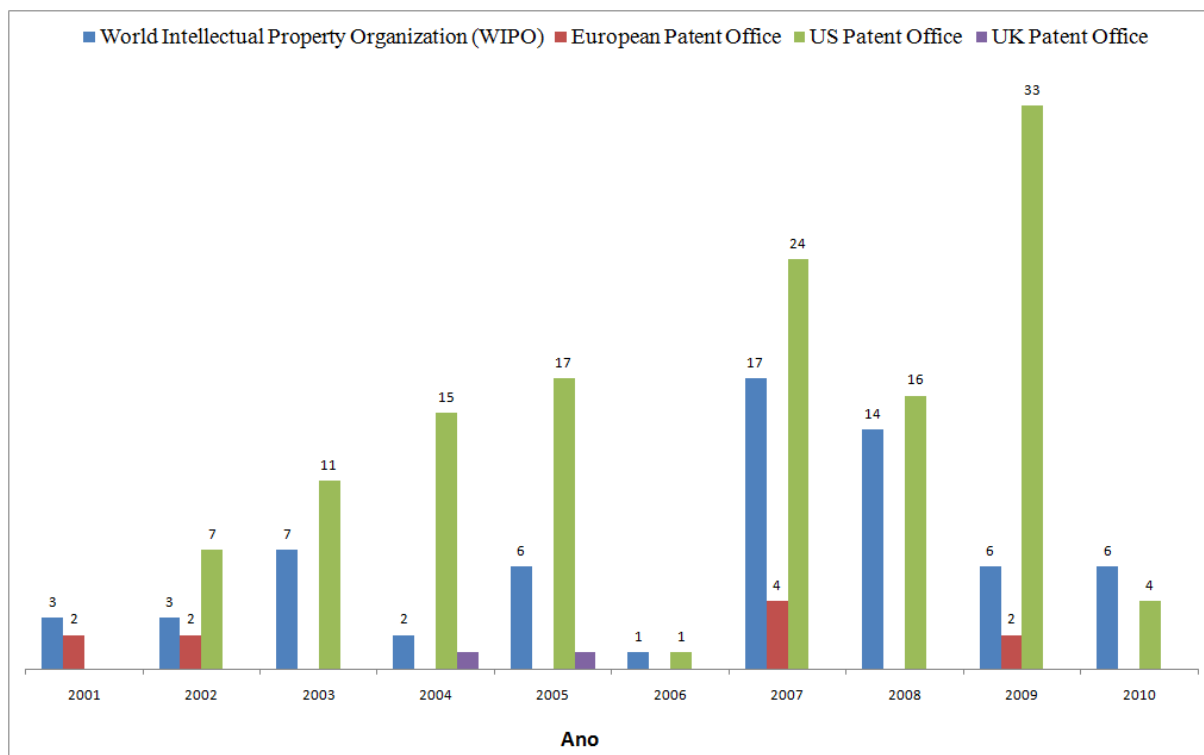


Figura 4. Número de patentes por ano em nanocompósitos poliméricos utilizando argila como nanopartícula.

Segundo Man-Chao *et al.* (2009), Murray (2000) apud Pickering e Murray (1994) as ocorrências de caulins são comuns, mas depósitos comercialmente explorados são poucos, os depósitos mais conhecido e muito utilizados estão na área de Cornwall, no sudoeste da Inglaterra, na Geórgia e no Sul Carolina, nos Estados Unidos, e na região do baixo Amazonas no Brasil. No Estado do Amazonas são encontrados depósitos de caulim nas BR's 307, 174 e 010 visto com mais detalhes no Capítulo 2.

A utilização de argila natural como nanopartícula em nanocompósitos já vem sendo empregado em polímeros desde a década de 90, como visto anteriormente. A argila mais utilizada

em nanocompósitos é a montmorilonita, porém também existem diversos trabalhos os quais utilizam também a caulinita. A Figura 5 ilustra o número de artigos publicados na SciVerse ScienceDirect doSciVerse da Elsevierentre os anos de 2005 e 2010 sobre nanocompósitos poliméricos que utilizam como reforço as argilas montmorilonita, caulinita, mica e vermiculita. Observa-se pela figura que apesar de as argilas montmorilonita (MMt) e mica serem as mais utilizadas em nanocompósitos, utilização da caulinita apresenta uma tendência crescente ao passar dos anos.

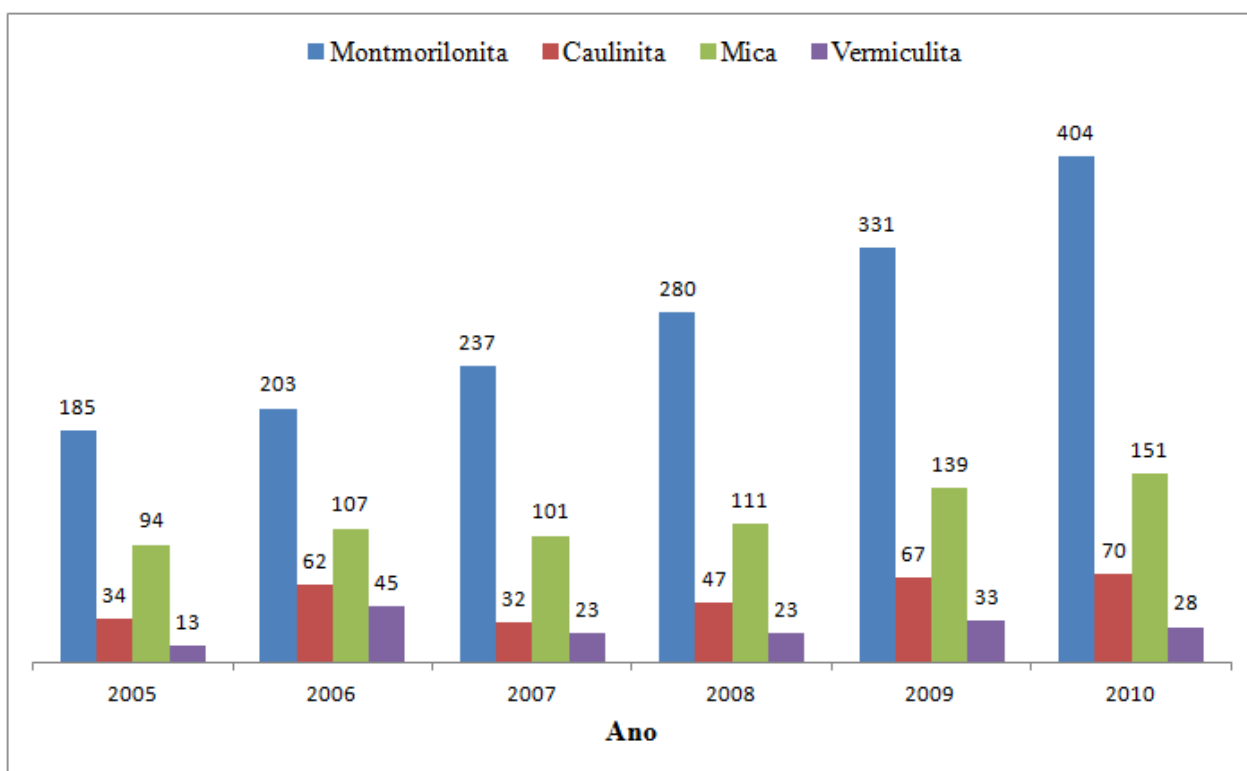


Figura 5. Número de artigos sobre nanocompósito utilizando as argilas naturais montmorilonira, caulinita, mica e vermiculita entre os anos de 2005 e 2010.

Uma maneira de comparar a eficiência das argilas naturais utilizadas em nanocompósitos é observando as propriedades algumas destas propriedades são observadas pelas Tabelas 1 e 2. A Tabela 1 ilustra as análises termogravimétricas dos nanocompósitos de polimetacrilato de metila (PMMA) produzidos mistura fundida utilizando a caulinita, montmorilonita (MMt) e o hidróxido duplo lamelar (HDL) como nanopartícula. As temperaturas para 10 e 50% de perda de massa e a quantidade de resíduo gerado para os nanocompósitos que utilizou a montmorilonita e o HDL são

próximas quando comparadas com os nanocompósitos que utilizam a caulinita como nanopáticula.

Tabela 1. Resultados de TGA para os nanocompósitos com matriz de PMMA.

Material	T_{0,1} (°C)	T_{0,5} (°C)	Resíduo
PMMA	276	368	0,6
PMMA+5%caulinita	261	378	5
PMMA+5%MMt	303	397	4
PMMA+5%HDL	291	389	5

Em que T_{0,1}: temperatura a 10% de perda de massa; T_{0,5}: temperatura a 50% de perda de massa.

Fonte: Wang, Linjiang *et al.* (2010).

A Tabela 2 mostra os valores dos módulos elásticos para alguns polímeros puros e reforçados com as argilas caulinita e MMt. Observa-se que os valores dos módulos de elasticidades são próximos para os polímeros reforçados com caulinita e MMt.

Tabela 2. Módulo elástico de nanocompósitos produzidos com MMt e caulinita.

Material	E (MPa)
LDPE	109,37 (±4,10)
LDPE/7%wtcaulinita	170,27 (±10,84)
LDPE/7%wtMMt	114,31 (±6,01)
PEMA	175 (±27)
PEMA/5%wtcaulinita	300 (±31)
PEMA/5%wtMMt	257 (±41)

Fonte: Villanueva *et al.* (2009), Villanueva *et al.* (2010).

Pelas Tabelas 1 e 2 observa-se que os valores de temperaturas próximas obtidas por TGA como também os dos módulos de elasticidades para os nanocompósitos produzidos, mostraram que a utilização da caulinita como reforço em substituição a MMt pode ser uma alternativa possível na produção de nanocompósitos poliméricos.

O uso do caulim do Estado do Amazonas como reforço em nanocompósitos poliméricos produzidos *in situ*, obtidos neste trabalho, ainda não é encontrado na literatura. O Quadro 1 mostra os dois trabalhos mais recentes encontrados na literatura sobre a produção de nanocompósitos poliméricos produzidos em emulsão utilizando caulinita como nanopartícula. Pelo quadro observa-se a matriz polimérica, a molécula de tratamento utilizada, a origem da argila e as caracterizações realizadas. Assim, neste trabalho além de realizar as caracterizações já utilizadas nos dois trabalhos anteriores, visto no Quadro 1, também foram realizadas microscopia eletrônica de varredura e de transmissão de alta resolução (HRTEM) utilizando duas técnicas que são a de argila em solução e a de embutimento. Essas duas técnicas permitiram a observação de imagens de alta qualidade da morfologia da argila em seu estado natural e quando dispersa na matriz polimérica. Também foram feitas análises para medir as propriedades do látex obtido da polimerização, análise térmica dinâmico-mecânica (DTMA) e teste anti-chama.

Desta forma, a realização deste trabalho poderá contribuir para melhorar a compreensão dos nanocompósitos produzidos *in situ* em emulsão utilizando a caulinita como nanopartícula, bem como incentivar a realização de novas pesquisas na região envolvendo esta mesma argila.

Quadro 1. Trabalhos utilizando a caulinita em nanocompósitos poliméricos.

Referências	Essawy <i>et al.</i> (2009)	Sun <i>et al.</i> (2010)	Contribuição deste trabalho de tese
Técnica	Emulsão	Emulsão	Emulsão
Matriz polimérica	PMMA	PAN	PS
Intercalação	Uréia	DMSO	DMSO
Origem do Caulim	Egito	China	Amazonas, Brasil
Caracterizações	-DRX, TGA, DSC, MET	-DRX, TGA, DSC, MET	-DRX, TGA, DSC -MEV (Técnica: Argila em solução)

			-HRTEM (Técnica: Embutimento) -Propriedades do látex híbrido obtido -Ensaio DTMA -Anti-chama
--	--	--	---

Portanto, nanocompósitos poliméricos são uma classe de materiais bastante promissora para pesquisas em diversas áreas, devido às suas excelentes propriedades alcançadas. Dentre várias nanopartículas utilizadas em nanocompósitos, a argila natural ganha um destaque por ser facilmente encontrada na natureza e ser de fácil beneficiamento. O desenvolvimento de novos processos e novos nanocompósitos ocasiona um aumento nos números de trabalhos científicos como também no número de patentes, podendo considerar os nanocompósitos poliméricos uma classe ainda em desenvolvimento.

1.2 OBJETIVOS

- Objetivo Geral

Produzir e caracterizar um material nanocompósito polimérico por meio da polimerização *in situ* em emulsão utilizando caulinita como nanopartícula.

- Objetivos Específicos

- Localizar a ocorrência da caulinita no Estado do Amazonas e pesquisar uma metodologia para coleta de argila na natureza para fins tecnológicos.
- Beneficiar argilas após a coleta na natureza e caracterizá-las após o beneficiamento por DRX, FTIR, HRTEM, MEV, DSC, TGA, F-DRX, DLS.
- Estudar o método de intercalação molecular da argila e estudar a metodologia para a polimerização em emulsão.
- Produzir nanocompósitos por meio da polimerização *in situ* em emulsão e caracterizá-los pelas técnicas de: DRX, FT-IR, TEM, MEV, DSC, TGA.

1.3 ORGANIZAÇÃO DA TESE

Esta Tese foi dividida em cinco capítulos:

CAPÍTULO 1: No primeiro capítulo desta tese foi feita uma introdução na qual apresenta as motivações e justificativas para a realização do trabalho. Também mostrado os objetivos geral e específicos.

CAPÍTULO 2: Neste capítulo foi feita uma revisão bibliográfica que se divide em duas partes que são: Conceitos Básicos e O Estado da Arte. No subtópico “Conceitos Básicos” são abordados os conceitos básicos sobre argila e argilominerais, sobre nanocompósitos poliméricos reforçados por argilas, as principais técnicas de produção de nanocompósitos com ênfase na técnica por emulsão que foi a utilizada neste trabalho. Para o subtópico “O Estado da Arte” foi feita uma revisão sobre os dois principais métodos de intercalação da caulinita, bem como a influência de seus parâmetros. Também foi feito uma revisão sobre as técnicas de produção de nanocompósitos poliméricos por meio da polimerização *in situ* e de fusão, utilizando a caulinita como o reforço.

CAPÍTULO 3: Neste capítulo são mostrados os principais reagentes, equipamentos para a intercalação da argila bem como a produção dos nanocompósitos poliméricos. Também são mostradas as técnicas de caracterização e os equipamentos utilizados para os nanocompósitos.

CAPÍTULO 4: Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados da caracterização da argila utilizada com reforço, a sua intercalação por moléculas orgânicas. Também é feito a discussão dos látices obtidos com e sem a adição de argila. Para os látices com argila, foi discutido o efeito da quantidade e do tratamento da argila na estabilidade do látex. E por fim são discutidas as caracterizações dos nanocompósitos por DRX, FT-IR, HRTEM, TGA e DSC, DLS.

CAPÍTULO 5: Neste capítulo é feita uma conclusão geral e são apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo foi feito um levantamento bibliográfico que se divide em duas partes que são Conceitos Básicos e O Estado da Arte. Na primeira parte (Conceitos Básicos) é feita uma revisão em que são mostrados os conceitos básicos sobre argilas e argilominerais, nanocompósitos poliméricos, e suas técnicas de produção. A segunda parte (O Estado da Arte) inicia-se com uma revisão sobre os dois métodos de intercalação da caulinita, que são o mecanoquímico e o do deslocamento. Esta parte também mostra o estado da arte sobre duas técnicas de produção de nanocompósitos, que são a polimerização *in situ* e a intercalação por fusão, ambas utilizando a caulinita como reforço. Dentre as técnicas de produção de nanocompósitos por polimerização *in situ* mostradas nesta parte da revisão foi observado poucos trabalhos sobre a técnica *in situ* em emulsão que foi a técnica utilizada neste trabalho.

2.1 CONCEITOS BÁSICOS

2.1.1 Argila

Haq e Iqbal (2007), Santos (1989), Annabi-Bergaya (2008) conceituaram argila como uma rocha de granulação fina composta, essencialmente, por partículas cristalinas extremamente pequenas (μm e nm) de minerais de argila conhecidos como argilominerais, sílica livre e impurezas. Outra característica da argila é que ela adquire plasticidade quando adicionado teores de água adequados e que se tornar ígida e seca, quando aquecida. Araújo *et al.* (2006) relata que as impurezas encontrados em argilas naturais são compostas de hematita, goetita e lepidocrocita, além de outras formas combinadas, como a magnetita e a ilmenita, bem como matéria orgânica.

2.1.2 Argilominerais

Coelho *et al.* (2007) mostraram em seus trabalhos que os argilominerais são silicatos de Al, Fe e Mg hidratados, com estruturas cristalinas em camadas. Essas camadas também podem ser denominadas de filossilicatos ou silicatos em camadas (*layer silicates*). Esses silicatos em camadas são constituídos por folhas contínuas composta de células unitárias na forma

detetraedros SiO_4 , ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri edivalentes. Os argilominerais são classificados, segundo Santos (1989), em dois grupos: 1:1 (dimórficos) e 2:1 (trimórficos), nos quais o primeiro número é referente à folha tetraédrica de silicato e o segundo é a folha octaédrica que entram na constituição da célula unitária da estrutura cristalina do argilomineral. A Figura 6 mostra as unidades de tetraedro de sílica e octaedro de hidróxido de alumínio compoendo a camada ou lamela do argilomineral.

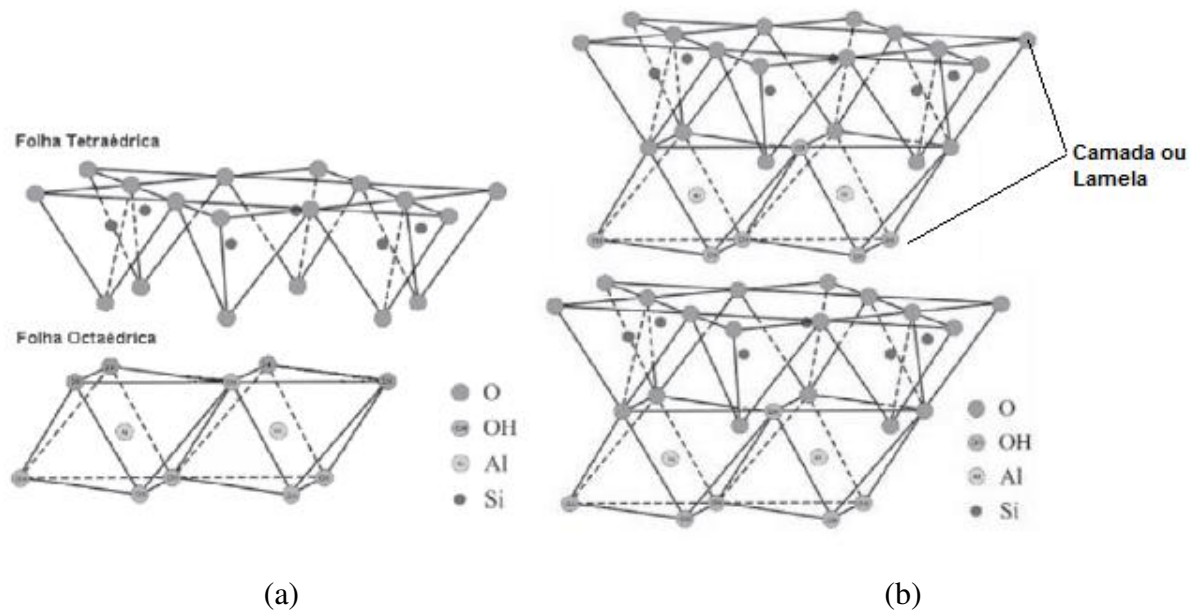


Figura 6. Unidades estruturais dos argilominerais: (a) Organização das folhas dos tetraedros de silício, (b) Organização da folhas de octaedros de hidróxido de alumínio. Adaptado de Coelho *et al.*(2007).

O Quadro 2 mostra algumas argilas encontradas na natureza e com seus respectivos argilominerais característicos.

Quadro 2. Argila com seus respectivos argilominerais característicos.

Argila	Argilomineral
Caulim	Caulinita
Esmectita	Montmorilonita
Ilita	Ilita
Clorita	Amesita

2.1.3 O caulim

Luz *et al.* (2005) afirmaram que caulins são silicatos de alumínio hidratado, cuja composição química se aproxima de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, contendo outros elementos como impureza. Segundo Coelho (2007) a caulinita é o argilomineral predominante dos caulins e é constituída de silicatos hidratados de alumínio, cuja célula unitária é expressa pela fórmula $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot (\text{OH})_8$. Os caulins são classificados em primários e secundários. Segundo Luz *et al.* (2005) caulins primários são resultantes da alteração de rochas *in situ*, devido principalmente à circulação de fluidos quentes provenientes do interior da crosta, da ação de emanções vulcânicas ácidas ou da hidratação de um silicato anidro de alumínio, seguida da remoção de álcalis. Este último processo geológico denomina-se de caulinização. Segundo Luz *et al.* (2005) apud Bristow (1987) os caulins primários podem ser classificados em intemperizados, hidrotermais e solfataras. Luz *et al.* (2005) e Molinare *et al.* (2009) definem os caulins secundários como formados pela deposição de sedimentos em ambientes lacustres, lagunares ou deltáicos. Molinare *et al.* apud Nogueira (2007) classificam os caulins secundários em três tipos, sedimentares, areias caulínicas e argilas plásticas, refratárias e silicosas. Segundo Murray (2000), Luz *et al.* (2005), Costa e Moraes (1998) os caulins dos Estados do Amazonas, Pará e Amapá são do tipo sedimentar e nos demais estados ocorre a predominância de caulins primários.

Segundo Murray (2000) o caulim pode ser utilizado em diversas aplicações devido às suas características como:

- É o único mineral industrial quimicamente inerte em um intervalo grande de pH;
- É branco ou quase branco;
- Tem capacidade de cobertura quando usado como pigmento e como reforçador para aplicações - Pode ser utilizada como carga;
- Tem dispersão fácil;
- Apresenta compatibilidade com praticamente todos os adesivos (proteína, caseína), devido à sua insolubilidade e inércia química;
- Apresenta baixa condutividade térmica e elétrica;
- Apresenta maciez e pouca abrasividade e
- Competitividade em preços com os materiais alternativos

Murray (2000) também afirmou que o caulim pode ser utilizado como matéria-prima nas indústrias de papel cerâmica branca, fibra de vidro, plástico, tintas, borracha, catalisadores para craqueamento de petróleo, concreto de alto desempenho, cimento branco, pesticidas, vidros, adesivos, cosméticos e na indústria farmacêutica.

2.1.3.1 O Caulim do Estado do Amazonas

Para Gardolinski (2005), Choo e Kim (2004), Aparício *et al.* (2004), Hartet *al.* (2003) e Udin (2008) os depósitos de caulim aparecem em todo o mundo como China, Itália, Japão, Austrália, México, USA, UK, Espanha, Portugal, Angola, Tailândia e Paquistão. Wilson *et al.* (2006) e Santos (1989) mostraram que no Brasil depósitos de caulim são encontrados nos Estados do Amazonas, Pará, Rio Grande do Norte, Paraíba, Bahia, São Paulo, Rio Grande do Sul. Costa e Moraes (1998) e Balan *et al.* (2007) constataram no Estado do Amazonas a existência do caulim próximo as rodovias BR-307, entre São Gabriel da Cachoeira e Cucuí, BR-174, entre Manaus e Presidente Figueiredo e na BR-010 entre Manaus e Itacoatiara. A Figura 7 ilustra o esquema do mapa do Estado do Amazonas com os locais de existência de jazidas de caulim.

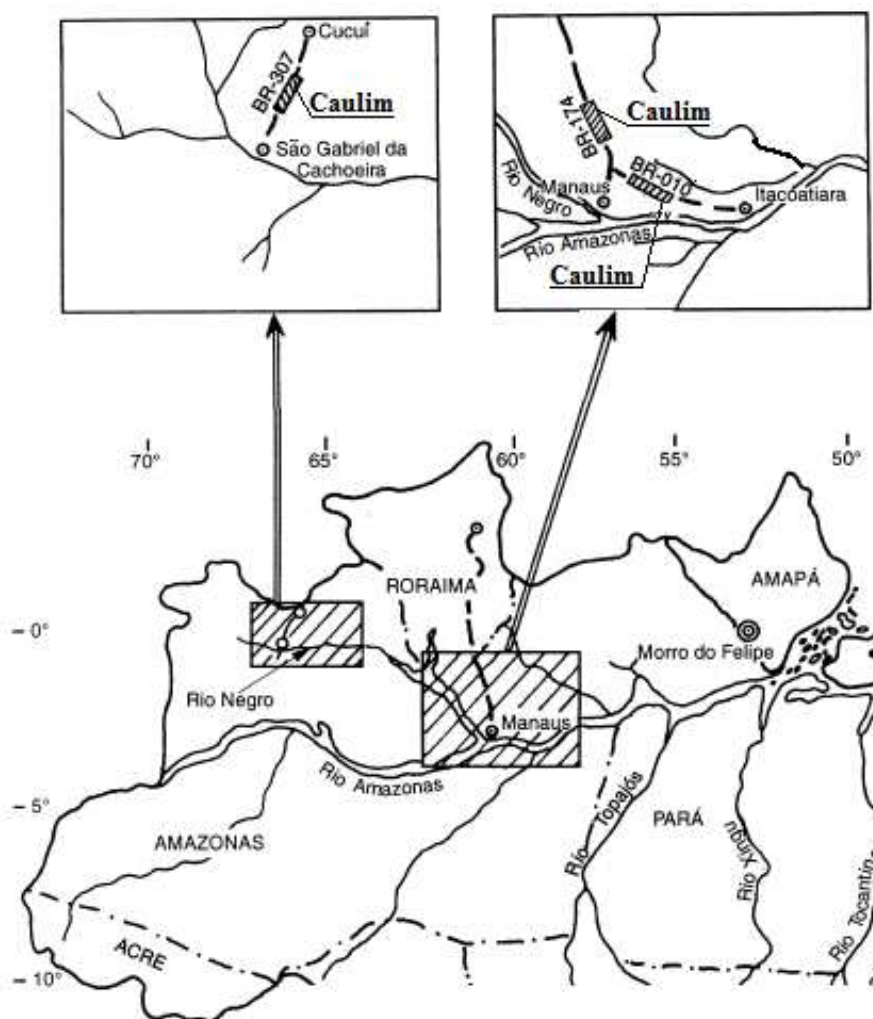


Figura 7. Locais de depósitos de caulim no Estado do Amazonas. Fonte: Adaptado de Costa e Moraes (1998).

Segundo Tinoco apud Superintendência da Zona Franca de Manaus (Suframa), o Estado do Amazonas possui jazidas com 100 milhões de toneladas de caulim do tipo prêmio (argila) e 2,5 bilhões de caulim branco, ou um terço das reservas brasileiras do mineral que pode ser empregado na indústria de papéis, cerâmica e como matéria-prima de semicondutores. Segundo Molinari *et al.* apud CPRM (2008) na década de 90, teve início a exploração de caulim na BR-174 pela Mineração Horboy Clays Ltda, cuja finalidade era o uso deste na indústria de papel. Os levantamentos realizados pela empresa identificaram 3.406.501.971 de toneladas, distribuídos em áreas com cerca de 30.000 hectares nos municípios de Manaus, Presidente Figueiredo e Rio Preto

da Eva. Parte dessa reserva, cerca de 100 milhões de toneladas, possui qualidade para ser utilizada pela indústria de papel de alta qualidade. Hoje esta mineradora está desativada.

2.1.4 A caulinita

Segundo Murray (2000) a caulinita é o argilomineral característico do caulim. Na Figura 8, que ilustra a estrutura cristalina da caulinita, observamos o empilhamento em camadas 1:1, no qual cada camada ou lamela consiste em uma folha contendo células unitárias em forma de tetraedros formados por átomos de SiO_4 e uma folha de octaedros formada por átomos de $\text{Al}_2(\text{OH})_6$. Santos (1989) afirmou que cada folha é ligada entre si por meio de um oxigênio em comum formando uma estrutura extremamente polar. Santos (1989) também afirmou que, praticamente, não existe substituição de cátions dentro da estrutura cristalina que é eletricamente neutra. Coelho *et al.* (2007) afirmaram que a superfície interna dos cristais de caulinita é constituída por ânions, de um lado por (OH^-) e de outro por (O^{2-}) . A Figura 8 ilustra esses ânions nas superfícies internas e externas da caulinita. Coelho *et al.* (2007) também afirmaram que isso lhe confere um caráter hidrofílico ou lipofóbico. Observa-se, pela Figura 8, que o espaçamento entre as lamelas de silicato é de $7,2\text{\AA}$ ou $0,72\text{nm}$ (espaçamento basal).

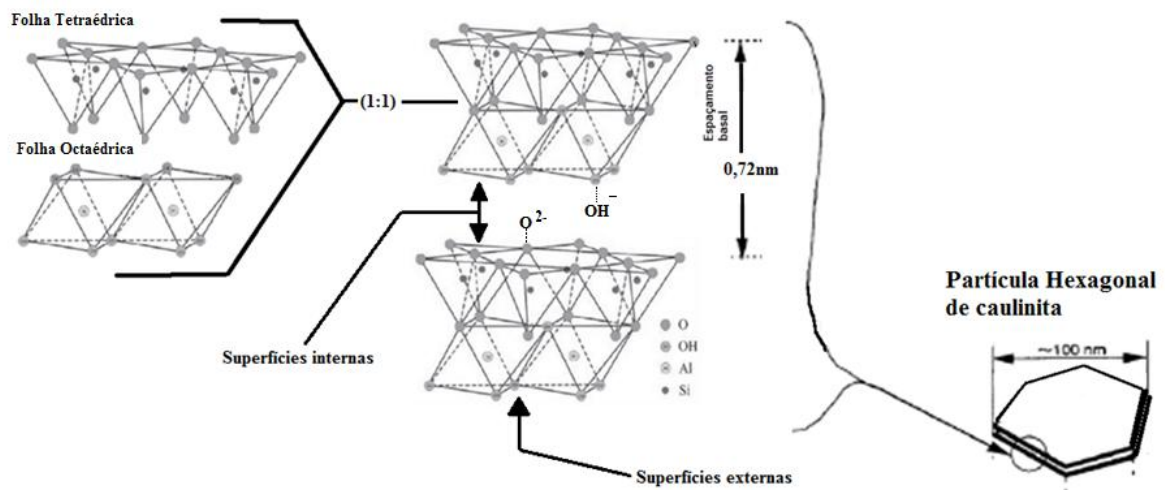


Figura 8. Estrutura cristalina da caulinita. Fonte: Adaptado de Coelho e Santos (2007) e Rocco (2007).

2.1.4.1 Morfologia da caulinita

As Figuras 9a, b, c, d ilustram as morfologias da caulinita por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e varredura (MEV). Segundo Castellano *et al.* (2010) a Figura 9a mostra as lamelas hexagonais da caulinita e a presença de pequenos agregados pseudo-hexagonais, que são as caulinitas com forma de um hexágono não regular. Observam-se, pelas Figuras 9b, c, d, as morfologias vermiformes que, segundo Kameda *et al.* (2008), dividem-se em dois tipos. O primeiro tipo é formado por agregados de cristais hexagonais com espessuras nanométricas formando uma forma vermicular porosa e comprimento com dimensões micrométricas (Figura 9b). Outra morfologia de cristais vermicular apresenta-se como blocos de cristais grossos juntamente com cristais lamelares (Figura 9c). O segundo tipo é formado por blocos de diâmetros aproximadamente de 30 μ m. Os cristais têm dimensões mais homogêneas com morfologia hexagonal e espessura aproximadamente 1 μ m e formam agregados mais densos que o primeiro tipo (Figura 9d).

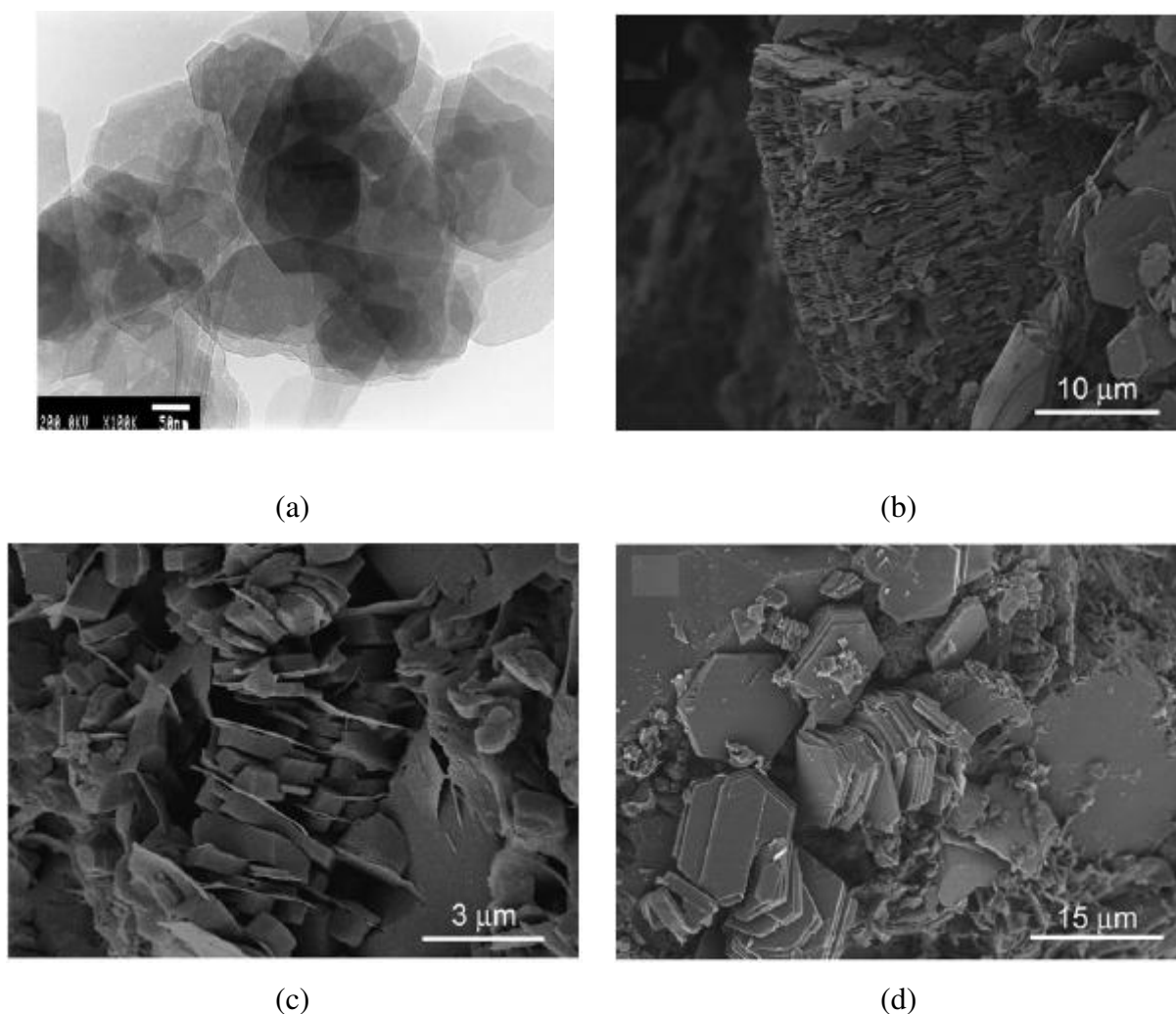


Figura 9. Morfologia da caulinita obtida por (a) Microscopia eletrônica de transmissão, (b), (c), (d), Microscopia eletrônica de varredura. Fonte: Castellano *et al.* (2010) e Kameda *et al.* (2008).

2.1.5 Nanocompósitos poliméricos

Segundo Pavlidou e Papaspyrides (2008) materiais poliméricos têm tido, tradicionalmente, suas propriedades melhoradas pela adição de reforços naturais ou sintéticos, formando a classe de materiais compósitos poliméricos tradicionais. Esses reforços podem estar na forma de partículas como carbonato de cálcio, fibras sintéticas, como fibras de vidro ou na forma de placas, como por exemplo, mica, todas em escala micrométrica ou até em centímetros. Uma vantagem de se obter esses materiais é a redução de seus custos pela substituição de parte do polímero pelo reforço. Algumas desvantagens estão associadas com esses reforços como, por

exemplo, aumento de peso, fragilidade e opacidade. Então, visando reduzir as desvantagens associadas aos materiais compósitos tradicionais, pesquisadores do centro de pesquisa da Toyota, na década de 90, sinterizaram uma nova classe de materiais compósitos que são os nanocompósitos poliméricos. Park *et al.* (2009) e Hussian *et al.* (2006) definiram nanocompósitos poliméricos como uma nova classe de material compósito em que o reforço encontra-se, com pelo menos, uma de suas dimensões em escala nanométrica (menor que 100nm). Os nanocompósitos apresentam algumas propriedades superiores aos compósitos tradicionais utilizando baixos teores de carga. As propriedades superiores são devido às características do reforço em escala nanométrica como detalhado a seguir.

2.1.5.1 Utilização de argilas como nanopartícula em nanocompósitos poliméricos

Segundo Hussian *et al.* apud RTO (2005) e Park *et al.* (2009) partículas com dimensões nanométricas (nanopartículas) utilizadas em nanocompósitos têm uma grande área superficial em um determinado volume e uma elevada razão de aspecto, (L/D) em que L é o comprimento da nanopartícula e D é o diâmetro ou a espessura da nanopartícula. Assim, as nanopartículas apresentam uma grande área de contato com a matriz polimérica, o que aumenta a eficiência do reforço utilizando pequenas quantidades de reforço. Hussian (2006) *et al.* apud Luo e Daniel (2003) afirmaram em seu trabalho que a superfície de partículas e suas propriedades também regem as interações físicas e químicas com a matriz polimérica, em nanocompósitos. Uma boa interação entre a nanopartícula e a matriz polimérica, garante melhores propriedades aos nanocompósitos. Desta forma um material que utiliza uma nanopartícula em escala nanométrica pode apresentar propriedades, substancialmente, diferentes quando comparado ao mesmo material com reforço em escala maior, em micrômetros, por exemplo.

As Figuras 9a, b, c, d ilustram as principais nanopartículas utilizadas como reforços em nanocompósitos poliméricos. A Figura 9a mostra as nanoplacas, nas quais a espessura encontra-se em escala nanométrica enquanto o comprimento encontra-se em escala micrométrica. Sun *et al.* (2010), Herrera-Alonso *et al.* (2010) mostraram em seus trabalhos reforços com argilas naturais lamelares (caulinita, montmorilonita). Outros exemplos deste tipo de reforço são apresentados por Nogueira *et al.* (2010), Majoniet *al.* (2010), Voorn *et al.* (2006) que são os reforços lamelares sintéticos (hidróxido duplo lamelar (HDL), hidroxial lamelar (HSL),

laponita). Pela Figura 10b observamos nanotubos, nos quais os diâmetros contêm dimensões nanométricas. Ham *et al.* (2006) e Du *et al.* (2008) mostraram alguns exemplos como nanotubos (carbono, haloisita). Na Figura 10c observa-se nanoesferas com o diâmetro nanométrico. Karim *et al.* (2010) e Park *et al.* (2008) mostram algumas nanoesferas (TiO_2 , Au) utilizadas como reforço em nanocompósitos poliméricos. Pela Figura 10d observa-se a morfologia *nanowhiskers*. Jonoobi *et al.* (2010) mostraram exemplos de *nanowhiskers* (celulose) em seu trabalho. Pela Figura 10e observa-se a morfologia de nanofibra. Finegan *et al.* (2003) apresentam exemplos de nanofibras (carbono).

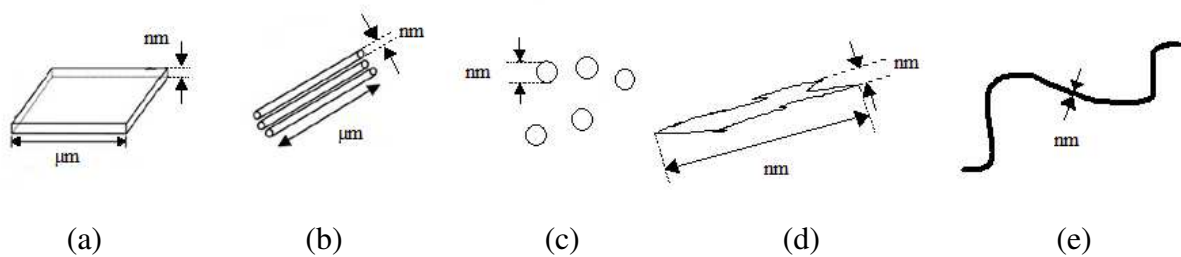


Figura 10. Principais nanopartículas utilizadas em nanocompósitos poliméricos (a) Nanoplaquetas, (b) Nanotubos, (c) Nanoesferas (d) Nanowhiskers e (e) Nanofibras. Adaptado de Chiu, Lin (2011), Lee *et al.* (2005), Postek *et al.* (2010), Saeed *et al.* (2008).

Hussian *et al.* (2006) afirmaram que as propriedades desejadas em nanocompósitos poliméricos dependem das propriedades das nanopartículas. Por exemplo, nanoesferas de carbeto de silício (SiC) dão alta dureza, alta resistência à corrosão e resistência mecânica, nanopartículas de alumínio dão boa condutividade elétrica e térmica aos nanocompósitos.

Um dos nanoreforços mais utilizados em nanocompósitos poliméricos é do tipo nanoplaquetas ou reforços lamelares, em que as argilas são os principais representantes. Segundo Bougueat (2011), Choudalakis e Gotsis (2009) e WANG, Linjiang *et al.* (2010) este tipo de reforço garante excelentes propriedades mecânicas, de barreiras a gases e retardante de chama. O Quadro 3 mostra algumas propriedades e aplicações de nanocompósitos nanoestruturados por argilas.

Quadro 3. Aplicações e propriedades desejadas para nanocompósitos reforçados por argilas.

Aplicações	Qualidades desejadas pelo mercado
Embalagens	Barreira a gases. Alta resistência e ser não tóxico. Ideal para embalagens de alimentos.
Calçados	Materiais de alto desempenho mecânico e propriedades antiestáticas. Para solas e entressolas.
Artigos esportivos	Impermeabilidade a gases. Ideal para confecção de bolas, por reter a pressão do ar.
Elastômeros para saúde	Alta resistência mecânica e impermeabilidade.
Aditivos para concreto	Maior resistência mecânica e proteção contra corrosão.
Coatings	Maior resistência mecânica
Brinquedos	Materiais não tóxicos. Importantíssimo na produção de produtos infantis para crianças de até 3 anos.
Autopeças	Excelente resistência térmica, química e mecânica para áreas do motor que atinjam altas temperaturas.

Fonte: Figueiredo (2007).

Segundo Patel *et al.* (2006) e Annabi-Bergaya (2008) a estrutura cristalina das argilas é constituída em camadas ou lamelas com espessura nanométrica, possuem capacidade de troca de cátions (CTC), são passíveis de intercalação pormoléculas orgânicas entre suas lamelas,que são as principais características dos argilominerais que os tornam uma importante classe de reforços em nanocompósitos poliméricos.

Dentre os diversos grupos de argilas lamelares dois se destacam na utilização em nanocompósitos poliméricos que são o grupo da caulinita e da esmectita. No grupo das esmectitas se destaca o argilomineral montmorilonita, que é caracterizado por apresentar uma alta capacidade de troca de cátions (CTC). Do grupo da caulinita, o argilomineral caulinita é caracterizado por apresentar predominância de argilominerais cujaestrutura cristalina caracterizada pela existência de camadas (1:1) e baixa CTC. A Tabela 3 ilustra os dois principais argilominerais utilizados na produção de nanocompósitos poliméricos, suas distâncias interlamelares, proporção das folhas de silicato (tetraedro:octaedro) e CTC.

Tabela 3. Principais grupos de argilominerais utilizados em nanocompósitos poliméricos.

Grupo	Argilominerais	Espessura interlamelar (nm)	Proporção	CTC (mEq/100g)
Caulinita	Caulinita	$\pm 0,72$	(1:1)	15-20
Esmectita	Montmorilonita	$\pm 1,0$	(2:1)	100-200

Fonte: Uddim (2008), López-Galindo, Viseras e Cerezo (2007).

2.1.5.2 Modificação da caulinita para utilização em nanocompósitos

Segundo Paiva *et al.* (2008) as modificações de superfícies de argilominerais têm recebido uma atenção especial por ser, o argilomineral, um reforço utilizado em nanocompósitos poliméricos. Chiu, Lin (2011) e Sun *et al.* (2010) explicaram que esta modificação geralmente é feita por moléculas orgânicas e tem como objetivo tornar as argilas organofóbicas em organofílicas, ou seja, ser compatível com o polímero. Segundo Letaief e Detellier (2009a) a existências de ligações por pontes de hidrogênio entre as lamelas da caulinita resulta em uma alta energia coesiva, o que dificulta a intercalação de moléculas orgânicas. Sun *et al.* (2010) afirmaram que a modificação química da caulinita também pode aumentar o volume livre entre as lamelas, o que facilita a intercalação das moléculas poliméricas.

Segundo Letaief e Detellier (2009a) apesar de a caulinita apresentar baixa CTC (Tabela 3) ela pode ser modificada por intercalação de grupos orgânicos entre as lamelas. A intercalação é realizada por meio de reações entre os grupos hidroxilas (da folha octaédrica) e alguns reagentes orgânicos. Os reagentes orgânicos mais comumente utilizados para a intercalação da caulinita são o dimetilsulfóxido (DMSO), metanol (MeOH), N-metilformamida (NMF). Após o tratamento da caulinita com esses reagentes, a caulinita adquire característica organofílica. A técnica mais utilizada de intercalação da caulinita é denominada método do deslocamento ou *displacement method*.

As Figuras 11a, b e c mostram a estrutura cristalina da caulinita não-intercalada, intercalada pela molécula M1 e co-intercalada pela molécula M2. Pela Figura 11b e c percebe-se que ao intercalar e co-intercalaras moléculas orgânicas M1 e M2, dentre as lamelas da caulinita,

aumenta-se o espaçamento interlamelar d_1 para d_2 resultando em um aumento do espaçamento interlamelar crescente ($d_1 < d_2 < d_3$) à medida que se intercala as moléculas M1 e M2. Logo, com um aumento do espaçamento interlamelar d_1 da caulinita, há uma maior probabilidade da difusão de moléculas de polímero durante a produção de nanocompósitos.

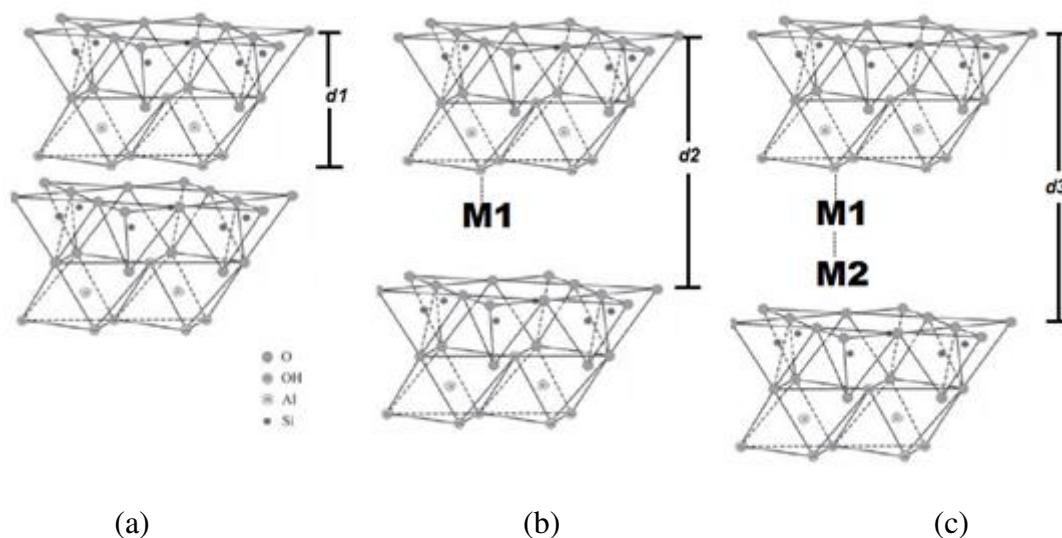


Figura 11. Caulinita (a) não intercalada, (b) intercalada e (c) co-intercalada. Sendo d_1 , d_2 e d_3 os seus respectivos espaçamentos interlamelares e M1 e M2 moléculas orgânicas. Adaptado de Coelho (2007).

2.1.5.3 Morfologia da argila em nanocompósitos poliméricos

Segundo Park *et al.* (2009), a eficiência das propriedades obtidas por nanocompósitos poliméricos depende da distribuição da argila na matriz polimérica. Camargo *et al.* (2009), Sanchez-Garcia *et al.* (2007), Ammala *et al.* (2007) afirmaram que, dependendo da natureza dos componentes (camadas de silicato, cátions orgânicos, matriz polimérica), do método de preparação e da força das interações interfaciais entre a matriz polimérica e as camadas de silicato (modificada ou não), os nanocompósitos podem apresentar três tipos de morfologias que são tactóides ou aglomerada, intercalada e esfoliada.

As Figuras 12a, b e c ilustram o esquema das três morfologias e suas respectivas difrações de raios X (DRX), que são descritas a seguir segundo Paul e Robenson (2008). Na Figura 12a observa-se a morfologia aglomerada ou de tactóides, ou seja, as cadeias poliméricas não

intercalam entre as lamelas de silicato, formando um microcompósito. Assim, a difração de raios-X (DRX) observada para o microcompósito formado é a mesma da argila pura. O esquema de DRX indica que não houve deslocamento no espaçamento interlamelar, ou seja, não houve intercalação da argila por moléculas poliméricas. A Figura 12b mostra a argila intercalada por moléculas poliméricas. O DRX mostra um ângulo menor para o nanocompósito formado se comparado com o da argila pura. O ângulo menor obtido para o nanocompósito indica um maior espaçamento interlamelar da argila em relação à argila não intercalada. O maior espaçamento interlamelar comprova a intercalação da argila por moléculas poliméricas. A última morfologia apresentada (Figura 12c) é a esfoliada. Neste tipo de morfologia a argila está totalmente dispersa na matriz polimérica. O DRX mostra que não existe pico referente à distância interlamelar da argila. Neste caso a estrutura cristalina em lamelas foi destruída, não existindo mais espaçamentos regulares entre as lamelas da argila.

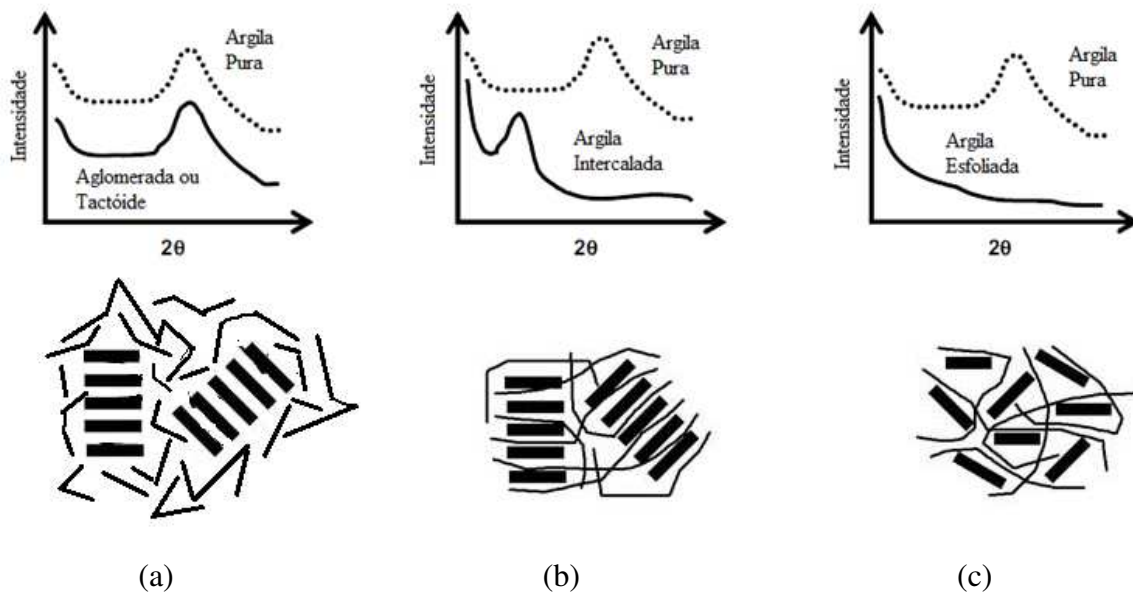


Figura 12. Morfologias da argila (a) Aglomerada ou tactóide, (b) Intercalada e (c) esfoliada.

Fonte: Adaptado de Sun *et al.* (2010), Ma *et al.* (2004) e Varlot *et al.* (2001).

Segundo Pourabbas e Hamidreza (2008) uma técnica complementar ao DRX, na caracterização de nanocompósitos, é a microscopia eletrônica de transmissão (TEM). As Figuras 13a e b mostram duas imagens obtidas por TEM e microscopia eletrônica de transmissão

de alta resolução (HRTEM). Pelas imagens observa-se os três tipos de morfologia da caulinita em matrizes poliméricas. Pela Figura 13a observa-se a morfologia aglomerada ou tactóide que representa a argila que não foi dispersa na matriz polimética formando um microcompósito. Na Figura 13b observa-se dois tipos de morfologias que são a intercalada e a esfoliada o que forma um nanocompósito.

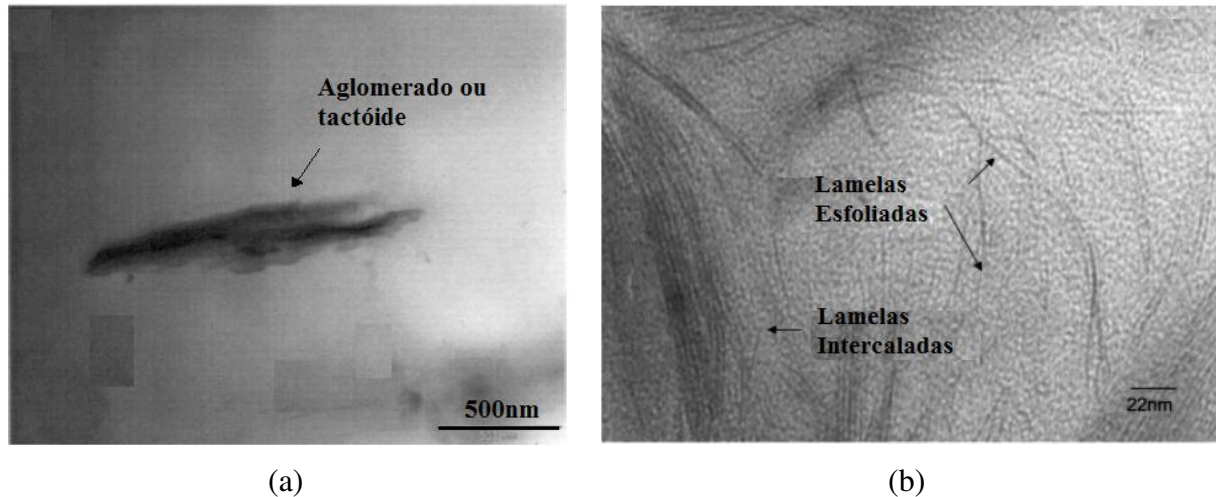


Figura 13. Morfologias de nanocompósitos (a) Lamelas de caulinita na forma de aglomerado ou tactóides obtidas por TEM, (b) Lamelas de caulinita na forma esfoliada e intercalada obtidas por HRTEM. Fonte: Adaptado de Sanchez-Garcia, Gimenez, Lagaron (2008), Ammala *et al.* (2007).

2.1.6 Técnicas de produção de nanocompósitos poliméricos

Segundo Pomogalio (2005) a técnica utilizada na produção de nanocompósitos poliméricos pode garantir uma boa distribuição da argila na matriz polimérica, bem como a obtenção de diferentes morfologias. Pomogalio também afirmou que a eficiência das propriedades físicas e químicas dos nanocompósitos depende da distribuição e da morfologia da argila na matriz polimérica. Existem, basicamente, três técnicas de produção de nanocompósitos poliméricos segundo Sahu e Pugazhenth (2011), e Nyambo *et al.* (2008), Botan *et al.*, (2011), são elas:

a) Intercalação do polímero em solução

Pavlidoua e Papaspyrides (2008) e Pomogalio (2005), afirmaram que nesta técnica, primeiramente, a argila é intercalada por um solvente adequado por meio de uma solução. Camargo *et al.* (2009) afirmaram que o solvente utilizado pode ser a água, tolueno ou colorofórmo. O polímero a ser intercalado também é dissolvido pelo mesmo solvente, separadamente. Em seguida o polímero em suspensão é adicionado à solução com a argila. Desta forma há uma substituição da molécula de solvente intercalado pelo polímero em suspensão. Após esta etapa há a remoção do solvente por evaporação a vácuo. O produto deste processo, após a evaporação, é o nanocompósito.

b) Intercalação por fusão

Segundo Hussian (2006) *et al.* apud Kornmann Linderberg e Bergund (2001), nesta técnica um polímero termoplástico, no estado de *melt*, é misturado mecanicamente por meio de métodos convencionais como extrusão e moldagem por injeção com argila modificada organicamente. As cadeias poliméricas intercalam entre as camadas de argila, formando um nanocompósito. Nesta técnica nenhum solvente é necessário.

c) Polimerização in situ

Segundo Pavlidoua e Papaspyrides (2008) e Pomogalio (2005) nesta técnica a argila utilizada como nanopartícula é inchada, ou seja, intercalada por um monômero líquido ou em solução. O monômero migra para o espaço entre as lamelas da argila, para que a reação de polimerização possa ocorrer entre as lamelas já intercaladas pelo monômero. A reação pode ser iniciada pelo calor, radiação ou adição de um iniciador adequado ou catalisador orgânico catiônico. A polimerização produz cadeias longas no espaço interlamelarda argila, o que proporciona a separação das lamelas de silicato da argila. O resultado é a obtenção das lamelas de silicato da argila bem distribuídas na matriz polimérica. As Figuras 14a, b e c mostram as etapas da obtenção de nanocompósitos pela polimerização *in situ*.

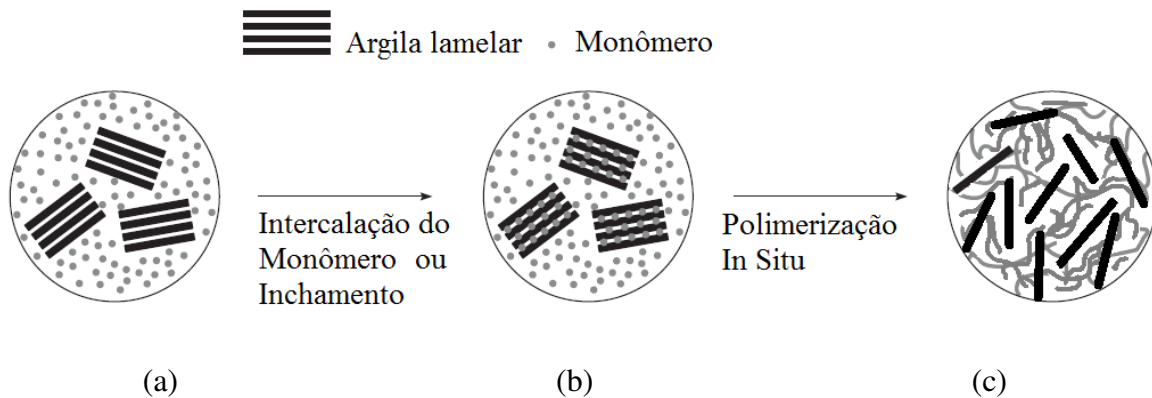


Figura 14. Esquema da obtenção de nanocompósitos pela polimerização *in situ*. (a) Argila na presença do monômero, (b) Intercalação do monômero entre as lamelas, (c) Separação das lamelas pelo aumento das cadeias poliméricas. Adaptado de Pomogalio (2005).

Na produção de nanocompósitos pela técnica de polimerização *in situ* são utilizadas, basicamente, quatro tipos de polimerizações massa, solução, emulsão e suspensão. Odian (2004) divide as polimerizações em homogênea e heterogênea. Na polimerização homogênea (quando apresenta uma só fase no início da polimerização) tem-se a técnica em massa e solução. Na polimerização heterogênea (quando apresenta mais de uma fase no início da polimerização) tem-se a técnica em suspensão e em emulsão. A seguir são descritas as quatro técnicas de polimerização mais utilizadas na produção de nanocompósitos *in situ*:

a) Massa

Segundo Odian (1999) e Meyer e Keurentes (2000) essa técnica consiste em aquecer o monômero juntamente com um iniciador, como por exemplo, um peróxido orgânico. Não utiliza qualquer outro tipo solvente. A reação pode ocorrer em um reator ou um molde e é exotérmica. A viscosidade aumenta bastante em baixas conversões, o que dificulta a agitação. Na produção de nanocompósitos, utilizando a polimerização em massa, geralmente, a argila é adicionada ao monômero por um determinado tempo sob agitação. Segundo Tang *et al.* (2008) e Uthirakumar *et al.* (2005) o objetivo desta etapa é a intercalação do monômero (inchamento) antes da polimerização, que ocorre entre as lamelas da argila.

b) Solução

Este tipo de polimerização consiste em adicionar um monômero a um solvente não reativo que contém um iniciador. A utilização de um solvente facilita a transferência de calor durante a polimerização, assim como também facilita a agitação durante a polimerização, já que a viscosidade é reduzida. Para Tsai *et al.* (2010) e Huskic e Zigon (2007), a produção de nanocompósitos, geralmente, a argila é, primeiramente, adicionada ao solvente antes da reação de polimerização;

c) Suspensão

Um tipo de polimerização heterogênea é a em suspensão. Este tipo de polimerização apresenta um ou mais monômeros insolúveis na água, contendo um iniciador solúvel na fase orgânica. Segundo Machado *et al.* (2007), essas espécies são dispersas numa fase aquosa contínua por uma combinação de forte agitação e uso de pequenas quantidades de agentes de suspensão (estabilizantes). Para Komori *et al.* (1999a), a produção por esta técnica, geralmente, a argila é pré-intercalada pelo monômero antes da polimerização.

d) Emulsão

Outro tipo de produção de nanocompósitos é por meio da polimerização em emulsão. Este tipo de polimerização também é uma polimerização heterogênea. Para Ruggerone *et al.* (2009) a produção de nanocompósito *in situ* em emulsão se dá utilizando água como agente dispersante, emulsificante, argila utilizada como reforço dispersa no monômero sob a influência da temperatura e agitação. A polimerização se dá por adição de um iniciador solúvel na água. A produção de nanocompósitos por polimerização em emulsão será a adotada nesta tese e será descrita com mais detalhes na subseção seguinte.

2.1.7 Produção de nanocópito por meio da polimerização *in situ* em emulsão

Segundo Thickett e Gilbert (2007) o sistema da polimerização em emulsão utiliza água, monômero, emulsificante e iniciador. Segundo Chern (2006) a polimerização em emulsão ocorre em fase aquosa aonde se utiliza, inicialmente, monômeros orgânicos líquidos, que se dispõem na forma de gotas. O iniciador, que é adicionado à fase aquosa, é decomposto e gera os radicais primários. Primeiramente, esses radicais primários serão propagados na fase aquosa, em seguida penetrarão nas micelas aonde haverá a nucleação e crescimento das partículas, dando origem a um látex estável em suspensão. A Figura 15 ilustra o mecanismo da polimerização em emulsão.

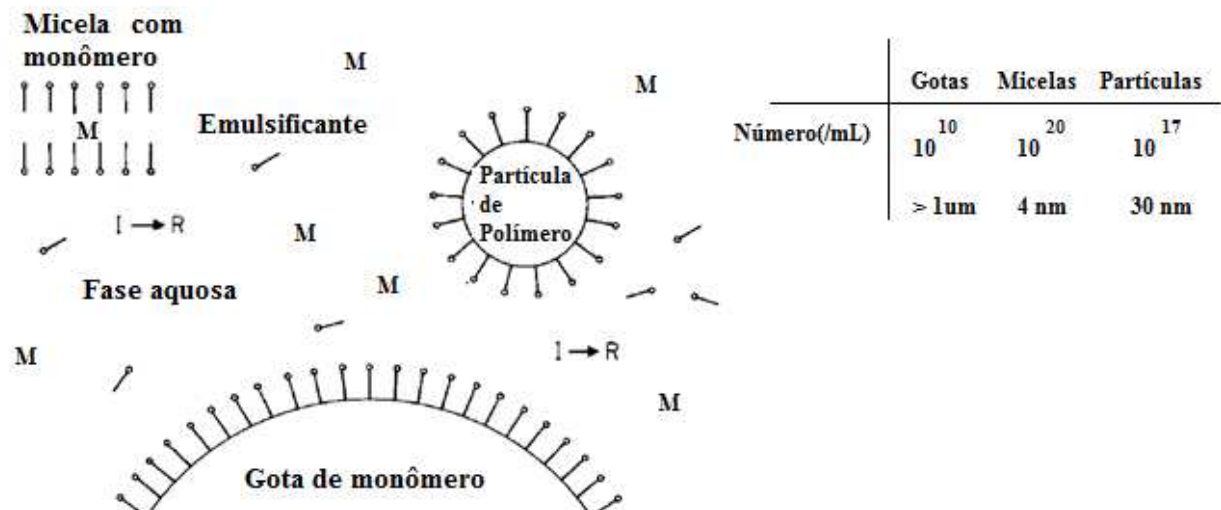


Figura 15. Esquema simplificado do sistema de polimerização em emulsão sendo (I) é o iniciador, (R) os radicais primários gerados pelo iniciador, (M) parte do monômero solúvel na fase aquosa e (○—) o emulsificante. Adaptado de Odian (2004).

Pela Figura 15 observa-se o monômero (M) na forma de gotas que, segundo Meyer e Keurentes (2000), são estabilizadas pelo emulsificante (○—) adsorvido na superfície da gota de monômero. A quantidade de emulsificante excede o necessário para cobrir completamente as gotas de monômeros e saturar a fase aquosa. Observa-se também, pela Figura 15 as dimensões das gotas de monômeros, micelas e partículas de polímeros.

A polimerização em emulsão apresenta algumas vantagens que são mostradas no Quadro 4.

Quadro 4. Vantagens e desvantagens da polimerização em emulsão.

Vantagens	Desvantagens
Amigável ambientalmente	Contaminação do produto com aditivos
Não utiliza solventes, baixa viscosidade	Sistema complicado por envolver várias variáveis, como por exemplo, pressão, temperatura, agitação, concentração.
Fácil extração de calor	Baixo controle de monômeros hidrofóbicos
Alta taxa de polimerização	Baixa reprodutibilidade
Produção de polímeros de alto massa molecular	
Aplicação direta do produto final	

Fonte: Bourgueat (2011).

Segundo Sayer (2003) a água é utilizada como meio dispersante e apresenta as vantagens de não ser tóxica, possuir condutividade térmica elevada e permitir a solubilização de sais. As vantagens da utilização da água são ainda mais acentuadas quando o polímero é aplicado diretamente na forma de látex, como é o caso de tintas, vernizes e adesivos.

Segundo Odian (2004) afirmaram que o emulsificante também denominado desurfactante, sabão ou estabilizante, é utilizado para promover a estabilidade coloidal das partículas de polímero. Chern (2008) e Rocha (2000) os surfactantes são moléculas de cadeias longas de hidrocarbonetos (hidrofóbica/apolar), de até 30 átomos de carbono com uma extremidade apolar denominada cauda e com outra polar (hidrofílica/polar) denominada cabeça. Segundo Chern (2006) os emulsificantes podem ser utilizados para estabilização do tipo eletrostática, estérica ou eletroestérica. O Quadro 5 ilustra, na primeira coluna, o tipo de estabilização gerado pelos respectivos surfactantes que estão na segunda coluna.

Quadro 5. Alguns exemplos de surfactantes utilizados em emulsão.

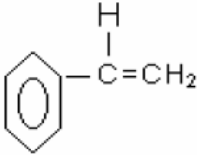
Estabilização	Surfactante
Eletrostática	<u>Aniônico</u> : Sódio dodecilsulfato (SDS); sódio di(2-etil-hexil)sulfosucinato.
	<u>Catiônico</u> : Octadeciltrimetilamônio bromida.

	<u>Zwiteriônico</u> : 3-dimetildodecilamino propano sulfonato.
Estérica	<u>Não -iônico</u> : Nonilfenoloxietilênico; alquis de cadeias longas PEO (C_nH_{2n+1} -PEO-OH); Polivinil álcool.
Eletroestérica	Aerosol OT

Fonte: Bourgeat (2011) e Oliveira *et al.* (2000).

O monômero usado nessa técnica é orgânico e hidrofóbico, com baixa solubilidade em água. O Quadro 6 abaixo mostra os principais monômeros utilizados na polimerização em emulsão.

Quadro 6. Alguns principais monômeros utilizados nas polimerizações em emulsão comerciais.

Monômero	Estrutura	Exemplos de uso do polímero
Estireno		Componentes de borracha sintética
Acetato de Vinila	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{O} \text{C} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	Adesivos de PVA e componente na formulação de tintas
Metacrilato de Metila	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{C} - \text{O} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	Componente na formulação de revestimentos de superfície
Acrilato de Metila	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{C} \text{O} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	Adesivos, co-monômero em revestimentos de superfície
Cloreto de Vinila	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{Cl} \end{array}$	PVC para revestimentos e usos diversos

Fonte: Contant apud Gilbert (1995).

O iniciador utilizado é solúvel em água e se decompõem, gerando radicais primários. O iniciador pode ser um sistema óxido-redutivo ou persulfatos. Segundo Herk (2005) os iniciadores mais utilizados na polimerização em emulsão são o persulfato de potássio (KPS), $K_2S_2O_8$, persulfato de sódio (SPS), $Na_2S_2O_8$, e persulfato de amônio (APS), $(NH_4)_2S_2O_8$. Outros grupos de iniciadores importantes que também são utilizados são os peróxidos (de benzoíla e cumeno) e os compostos AZO com grupos iônicos. No caso de a reação ocorrer em temperaturas baixas ($<50^\circ C$), poderá ser utilizado um iniciador sistema redox. Um exemplo típico de iniciadores redox são o terc-butil hidroperóxido e metabissulfito de sódio.

Segundo Mittal (2011) para a produção de nanocompósitos utilizando a polimerização em emulsão, o monômero e a argila deverão estar suspensos na fase aquosa, juntamente com o emulsificante. O início da polimerização se dá por meio de um iniciador solúvel em água. O monômero é polimerizado no interior das micelas levando a formação de nanocompósitos com parte da argila incorporada no interior das partículas e parte adsorvida na superfície das partículas. Para Li *et al.* (2010) geralmente na produção de nanocompósitos em emulsão a argila é adicionada ao monômero por um determinado tempo para a intercalação ou inchamento do monômero na argila antes de iniciar a polimerização. A Figura 16 ilustra o esquema da produção de nanocompósito *in situ* em emulsão.

A polimerização em emulsão foi a técnica utilizada neste trabalho para a produção de nanocompósito *in situ* por ser uma técnica ainda pouco explorada quando utilizada juntamente com caulinita como nanopartícula, apresenta facilidade de obter a morfologia esfoliada e, conseqüentemente, a obtenção de nanocompósitos com propriedades melhoradas como as mecânicas e térmicas.

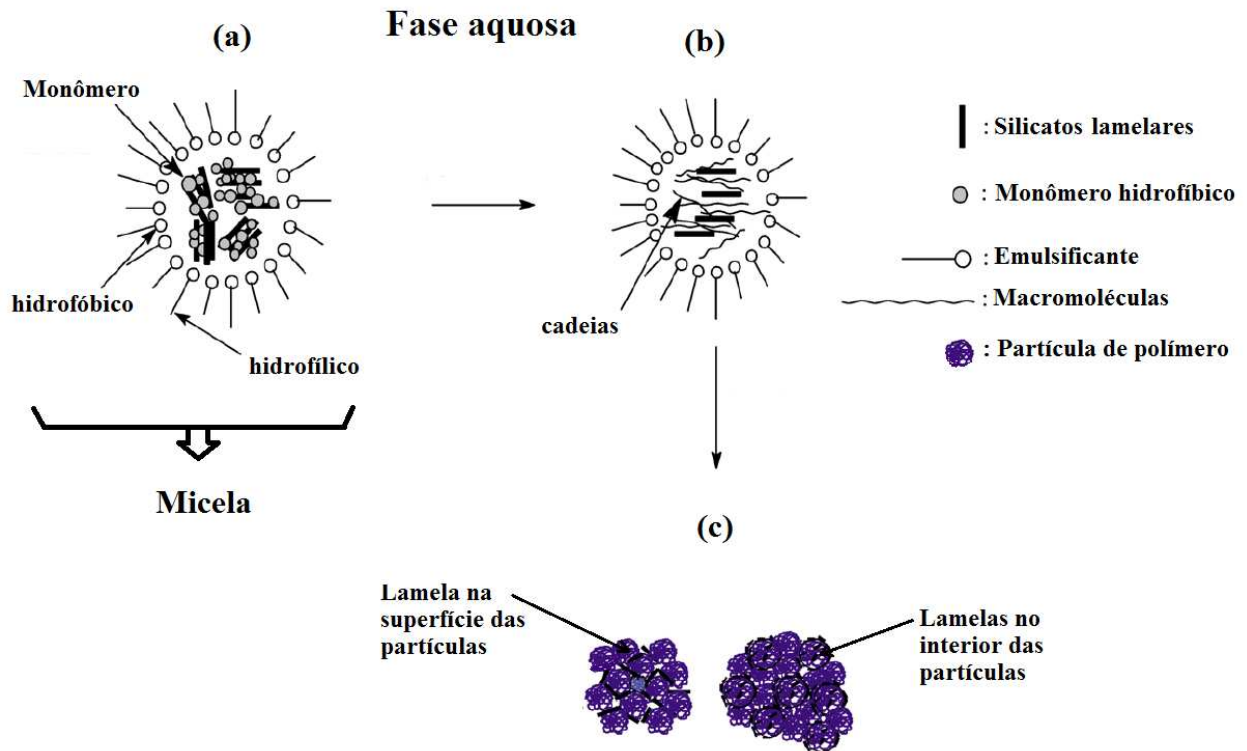


Figura 16. Esquema da produção de nanocompósitos poliméricos em emulsão utilizando silicatos lamelares. a) Micela, b) Polimerização do monômero no interior da micela, c) Silicatos lamelares e partículas de polímeros. Fonte: Adaptado de Xu *et al.* (2003) e Wang *et al.* (2006).

Pela Figura 16a observa-se a formação de uma micela na fase aquosa formada por emulsificante com moléculas formadas com parte hidrofóbica e hidrofílica. Pela figura também é observado o monômero juntamente com os silicatos lamelares no interior da micela. A Figura 16b mostra a polimerização do monômero entre as lamelas de silicatos bem como na superfície dos silicatos no interior da micela. A Figura 16c mostra os silicatos em lamelas no interior e nas superfícies das partículas de polímero.

A produção de nanocompósitos por meio da polimerização *in situ* permite várias possibilidades de produção de nanocompósitos poliméricos utilizando as técnicas de polimerização e uma grande variedade de reforços. Desta forma, o tópico a seguir mostra vários trabalhos sobre produção de nanocompósitos *in situ* e fusão utilizando o argilomineral caulinita com nanopartícula.

2.2 O ESTADO DA ARTE

2.2.1 Propriedades de intercalação da caulinita

Marangon (2008), Uddin, (2008) mostraram em seus trabalhos que os principais grupos de argilas naturais lamelares utilizadas como reforços em nanocompósitos poliméricos são os da caulinita, illita ou micas hidratadas e esmectitas ou motmorilonita, haloisita e vermiculita, paligosquita. Gardolinski e Carrera (2000) afirmaram em seus trabalhos que dentre os argilominerais naturais lamelares utilizados em nanocompósitos, a caulinita ganha destaque por ser uma das mais abundantes na terra e por ter uma alta cristalinidade. Na produção de nanocompósito polimérico utilizando argila como reforço, a compatibilidade polímero-argila é imprescindível para o êxito em suas propriedades. Alexandre e Dubois (2008) e Annabi-Bergaya (2008) afirmaram que a intercalação de componentes orgânicos em argilas inorgânicas lamelares é uma estratégia para a compatibilização da argila com o polímero, pois torna a argila organofílica. Assim, para a síntese de nanocompósitos poliméricos utilizando a caulinita como reforço é preciso que se faça um tratamento de intercalação de moléculas orgânicas na caulinita. Um parâmetro para que quantifica a intercalação de moléculas na caulinita é a razão de intercalação ou razão de reação (%RI). Esta razão mostra se o procedimento de intercalação teve êxito, ou seja, o quanto a amostra foi intercalada. Li *et al.* (2009), Gardolinski (2000), utilizaram a seguinte expressão para a o cálculo de (%RI):

$$\%IR = \left(\frac{I_{i(001)}}{I_{i(001)} + I_{k(001)}} \right) \times 100 \quad (1)$$

Sendo $I_{i(001)}$ é a intensidade do pico de raios X referente ao espaçamento basal (001) da caulinita intercalada e $I_{k(001)}$ é a intensidade do mesmo pico da caulinita sem intercalação.

Existem atualmente dois métodos para a intercalação da caulinita: o método mecanoquímico e o do deslocamento.

2.2.1.1 Método mecanoquímico

Um método de intercalação da caulinita abordado na literatura é o método mecanoquímico. Neste método utiliza-se um moinho de bolas aonde é adicionada a caulinita, juntamente, com o agente intercalante sob agitação. A intercalação ocorre devido ao contato mecânico entre a argila, agente intercalante e as esferas. A Figura 17a e b mostram dois modelos de moinhos utilizados por este método. Pela Figura 17a observamos moinho, modelo vibratório, em que os movimentos para os lados fazem com que as esferas no interior entrem em contato com a argila e com as paredes do misturador. A Figura 17b mostra outro tipo de misturador, o misturador planetário. Este nome vem dos dois movimentos durante a mistura semelhante ao movimento dos planetas em torno do sol. As variáveis que influenciam este tipo de processo são a velocidade de moagem, temperatura e quantidade de carga. A cinética durante a moagem pode ter alguns efeitos sobre os sólidos cristalinos como resfriamento dos cristais, redução do tamanho das partículas (juntamente com o aumento de suas áreas superficiais e surgimento de novas superfícies), formação de defeitos cristalinos na estrutura do cristal, fusão local e alterações de fases polimorfas. Para Garayet *et al.* (2007) a colisão entre os cristais e as esferas durante a moagem também pode induzir a transferência de massa para o interior dos cristais.

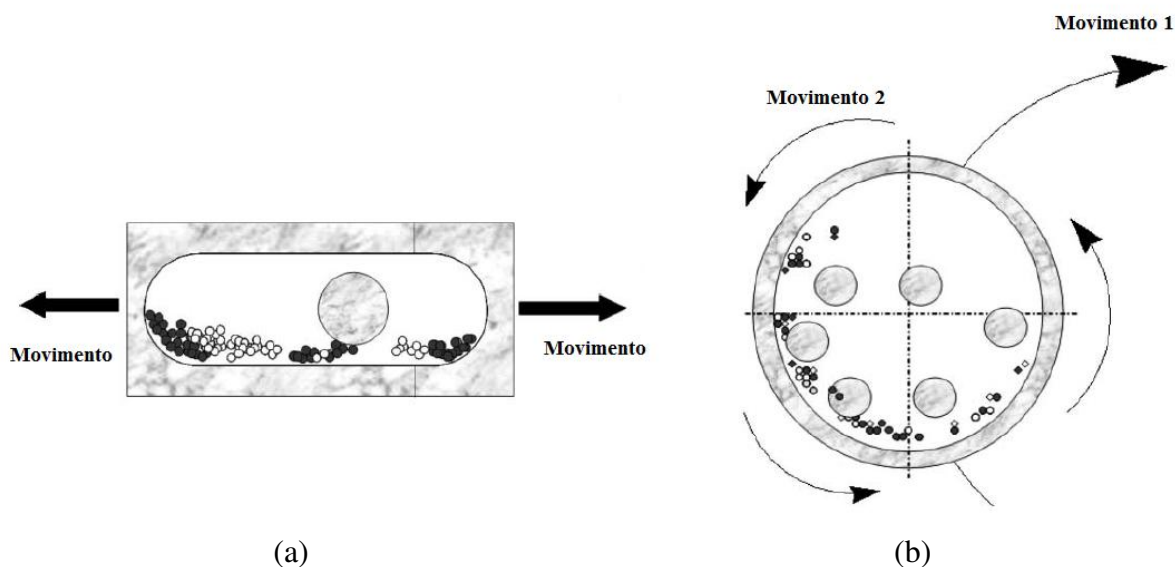


Figura 17. Esquema de dois moinhos utilizado pelo método de intercalação mecanoquímico (a) Moinho vibratório (b) Moinho planetário. Fonte: Adaptado de Garay *et al.* (2007).

Frost *et al.* (2001), Frost *et al.* (2003) e Horváth *et al.* (2003) utilizaram este método para a intercalação da caulinita pelo acetato de potássio (AcK). Eles misturaram 300g caulinita em 7,2M de AcK a um moinho de bolas a temperatura ambiente e agitaram sob os tempos de 10 e 80h. Este método causou a total esfoliação das lamelas da caulinita. Cheng *et al.* (2010) também utilizaram este método e conseguiram um aumento do espaçamento interlamelar de 0,72 para 1,42nm. Makó *et al.* (2009) intercalaram a caulinita, com baixo e alto defeito cristalino, por uréia em solução aquosa. A caulinita, juntamente com uma solução aquosa de uréia, foi adicionada a um moinho de bolase submetido à uma hora de moagem. Após este tempo eles obtiveram uma %RI de quase 100% e um aumento do espaçamento basal de 0,72nm para 1,07nm. Sun *et al.* (2011), utilizando o método mecanoquímico, utilizaram 100g de caulinita e 200ml de dimetilsulfóxido em diferentes tempos de moagem. Eles observaram que apenas 2 horas de moagem foi o suficiente para obter uma %RI de 90%. O contato mecânico das partículas de caulinita ocasionado pelo método resulta em um aumento da área superficial das partículas juntamente com a quebra das ligações de hidrogênio, aumentando a intercalação.

2.2.1.2 Método do deslocamento

Segundo Zhao e Wang (2008) e Coelho *et al.* (2007), a caulinita pode ser intercalada por moléculas entre as suas lamelas pelo método denominado Método do Deslocamento. Este método consiste em adicionar a caulinita em uma solução contendo o agente intercalante sob determinada temperatura, denominada temperatura de reação (T_R), e por certo tempo, denominado tempo de reação (t_R), sob agitação constante. Gardolinski (2005) afirmou que utilizando este método, o espaçamento interlamelar é aumentado e as moléculas orgânicas também podem formar ligações com a superfície da argila tornando-a organofílica. A Tabela A.1 do Apêndice Amostra os trabalhos de vários autores que utilizaram este método para intercalarem diversas moléculas entre as lamelas de caulinita. Dentre elas destacam-se a de DMSO e NMF.

Na Tabela A.1 também observa-se a temperatura de reação (T_R) e tempo de reação (t_R) razão de intercalação (%IR) e espaçamento interlamelar (Δd) alcançado pelos autores. As Figuras 17, 18 e 19 mostram gráficos plotados com alguns dados retirados de trabalhos da Tabela A.1 do Apêndice A, os quais utilizaram as moléculas de DMSO e AcK e outras.

Pela Figura 18 observa-se que o aumento da temperatura de reação não influencia no espaçamento interlamelar para o AcK. Para o DMSO observamos que o espaçamento interlamelar reduz ao aumentar a T_R . Olejink (1968) afirmou que esta redução pode ser causada pela saída da molécula de DMSO que se encontra entre as lamelas com o aumento da temperatura de reação. Tunney e Detellier (1996), ao intercalarem o DMSO na caulinita já intercalada com MeOH a uma temperatura de reação entre 200-230°C, observaram que houve uma reação entre o DMSO e o MeOH, ocasionando liberação de água como um subproduto, o que expulsou as moléculas de DMSO, ocasionando um aumento de 0,1nm no espaçamento basal. Tunney e Detellier realizaram a mesma reação de intercalação realizada a temperaturas menores (15-160°C). Eles observaram que não houve reação como o DMSO, resultando em um espaçamento basal de 0,4nm.

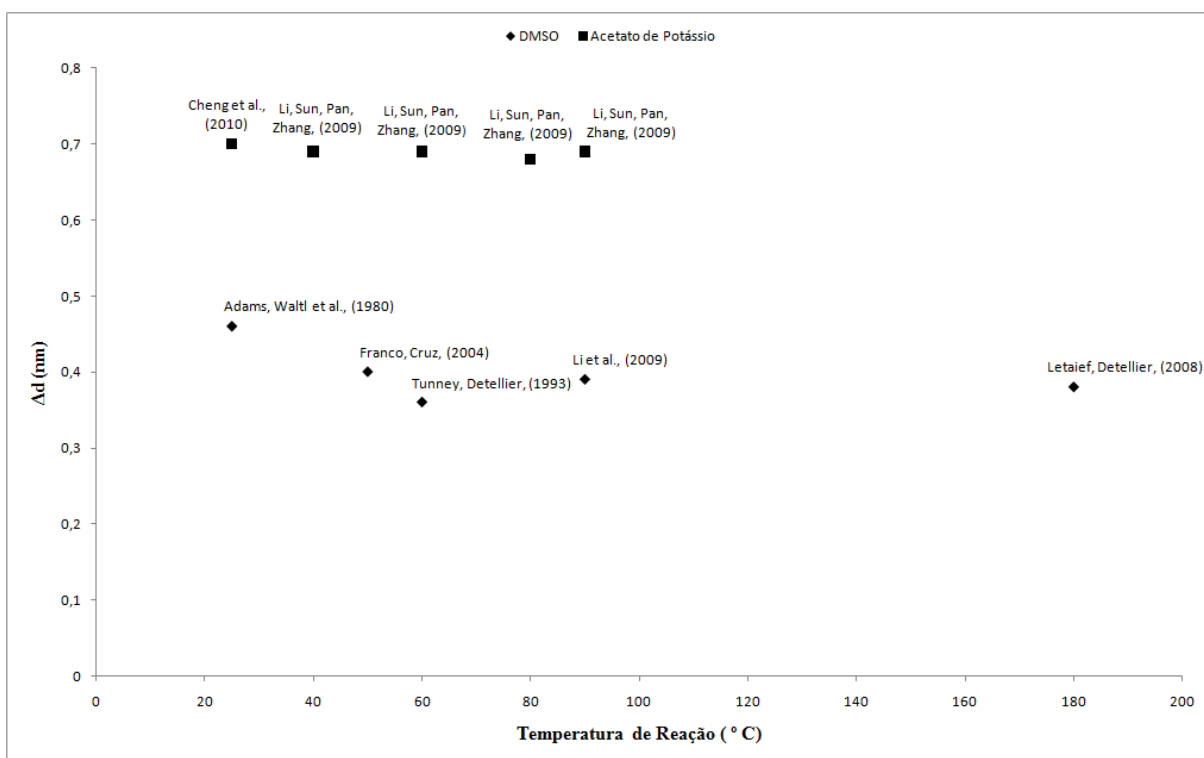


Figura 18. Influência da temperatura de reação do espaçamento interlamelar.

Observa-se pela Figura 19 que o tempo de reação não influencia no espaçamento interlamelar. Este comportamento pode ser causado devido ao tamanho homogêneo das

moléculas que intercalaram a argila. O intervalo de temperatura escolhido indica que a temperatura não influencia na análise do gráfico.

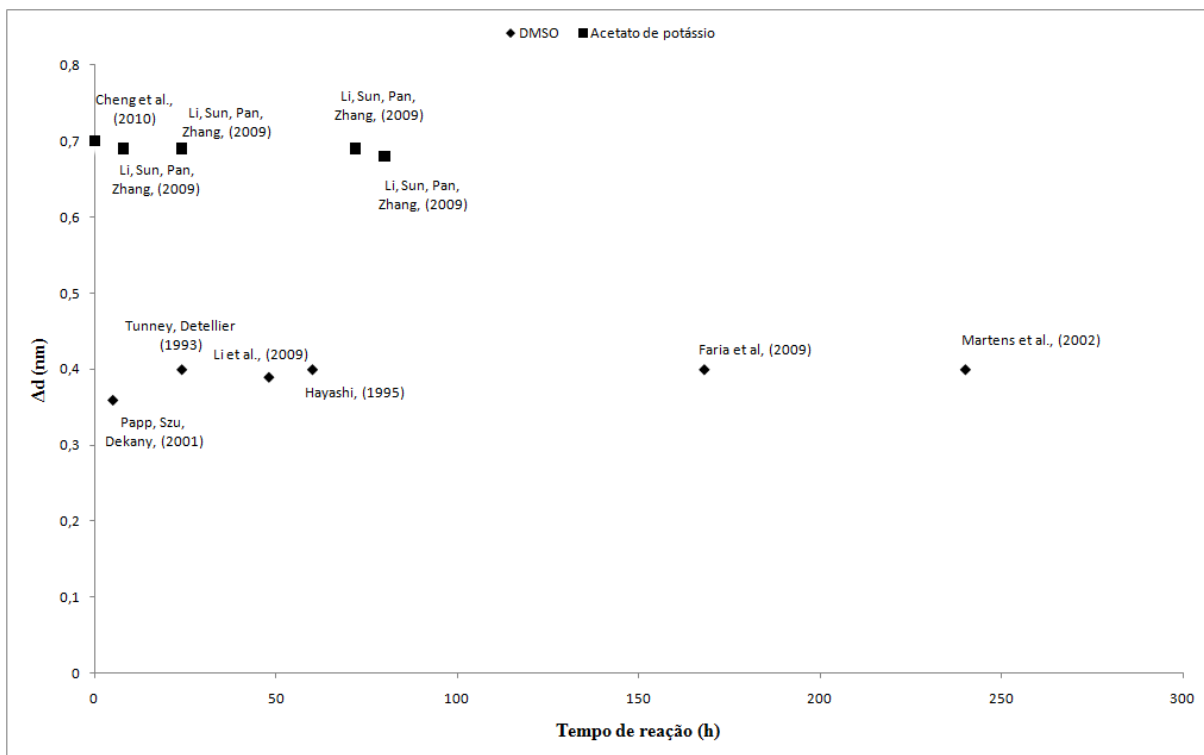


Figura 19. Influência do tempo de reação no espaçamento interlamelar. Os dados retirados de trabalho que utilizaram temperaturas entre 65-90°C.

Pela Figura 20 observa-se a influência do t_R na razão de intercalação. Tanto para os autores que trabalharam com DMSO como para os que trabalharam com o AcK, observa-se que houve um aumento da RI com o aumento no t_R para temperaturas entre 20-25°C. Novamente, o intervalo de temperatura escolhido indica que a temperatura não influencia na análise do gráfico.

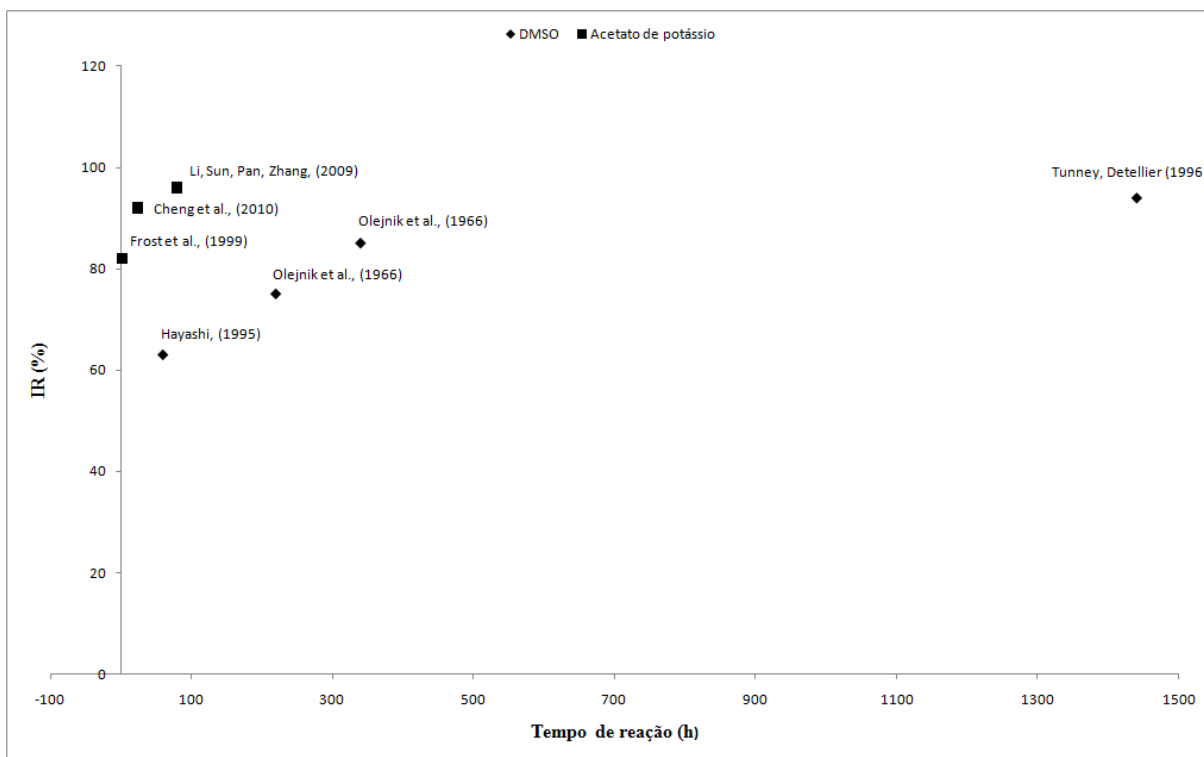


Figura 20. Razão de intercalação (%RI) em função do tempo de reação em temperaturas entre 20-25°C para as moléculas de DMSO e acetato de potássio.

A Tabela A.2 do Apêndice ilustra os trabalhos de vários autores na co-intercalação da caulinita, isto é, houve uma segunda intercalação de moléculas orgânicas na caulinita já intercalada por moléculas de DMSO, NMF, e outras. A Tabela 4 ilustra o intervalo (I), frequências (n) das T_R e tempo t_R de reações bem como espaçamento interlamelar (Δd) obtidas das Tabelas A.1 e A.2 do Apêndice A.

Tabela 4. Intervalo (I), frequências (n) de temperatura e tempo de reações e espaçamento interlamelar (Δd) para intercalação e co-intercalação obtidas das Tabelas A.1 e A.2 (Apêndice A).

Médias, máximos e mínimos	Intercalação (vide Tabela A.1)		Co-Intercalação (vide Tabela A.2)	
	I	n	I	n
$T_R(^{\circ}C)$	0 ÷ 40	15	0 ÷ 40	5
	40 ÷ 80	13	40 ÷ 80	1
	80 ÷ 160	8	80 ÷ 160	8

	160 ± 240	3	160 ± 320	12
	total	39		26
t_R (h)	<i>I</i>	<i>n</i>	<i>I</i>	<i>n</i>
	0 ± 80	25	0 ± 80	26
	80 ± 160	3	80 ± 160	3
	160 ± 240	4	160 ± 240	1
	240 ± 320	5	240 ± 320	0
	320 ± 400	1	320 ± 400	0
	400 ± 480	0	400 ± 480	1
	Total	38		31
Δd (nm)	<i>I</i>	<i>n</i>	<i>I</i>	<i>n</i>
	0 ± 0,40	30	0 ± 0,40	18
	0,40 ± 0,80	10	0,40 ± 0,80	5
	0,80 ± 1,20	0	0,80 ± 1,20	1
	1,20 ± 1,60	1	1,20 ± 1,60	1
	Total	41		25

A Tabela 4 indica que houve uma maior frequência ($n = 12$) em temperaturas maiores de reação (T_R) entre 160-360°C que para as temperaturas de intercalação que obteve uma maior frequência ($n = 15$) para o intervalo de temperatura de 0-80°C. Segundo Gardolinski (2005) o aumento da T_R para a co-intercalação tem como objetivo facilitar a difusão das moléculas co-intercalantes para o espaço interlamelar da caulinita. Gardolinski também afirma que o aumento da temperatura serve para que o agente co-intercalante reaja com o agente de intercalação, geralmente, DMSO e NMF ou reaja com a hidroxila entre as lamelas e na superfície da caulinita. Pela Tabela 4 também observa-se que houve maiores frequências para tempos de reação (t_R) maiores na intercalação do que a co-intercalação. Maiores frequências ($n = 26$) para menores tempos utilizados para a co-intercalação pode estar associado à redução do tempo de exposição das moléculas a altas temperaturas, e, desta forma, reduzir a degradação das moléculas co-intercalantes. Também observa-se pela Tabela 4 que as frequências para o espaçamento interlamelar (Δd) obtido foram semelhantes para a intercalação e co-intercalação. Este resultado

mostra que tanto a intercalação quanto a co-intercalação não influenciaram o espaçamento interlamelar da caulinita.

2.2.2 Síntese de nanocompósitos por meio da polimerização *in situ*

Ishida e Campbell (2000) mostraram que embora vários trabalhos já tenham tido êxito na produção de nanocompósitos do tipo polímero-argila, uma grande dificuldade que ainda persiste durante a sua obtenção é a intercalação de moléculas poliméricas entre as camadas de argilas lamelares. A polimerização *in situ* consiste na intercalação do monômero líquido entre as lamelas de silicato, desta forma ocorrendo a polimerização do monômero e o crescimento das cadeias poliméricas entre as lamelas da argila, resultando em um nanocompósito polimérico. Uma vantagem deste método é que as superfícies das lamelas ficam bem dispostas entre as moléculas poliméricas como um efeito de “amarrar” as lamelas. Trabalhos sobre a produção de nanocompósitos *in situ*, utilizando a caulinita como nanopartícula, serão apresentados a seguir.

Komori *et al.* (1999) utilizaram uma polimerização *in situ* em solução para a produção do nanocompósito de poli(acrilamida)-caulinita (PAAm-Kao). Primeiramente, a caulinita foi pré-intercalada por moléculas de NMF, e em seguida, intercalou-se o monômero por uma hora a temperatura de 300°C. Após a polimerização, foi feita uma análise de raios X e observou-se que a distância interlamelar aumentou de 0,72 nm (caulinita pura) para 1,13 nm após a polimerização. Entretanto, observou-se que não houve esfoliação da caulinita na matriz polimérica. Após a polimerização também foi feito um tratamento térmico do nanocompósito poliacrilonitrila-caulinita em duas temperaturas (460 e 620°C) a uma taxa de aquecimento de 4°C/min. Para as temperaturas de 460°C, obteve-se um espaçamento interlamelar de 1,27 nm e para a temperatura de 620°C, um espaçamento de 1,5 nm. Este aumento no espaçamento interlamelar de 0,55 nm e 0,78nm para as temperaturas de 460°C e 620°C, respectivamente, foi devido à desidroxilação entre as lamelas de caulinita. Os autores não conseguiram a esfoliação das lamelas da caulinita na matriz polimérica, apesar do tratamento térmico. Foi obtida a intercalação do polímero degradado entre as lamelas de outra fase da caulinita chamada metacaulinita, obtida a 620°C. Este resultado, apesar de trabalhoso, não tem importância tecnológica por terem obtido um nanocompósito polimérico com o polímero na forma degradada. O autor poderia ter previsto o resultado, uma vez

que a transformação da caulinita em metacaulinita se dá entre 700-900°C e segundo De Paoli (2005) a temperatura de degradação de materiais orgânicos está em um intervalo 200-400°C.

Itagaki *et al.* (2001a) trabalharam com a produção do nanocompósito poli(β -anilina)-caulinita por meio da polimerização por policondensação. Primeiramente, realizou-se um pré-tratamento da caulinita com o NMF em uma solução aquosa. Em seguida, mudou-se para uma solução de acetato de amônia. A solução foi centrifugada e obteve-se a caulinita intercalada com o acetato de amônia. Em seguida intercalou-se a β -anilina na caulinita pelo uso de uma solução aquosa. Este produto foi aquecido até 205°C em atmosfera de nitrogênio para que ocorresse a polimerização. Observou-se na difração de raios X um aumento de espaçamento interlamelar de 0,72 nm, referente à caulinita pura, para 1,11 nm, após a polimerização. As curvas de análise térmica diferencial (TDA) mostraram que o nanocompósito teve mais estabilidade térmica que o polímero puro. Apesar de os pré-tratamentos de intercalação das moléculas de NMF e acetato de amônia, o nanocompósito não esfoliou.

Azevedo *et al.* (2004) utilizaram as propriedades oxidativas da caulinita para polimerizar o monômero anilina ao invés de usar o persulfato de amônio ou outros agentes oxidantes. A intercalação e a polimerização da anilina na argila foram feitas em meio ácido, no qual o argilomineral foi tratado com uma solução de 0,5M de anilina e 1M de ácido sulfúrico por 5 dias sob agitação. A capacidade catalítica do argilomineral foi devido ao teor de ferro, juntamente com outras propriedades catalíticas do argilomineral. Pela difração de raio-X foi observado um espaçamento entre 8,95 Å e 13,6 Å. Apesar de se ter obtido um aumento interlamelar, não foi constatada uma esfoliação da argila na matriz polimérica. Os autores também não fizeram testes mecânicos ou de barreira a gases para avaliação do desempenho do material.

Xuening *et al.* (2005) prepararam um nanocompósito polimérico de poliestireno maleico/caulinita (PSMA-Kao) via polimerização radicalar. Para isto eles também utilizaram um pré-tratamento do reforço com DMSO e em seguida, a polimerização foi realizada em uma solução de dimetilformamida (DMF), utilizada como solvente para a polimerização. Utilizou-se o iniciador peróxido de benzoíla (BPO) dissolvido em uma solução de Anidrido maleico-Kao-DMSO-DMF sob agitação. Na análise em DRX observou-se que não houve nenhum pico no difratograma do PSMA-Kao (3%wt%), sugerindo que ocorreu uma completa esfoliação. Este resultado foi confirmado por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Pela análise termogravimétrica (TGA) observou-se que para o nanocompósito PSM-Kao (7%wt) obteve-se

uma maior estabilidade térmica em relação aos reforçados em quantidades de 1%, 3% e 5%-Kao.

Elbokl e Detellier (2006) produziram um nanocompósito de poliestireno/caulinita (PS-Kao). Para isto foi necessária primeiramente a pré-intercalação da caulinita com DMSO, gerando-se o composto DMSO-Kao. A polimerização foi via radical livre utilizando-se o BPO como iniciador. A análise por raios-X mostrou um pico de 7,1 Å para a caulinita pura e 11,2 Å para a caulinita intercalada com o poliestireno PS-Kao. A análise TGA para o nanocompósito PS-Kao mostrou uma perda de massa de quase 12% entre as temperaturas 505,8°C e 370°C, que corresponde à fração orgânica interlamelar e à desidroxilação da caulinita. O restante da massa formou a metacaulinita. A análise de DTA do nanocompósito caulinita-poliestireno não mostra picos endotérmicos, indicando que não há substâncias cristalinas no nanocompósito. Apesar de intercalada, a caulinita não esfoliou na matriz polimérica.

Zhang *et al.* (2007) produziram um nanocompósito polimérico por meio da técnica de copolimerização por suspensão inversa utilizando caulinita (Kao) e o iniciador persulfato de potássio (KPS). Os autores utilizaram os monômeros ácido acrílico (AA) e acrilato de sódio (AA_{Na}) juntamente com a caulinita em quantidades de wt% (0,00 g), 5wt% (0,321 g), 10wt% (0,642 g), 15wt% (0,963 g), 20wt% (1,248 g). Para a intercalação da caulinita foi usado DMSO, obtendo-se o produto DMSO-Kao. Em seguida, foi feita a intercalação do DMSO-Kao com o AcK, obtendo-se o produto DMSO-AcK-Kao. A análise em raios-X mostrou um aumento da distância interlamelar de 0,72nm (caulinita pura) para 1,43nm (caulinita intercalada). Observou-se um esfoliamento para o nanocompósito formado pelo copolímero poli(AA-AA_{Na}) intercalado ao produto DMSO-KAc-Kao. Neste caso, utilizou-se a caulinita em quantidade de 20wt% (1,248 g). Os outros nanocompósitos utilizando o copolímero mais caulinita em quantidades de wt% (0,00 g), 5wt% (0,321 g), 10wt% (0,642 g), 15wt% (0,963 g), não apresentaram esfoliamento. Os autores apresentaram somente as caracterizações por DRX, TEM e FT-IR, não apresentaram nenhum teste adicional para caracterização do produto como testes mecânicos de tração e impacto como também anti-chamas e barreira a gases.

Elbokl e Detellier (2008) produziram o nanocompósito poli(metacrilamida)-caulinita. Para isto utilizaram o DMSO e o NMF como pré-intercaladores. A solução de caulinita e NMF (NMF-Kao) foi mantida por 1 mês para que ocorresse o máximo de intercalação (10,5 Å). Em seguida foi feita a intercalação com monômero metacrilamida (MAC) produzindo o NMF-Kao-MAC.

Neste trabalho utilizou-se tratamento térmico para polimerizar a metacrilamida entre as lamelas da caulinita sem a presença de um catalisador. Para o tratamento térmico, a amostra foi aquecida a uma taxa de $4^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em um forno programável e mantida por 2 horas a 150°C e por 3h a 100°C . O resultado pode ser observado por uma ligeira expansão do espaçamento basal para $12,5\text{\AA}$ (150°C) e $12,9\text{\AA}$ (100°C) para o produto polimetacrilamida/caulinita (Kao-PMAC). Observou-se que não houve esfoliação. Na TGA a amostra Kao-MAC (1%) mostra uma perda de massa referente às moléculas orgânicas entre as lamelas correspondentes a $491,7^{\circ}\text{C}$. Já o nanocompósito Kao-PMAC teve 2,5% de perda referente à degradação das cadeias poliméricas a $503,1^{\circ}\text{C}$. Isso demonstra uma maior estabilidade térmica do nanocompósito Kao-PMAC, em comparação com a amostra de Kao-MAC, que é uma indicação de que a polimerização de metacrilamida foi alcançada no espaço interlamelar por tratamento térmico.

Essawy (2008) produziram um nanocompósito de caulinita e polimetacrilato de metila (PMMA-Kao). Para isto utilizou-se a polimerização em emulsão no qual utilizou um dos componentes o iniciador redox $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. A caulinita foi pré-intercalada com DMSO e MeOH resultando no produto caulinita/DMSO/MeOH. Após a polimerização com MMA, observou-se na análise em raio X que não houve picos, indicando a esfoliação da caulinita na matriz polimérica. A esfoliação foi confirmada porTEM. Observou-se que as camadas da caulinita encontram-se homogeneamente dispersas na matriz de PMMA. A estabilidade térmica foi analisada por TGA. Para o nanocompósito PMMA-Kao, a temperatura de degradação ficou em torno de $200\text{-}210^{\circ}\text{C}$. A temperatura de degradação do PMMA puro mostrou-se $11\text{-}28^{\circ}\text{C}$ menor que a do nanocompósito PMMA-Kao. Este aumento deve-se às lamelas da caulinita que esfoliaram na matriz polimérica, juntamente com a adesão entre o polímero e as lamelas, as quais têm uma grande área superficial. A análise por DSC mostrou que a temperatura de transição vítrea(T_g) do nanocompósito é $16\text{-}23^{\circ}\text{C}$ menor que a do polímero PMMA puro, que tem uma T_g de 100°C . Este decréscimo foi atribuído à distribuição das lamelas de silicato na matriz polimérica. A presença das lamelas na matriz evita a movimentação das macromoléculas de PMMA.

Jia *et al.* (2008) produziram um nanocompósito polimérico de poli(vinil álcool)/caulinita (PVA-Kao). Eles realizaram a polimerização via radical livre em massa utilizando como iniciador BPO. A caulinita (Kao) foi pré-tratada com DMSO(DMSO-Kao) e hidrolisada com hidróxido de sódio (NaOH) resultando no nanocompósito PVA-Kao. O nanocompósito PVA-Kao (5%wt) foi caracterizado por raio-X e constatou-se que não houve picos referentes à caulinita intercalada na

matriz, sugerindo que houve esfoliação, o que foi confirmado pela análise por TEM. A análise por TGA do nanocompósito mostrou que quanto maior a quantidade de caulinita maior a estabilidade térmica. Isto se deve à estabilidade térmica da caulinita em relação ao PVA. A Tg e temperatura de fusão (Tm) foram analisadas por DSC. Os resultados mostraram que quanto maior a quantidade de caulinita, maior é a Tg. Isto indica que com o aumento do teor de caulinita as moléculas do polímero perdem um pouco as suas movimentações. A esfoliação da caulinita na matriz polimérica ocasionou uma maior interação com lamelas de silicato e o polímero PVA. Observou-se uma influência da caulinita na temperatura de fusão, o que indica que os cristais foram impedidos de se formar devido às lamelas de silicato. Este resultado demonstrou que houve influência do nanoreforço nas propriedades do nanocompósito.

Li *et al.* (2008) produziram o nanocompósito polimetacrilato de metila/caulinita (PMMA-Kao) pela técnica da polimerização via radical livre. Utilizou-se BPO como iniciador. Foi feito um tratamento de pré-intercalação com DMSO-Kao. A reação do monômero metacrilato de metila (MMA) foi feita a temperatura ambiente e sobre agitação. Para a produção do nanocompósito foram utilizadas quantidades de caulinita de 5% em peso em relação ao monômero. Por análise de raios X observou-se que para o nanocompósito PMMA-Kao não houve pico em relação ao pico da caulinita pura (0,72 nm), indicando que as lamelas de caulinita esfoliaram na matriz polimérica. A análise microscopia eletrônica de varredura (MEV) confirmou a esfoliação da caulinita na matriz polimérica. Também se realizou análise por TGA e constatou-se que o nanocompósito PMMA-Kao é mais estável que o PMMA. Isto indica que o nanocompósito tem uma estabilidade térmica devido à intercalação do PMMA nas lamelas da caulinita. Também por DSC observou-se que a Tg do nanocompósito PMMA-Kao é maior que a do PMMA puro, o que também se atribuiu à intercalação das moléculas entre as lamelas de caulinita, as quais têm uma maior estabilidade térmica. Neste trabalho também foram realizados testes mecânicos. Observou-se que as propriedades mecânicas como módulo de Yong e tensão de escoamento do PMMA-Kao foram maiores que as do PMMA puro devido à interação entre as lamelas de caulinita e o PMMA.

Essawy *et al.* (2009) sintetizaram um nanocompósito, com matriz de polimeilmetacrilato, por meio da polimerização em emulsão. A caulinita foi pré-intercalada com uréia (Kao-U). Neste trabalho utilizou-se como iniciador redox o persulfato de potássio. Foi medida a taxa de polimerização com este iniciador e comparada com a taxa de polimerização do nanocompósito

utilizando a caulinita não-modificada (Kao) e modificada com uréia (Kao-U). Observou-se que a caulinita modificada com uréia apresentou um pequeno aumento na taxa de polimerização em relação ao iniciador redox. Este aumento foi devido à uréia intercalada entre as lamelas da caulinita.

Sun *et al.* (2010) produziram um nanocompósito poliacrilonitrila-caulinita (PAN-Kao) preparada por polimerização em emulsão. A caulinita foi pré-intercalada com DMSO, MeOH e Ack em meio aquoso. Para esta polimerização, utilizou-se KPS como iniciador e como surfactante o sódio lauril benzenosulfato (DBS). Intercalou-se o DMSO-MeOH-Kac-Kao (5, 10, 15%wt)/PAN por 24, 48 e 72 horas. Observou-se que o nanocompósito que utilizou a caulinita intercalada por 72 horas esfoliou na matriz polimérica, enquanto que para 24 e 48 horas não houve esfoliação. Isto foi confirmado com TEM utilizando a caulinita em (20%wt) intercalada por 72 horas. Em relação às propriedades térmicas, para o nanocompósito com 10%wt obteve-se uma maior estabilidade térmica em relação aos com 5 e 10%wt de caulinita. Isso ocorreu porque as nanopartículas lamelares impediram a movimentação das moléculas de polímeros. Assim, o nanocompósito foi obtido com eficiência. Outros testes como anti-chama e tração não foram realizados pelos autores.

A Tabela 5 resume todas as referências apresentadas nesta seção para a obtenção de nanocompósitos *in situ* polímero-argila. A segunda coluna apresenta a técnica de produção *in situ* do nanocompósito, a terceira a matriz polimérica utilizada, a quarta a molécula intercalante (MI), a quinta coluna apresenta o espaçamento alcançado (Δd) e, finalmente, a sexta coluna mostra as caracterizações realizadas.

Tabela 5. Diferenças sobre a obtenção de nanocompósitos *in situ* polímero-argila.

Referências	Polimerização <i>in situ</i>	Polímero	MI	Δd (nm)	Caracterizações
Komori <i>et al.</i> (1999)	Suspensão	PAAm	NMF	0,41	RMN, DRX, (C, H, N), IR
Itagaki <i>et al.</i> (2001)	Policondensação	P- β -A	NMF	0,39	DRX, IR, RMN, TG- TDA

Azevedo <i>et al.</i> (2004)	Solução	PANI	não utilizou	0,65 e 0,19	DRX, FTIR
Xuening <i>et al.</i> (2005)	Solução	PSMA	DMSO	esfoliou	DRX, TEM, FTIR, TGA
Elbolkl e Detellier (2006)	Solução	PS	DMSO	0,40	DRX, NMR, FTIR, TGA
Zhang <i>et al.</i> (2007)	Suspensão Inversa	P (AA-AA _{Na})	DMSO	esfoliou	DRX, TEM, FTIR
Elbolkl e Detellier (2008)	Massa	PMMA	DMSO	0,54 e 0,76	DRX, FTIR, NMR
Essaway <i>et al.</i> (2008)	Emulsão	PMMA	DMSO	esfoliou	DRX, FTIR, DSC, TGA, TEM
Jia <i>et al.</i> (2008)	Solução	PVA	DMSO	esfoliou	DRX, FTIR, DSC, TGA, TEM
Li, Zhang e Pan (2008)	Solução	PMMA	DMSO	esfoliou	DRX, FTIR, SEM, TGA-DTA, UV
Essawy <i>et al.</i> (2009)	Emulsão	PMMA	Uréria	esfoliou	DRX, TGA, DSC,
Sun <i>et al.</i> (2010)	Emulsão	PAN	DMSO	esfoliou	DRX, FTIR, TGA, DSC, TEM

Dentre as várias técnicas mostradas na Tabela 5 todas apresentaram um aumento interlamelar da caulinita após a polimerização. Também foi notado que na maioria trabalhos houve esfoliação das lamelas da argila na matriz polimérica. As moléculas de intercalação são também mostradas e contribuíram para o aumento do espaçamento interlamelar. Observa-se que apesar dos vários trabalhos na área, em alguns a esfoliação não é observada. Pela Tabela 5 observa-se que a maioria das matrizes poliméricas são de PS ou PMMA. Nota-se que a grande maioria dos trabalhos apresenta apenas análises térmicas, ficando análises mecânicas e ópticas em segundo plano. Isto mostra que ainda há muito a ser explorado nesta área.

2.2.3 Produção de nanocompósitos polimérico por meio da técnica de intercalação por fusão

Nesta técnica não é necessário que a argila esteja imersa em solvente. A argila lamelar é intercalada por um polímero no estado fundido. Segundo Ishida *et al.* (2000) polímeros termoplásticos podem ser misturados mecanicamente por métodos convencionais como extrusão, injeção e também por métodos não convencionais como fusão do polímero em pó, fusão do polímero em solução e outros métodos que são reportados neste trabalho de revisão. A técnica de fusão é um método viável industrialmente, sendo que já existem aplicações industriais. Segundo Camargo *et al.* (2009) este método é muito utilizado em poliolefinas, que fazem parte da maioria dos polímeros utilizados em engenharia.

Nesta seção foram abordadas várias técnicas para a produção de nanocompósitos poliméricos por intercalação por fusão ou *melt blending* utilizando a caulinita como nanoreforço.

Tunney e Detellier (1996) produziram um nanocompósito utilizando o polietilenoglicol (1000 e 3400) PEG-1000 e PEG-3400 e caulinita modificada (PEG1000-Kao) e (PEG-3400-Kao). A caulinita utilizada foi intercalada com DMSO resultando em DMSO-Kao e intercalada com NMF, resultando em Kao-NMF. Para a fusão do PEG1000 e PEG3400 utilizou-se um funil redondo de 50mL aquecido em um banho. Primeiramente, realizaram-se duas fusões: uma com PEG-1000 + Kao-DMSO e outra com PEG-1000 + Kao-NMF. A primeira (PEG-1000 + Kao-DMSO) foi realizada em um banho com temperatura de 155°C por 216 h (9 dias). O produto foi centrifugado com MeOH e o produto foi seco a 100°C por 3 dias. O produto foi analisado em raio X e observou-se um espaçamento de 11,12Å contra 7,8Å da caulinita pura. Para a segunda (PEG-1000 + Kao-NMF), utilizando as mesmas condições da primeira fusão, observou-se que o NMF não é estável a temperatura de 155°C. Então se utilizou outro procedimento, aquecendo lentamente o PEG1000 juntamente com Kao-NMF desde a temperatura ambiente até 70°C. Esta mistura permaneceu a esta temperatura por 3 dias, quando então aumentou-se até a temperatura 160°C, estabilizando-se nesta temperatura por 4 dias. Na análise de raios X observou-se um espaçamento basal de 11,01Å em relação a 7,8Å da caulinita pura. Também foram preparadas 3 fusões com o Kao-PEG100 em temperaturas de 200 e 100°C e soluções a base de água e 1,4 dioxano. Observou-se na análise de raios X que a distância foi de 7,16Å, para as três amostras. Para a fusão das 3 amostras de PEG3400 utilizou-se as mesmas condições do PEG1000, porém com as temperaturas de 155, 190 e 200°C, utilizando-se só DMSO como agente de intercalação.

A análise em raios X mostrou um espaçamento basal de 11,16; 11,19 e 7,2Å para as temperaturas de fusão 155, 190 e 200°C respectivamente. O aumento do espaçamento entre as lamelas deu-se devido à intercalação das moléculas de PEG. Neste trabalho não houve esfoliação da caulinita no polímero.

Gardolinski *et al.* (2000) utilizaram o polietileno óxido (PEO) e o polihidroxibutirato (PHB). A caulinita foi pré-intercalada com DMSO (Kao-DMSO), obtendo-se o produto na forma de pó. Então misturou-se a caulinita com o polímero PEO, também na forma de pó. A mistura foi homogeneizada em câmara vibradora por 30 min. Em seguida, a mistura foi levada em um bécker que foi aquecido até a sua fusão (130°C por 4 dias em atmosfera aberta). Para o PHB e Kao-DMSO foi realizado o mesmo procedimento que o utilizado para o PEO e Kao-DMSO. Neste caso, utilizou-se uma temperatura de fusão de 140°C por 5 dias em atmosfera aberta. Foi observado em raios X que a distância interlamelar obtida para o nanocompósito PEO-Kao-DMSO foi de 1,116 nm e para o PHB-Kao-DMSO foi de 1,170 nm em relação à caulinita pura de 0,716 nm, o que foi confirmado pela morfologia da caulinita após a intercalação dos polímeros sendotambém não foi constatada esfoliação.

Itagaki *et al.* (2001) obtiveram o nanocompósito polimérico pela técnica de fusão utilizando Nylon6 e Nylon6-caulinita. A caulinita foi pré-intercalada com ácido 6-aminohexanóico (AHA). Primeiramente, eles misturaram a caulinita modificada com o Nylon6, utilizando uma extrusora dupla rosca aquecida, obtendo o produto Nylon6-caulinita. Em seguida foi misturado, também por extrusão, o Nylon6 puro e a mistura Nylon6-caulinita. Realizou-se o ensaio de impacto Izod e os resultados foram semelhantes para o nylon com e sem reforço. Desta forma, concluíram que o reforço do Nylon6 com a caulinita modificada não apresentou melhoras significativas.

Cabedo *et al.* (2004) produziram um nanocompósito por meio da técnica de fusão utilizando uma extrusora com por um tempo de 10 min a uma temperatura de 210°C com uma rotação da rosca de 100 rpm. Utilizou-se o polímero polietilenovinilálcool (PEVOH) com uma caulinita pré-intercalada com DMSO e MeOH. Observou-se na análise de raios X que houve a esfoliação da caulinita na matriz polimérica.

Ammala *et al.* (2007) produziram o nanocompósito polimérico utilizando a poli(m-xileno adipamida)-caulinita e poli(m-xileno adipamida)-montmorilonita. A caulinita foi pré-tratada em uma ácido carboxílico com amônia funcionalizada. Os autores utilizaram uma extrusora dupla

rosca a temperatura 262°C com 134 rpm. Observou-se por TEM que houve esfoliação da caulinita na matriz polimérica, porém observou-se que a montmorilonita esfoliou-se mais facilmente. A análise por DSC mostrou que o nanocompósito a poli(m-xileno adipamida)/caulinita mostrou um ligeiro aumento da Tg em relação ao polímero puro. A cristalinidade do nanocompósito poli(m-xileno adipamida)/caulinita foi maior que a do nanocompósito poli(m-xileno adipamida)-montmorilonita.

Chang *et al.* (2007) produziram um nanocompósito polimérico formado por nano-hidroxil alumio oxalato(nano-HAO), nano-caulim e uma blenda polimérica composta de polietileno de baixa densidade (LDPE) e uma borracha de composição etileno-propileno-dieno (EPDM). O nano-HAO foi produzido por decomposição térmica da caulinita a 320°C, resultando em um hidróxido de alumínio sólido de tamanho 200-300 nm de diâmetro e 80-90 nm de espessura. Já o nano-caulim também foi produzido por decomposição térmica da caulinita a 209°C, resultando em uma partícula de 20-50 nm de espessura e 80-90 nm de diâmetro. Os nanocompósitos foram obtidos a partir de uma extrusora de dupla rosca e, em seguida, foram confeccionados corpos de provas utilizando uma extrusora monorrosca. Foram realizados os testes anti-chamas como chamas com índice de absorção de oxigênio (LOI), retardante de chama UL94, taxa de emissão de calor (RRH), taxa total de emissão de calor (TRH) e a taxa de calor de combustão em função do tempo. Para o teste de LOI observou-se que para o nanocompósito em que foi utilizado uma combinação (1:5) do nano-caulim e nano-HAO obteve-se resultado superior quanto ao LOI quando comparado ao nanocompósito utilizando os dois reforços isoladamente. Este resultado deve-se ao efeito sinérgico entre o nano-caulim e nano-HAO, que contribuíram para impedir o desenvolvimento de gases envolvidos na combustão.

O polímero Polihidroxibutirato (PHB) é temicamente instável tornando-se difícil o seu processamento. Sanchez-Garcia *et al.* (2008) produziram um nanobiocompósito utilizando o polihidroxibutirato (PHB) e caulinita modificada quimicamente com a finalidade de melhorar a sua estabilidade térmica. Utilizaram misturador interno a uma temperatura de 182°C por 60 min a uma rotação de 60rpm. Em seguida, misturaram o PHB-1%caulinita/PHB puro e PHB-4%caulinita/PHB puro. A mesma quantidade PHB/caulinita foi processada com a presença de um agente compatibilizante poli (ϵ -caprolactones) PCL. Pela análise em MEV observou-se que os polímeros PHB-caulinita/PHB puro/PCL foram mais miscíveis que PHB-caulinita/ PHB puro sem o agente compatibilizante PCL. Em uma análise em MEV foi notado que as partículas de

caulinita estão mais bem dispersas na blenda com o uso do compatibilizante do que sem o compatibilizante. Na análise de raios X observou-se que no nanocompósito PHB-1%caulinita/PHB/PCL houve um aumento da intercalação de 0,70 nm para 1,13 nm. Já para o nanocompósito PHB-4%caulinita/PHB/PCL houve esfoliação da argila na matriz polimérica. O nanocompósito PHB-4%caulinita apresentou aumento de 10% em cristalinidade em relação que ao PHB puro. Provavelmente, a caulinita atuou com agente nucleante durante a cristalização.

Cabedo *et al.* (2009) estudaram a influência de diferentes tipos de processamento por fusão na degradação do nanobiocompósito Polihidroxibutirato-co-valerato (PHBV)-caulinita e (PHBV)-montmorilinita e (PHBV)-cloisita. Os tipos de processamento utilizados foram solvente fundido, miniextrusão e mistura fundida. Foi feita uma análise de raios X para os nanocompósitos produzidos por mini- extrusão. As amostras (PHBV)-5%caulinita e (PHBV)-5%MMT mostraram uma boa dispersão na matriz polimérica. Para o processamento por extrusão, observou-se que o nanocompósito (PHBV)-5%caulinita não mudou o espaçamento basal em relação ao da caulinita pura (0,72 nm), porém observou-se que o tamanho das partículas de caulinita diminui durante o processamento. A degradação durante o processamento por miniextrusão mostrou que o nanocompósito (PHBV)-5%caulinita foi mais estável que os outros nanocompósitos. eles observaram que a água liberada pela argila durante o processamento contribui para a degradação do PHBV. Verificaram que como a caulinita libera menos água que a montmorilonita, o nanocompósito (PHBV)-5%caulinita degradou menos que os outros.

Villanueva *et al.* (2009) produziram um nanocompósito polimérico de polietileno de baixa densidade e caulinita (PEBD-Kao) e polietileno de baixa densidade e montmorilonita (PEBD-MMT) pela técnica de fusão. Eles utilizaram uma extrusora dupla rosca com configurações diferentes. A temperatura durante a extrusão variou entre 170-190°C. A microestrutura foi analisada por raios X, *wide angle x-ray solution scattering* (WAXS), microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e reometria de pequena amplitude. Este trabalho também apresentou uma nova técnica de microscopia que utiliza ultra-som de baixa energia e permite observar o nanocompósito durante o processo de extrusão. A análise por raios X detectou que as amostras de PEBD-MMt apresentaram intercalação do polímero entre as lamelas da MMt organomodificada. Já a caulinita não apresentou intercalação, o que também indica que ela está no estado agregado. Estes resultados foram confirmados por microscopia ótica (MO), TEM e MEV. O ensaio de reometria

de pequena amplitude, utilizada neste trabalho, detectou que o PEBD-Kao apresentou um maior aumento da resistência ao escoamento que o PEBD-MMt. Também se observou que o PEBD-Kao não apresentou a forma agregada durante a fusão e escoamento e que PEBD-MMt apresentou agregação. Este resultado indica que provavelmente o nanocompósito utilizando a caulinita como nanoreforço PEBD-Kao poderá ser utilizado em processamento com extrusão e moldagem por sopro.

Villanueva *et al.* (2010) estudaram a morfologia e propriedades físicas de nanocompósitos utilizando copolímeros funcionalizados de etileno como polietileno anidrido maleico enxertados- (PEMA), poli(etileno-coacrílico ácido) (PEAA), poli(etileno-co-acetato de vinila) (PEAV) e um ionômero de poli(ácido etileno-co-metacrilato), contendo uma pequena fração de poliamida 6 e dois tipos de argilas caulinita e montmorilonita organomodificadas. A produção do nanocompósito por fusão foi feita por uma extrusora dupla rosca a uma temperatura de 140°C e a uma rotação de 100 rpm, no qual misturou-se os grânulos de nanocompósitos. Em seguida, confeccionaram-se placas moldadas por compressão a uma temperatura de 150°C para retiradas de corpos de prova. A análise em raios X mostrou que a caulinita organicamente modificada tem um espaço interlamelar de 1,11 nm (o da caulinita pura é de 0,72 nm) para todas as matrizes citadas. Em relação às propriedades, observou-se que a degradação térmica e reforço mecânico foram melhores para o nanocompósito co-polimérico com a caulinita do que com a montmorilonita. Já para as propriedades de degradação termo-oxidativa de barreira de oxigênio, o nanocompósito com a montmorilonita foi melhor que o com a caulinita. Por MET observou-se que a caulinita está parcialmente esfoliada nos polímeros estudados.

Wang C. *et al.* (2010) produziram nanocompósitos poliméricos utilizando uma matriz de poli(metacrilato de metila) (PMMA). As argilas utilizadas como nano-reforço são a caulinita (Kao), montmorilonita (MMt) e hidróxidos duplos lamelares (HDL). A caulinita foi pré-intercalada com o NMF e intercalada com dodecilamina. Para a preparação dos nanocompósitos foi utilizado um misturador a 60°C, 180 rpm por 10 min. Utilizou-se para cada argila uma porcentagem de 3%, 5% e 10% em relação ao PMMA. O material produzido no misturador foi retirado e moído para as análises. Os nanocompósitos foram analisados por raios X, MET e TGA. Foram caracterizadas a morfologia, estabilidade térmica e propriedades anti-chamas. Na análise por raio X observou-se que as o espaçamento entre as lamelas de caulinita reduziram de 0,71 nm para 0,70 nm quando produziu-se o nanocompósito PMMA-Kao, ou seja, não esfoliou. As

condições de processamento podem ter degradado a dodecilamina, o que reduziu o espaçamento basal da caulinita. Nos outros dois nanocompósitos houve um aumento entre as camadas das argilas quando preparados os nanocompósitos PMMA-MMt e PMMA-HDL. A análise em MET confirmou que houve uma melhor intercalação no PMMA para o HDL e MMT do que para a caulinita. Os resultados mostraram que o HDL e a MMt ficaram mais dispersos no PMMA que a caulinita. Os nanocompósitos de PMMA-MMt e PMMA-HDL apresentaram uma maior estabilidade térmica que o PMMA-Kao. A análise em MET confirmou que houve uma melhor intercalação no PMMA para as argilas HDL e MMT do que para a caulinita. Logo, a falta de esfoliação da caulinita no PMMA pode ter sido a causa da inferioridade das propriedades em relação aos outros nanocompósitos. A esfoliação faz com que as lamelas fiquem mais dispersas na matriz, melhorando as propriedades desses materiais.

A Tabela 6 resume os resultados dos trabalhos apresentados nesta seção e mostra o espaçamento interlamelar (Δd) da caulinita quando utilizada com vários polímeros. A Tabela 6 também mostra as principais técnicas de obtenção de nanocompósito por fusão (segunda coluna), sendo que as moléculas utilizadas na intercalação (MI) e as análises realizadas para a caracterização do polímero são mostradas na quarta e sexta colunas, respectivamente.

Tabela 6. Diferenças sobre a produção de nanocompósitos pela técnica de intercalação por fusão.

Referências	Tipo de fusão	Polímero	MI	Δd (nm)	Caracterizações
Tunney e Detellier (1996)	Banho Aquecido	PEG1000	DMSO	0,33	DRX, TGA, FT-IR, DSC, NMR
Tunney e Detellier (1996)	Banho Aquecido	PEG1000	NMF	0,32	DRX, TGA, FT-IR, DSC, NMR
Gardolinski <i>et al.</i> , (2000)	Pó aquecido	PEG	DMSO	0,44	DRX, TG/DSC, FT-IR
Gardolinski <i>et al.</i> (2000)	Pó aquecido	PHB	DMSO	0,45	DRX, TG/DSC, FT-IR
Itagaki, <i>et al.</i> (2001)	Extrusão	Nylon6	AHA	**	(CNH), Impacto
Cabedo <i>et al.</i> (2004)	Extrusão	PEVOH	DMSO	esfoliou parcialmente	DRX, DSC, TGA, TEM

Ammala <i>et al.</i> (2005)	Extrusão	Poli (m- xileno adipi- nato)	Ác. Carb. AmoniaFu- ncionaliza- da	esfoliou	TEM, Viscosimetria, DSC, barreira a gases
Chang <i>et al.</i> (2007)	Extrusão	PEBD	Não utilizou	Não intercalou	DRX, TEM FT-IR
Chang <i>et al.</i> (2007)	Extrusão	EPDM	Não citou	Não intercalou	DRX, TEM FT-IR
Sanchez-Garcia, Gimenez e Lagaron, (2007)	Misturador interno	PHB- 1%Kao- PHB-PCL	Não citou	0,43	DRX, SEM, barreira a gás
Sanchez-Garcia, Gimenez e Lagaron, (2007)	Misturador interno	PHB- 4%Kao- PHB-PCL	Não citou	esfoliou	DRX, SEM, barreira a gás
Cabedo <i>et al.</i> (2009)	Extrusão	PHBV	Não citou	Não intercalou	DRX, SEM, GPC
Villanueva <i>et al.</i> (2009)	Extrusão	PEBD	Não citou	Não intercalou	DRX, TEM, TGA, DSC
Villanueva <i>et al.</i> (2010)	Extrusão	PEMA, PEAA, PEAV	Não citou	0,39	DRX, TEM, TGA, DSC
Wang <i>et al.</i> (2010)	Misturador interno	PMMA	NMF- dodecilam- ina	Não intercalou	DRX, TEM, TGA, DSC

Observa-se que na maioria dos trabalhos sobre a produção de nanocompósitos utilizando a caulinita como reforço pela técnica de fusão houve um tratamento da caulinita com DMSO ou NMF. Este tratamento teve o objetivo de tornar a argila organofílica e aumentar o espaçamento interlamelar. Foi notado que nos nanocompósitos polímeros-argila produzidos por fusão não ocorreu esfoliação da argila em todas as matrizes poliméricas. Um aumento no espaçamento interlamelar foi observado para a caulinita intercalada por DMSO e NMF. Estes aumentos

alcançados confirmam uma maior estabilidade térmica durante o processamento do DMSO e NMF. A alta viscosidade dos polímeros fundidos durante o processamento pode ter contribuído para a pouca esfoliação da argila na matriz polimérica. As técnicas de caracterização foram semelhantes para todos os trabalhos, sendo o DRX e MET técnicas essenciais para a caracterização dos nanocompósitos poliméricos.

2.3.4 Conclusão

Esta seção apresentou uma revisão da literatura sobre a intercalação da caulinita e sobre a produção de nanocompósitos via técnica *in situ* e intercalação por fusão.

A caulinita poder ser intercalada por diversas moléculas, sendo as mais utilizadas o DMSO e NMF. A maioria dos estudos de intercalação utilizando essas duas moléculas teve como objetivo o aumento do espaçamento basal da caulinita bem como tornar a argila organofílica, tornando-a compatível com os polímeros da formação dos nanocompósitos. Existem dois métodos de intercalação da caulinita que são o método do deslocamento e o mecanoquímico, sendo o primeiro o mais utilizado e mais fácil de realizar experimentalmente. Muitos autores utilizaram o método do deslocamento e observaram a influência da T_R , t_R , no Δd como também a influência do t_R no %IR para as moléculas de DMSO e acetato de potássio. Quanto à influência da T_R , observou-se que quanto maior a temperatura obtém-se uma redução do Δd da caulinita. Observou-se que não há influência do t_R no Δd . Para o %IR observou-se que quanto maior o t_R maior é o %IR.

Sobre as técnicas *in situ* e intercalação por fusão para a produção de nanocompósitos conclui-se, dos trabalhos da literatura, que o espaçamento interlamelar alcançado foi maior para os nanocompósitos produzidos *in situ* que em fusão. A alta viscosidade associada a temperaturas elevadas (100-300°C) para a produção de nanocompósitos por fusão pode ter contribuído para o baixo índice de esfoliação. Quanto às caracterizações de nanocompósitos, as técnicas de DRX e MET são as mais utilizadas nas duas vias de produção, pois com essas duas técnicas é possível obter informações sobre a morfologia da argila na matriz polimérica. As matrizes mais utilizadas na produção *in situ* de nanocompósitos são o poliestireno e polimetacrilato de metila, que são polímeros amorfos. Para a produção de nanocompósitos por fusão, utiliza-se em sua maioria, matrizes de polietileno, que é um polímero semicristalino. Para as caracterizações térmicas

utiliza-se, geralmente, a análise por TGA e DSC, para verificar a influência da argila na matriz polimérica.

Com base nesta revisão bibliográfica decidiu-se que a intercalação da caulinita seria feita com as moléculas de DMSO e AcK por ter metodologias bastante simples e resultado de intercalação eficaz. Já para a produção dos nanocompósitos seria realizada por meio da polimerização *in situ* em emulsão, por ser, ainda, pouco vista na literatura e ser método bastante aplicado industrialmente.

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são descritos todos os reagentes, equipamentos utilizados na produção dos nanocompósitos poliméricos. Também é descritos os métodos de coleta e beneficiamento da argila utilizada para produção dos nanocompósitos. Além disso, é descrito as caracterizações da argila e nanocompósitos bem como seus métodos.

3.1 REAGENTES

Estireno:(St) Monômero $C_6H_5CHCH_2$ (pureza 99%, fabricante Sigma Aldrich, Alemanha).
Função: Produzir o polímero durante a reação de polimerização.

Persulfato de potássio: (KPS) $K_2S_2O_8$ (pureza 99%, fabricante Sigma Aldrich, Alemanha).
Função: Iniciador, ou seja, dar início a reação de polimerização.

Caulinita: Oriunda do Estado do Amazonas e beneficiada pela mineradora Arnil União Nordeste.
Função: Ser utilizada como nanopartícula na matriz de poliestireno.

Surfactante: Laurilsulfato de sódio (SLS) $CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$ (P.A., fabricante FMAIA, Brasil).
Função: Estabilizar as gotas de monômero, geração de micelas, e estabilização de partículas durante o seu crescimento na reação de polimerização.

Inibidor: Hidroquinona $C_6H_6O_2$ (pureza 99%, marca Hidroquinon ReagentPlus[®], fabricante Sigma Aldrich, Alemanha). Função: Comercialmente inibidores são adicionados a monômeros para evitar a sua polimerização térmica durante o armazenamento e transporte. Neste trabalho a sua função foi parar ou inibir a reação de polimerização do estireno da amostra retirada do reator.

Água: Utilizou-se água destilada e deionizada em todo o experimento.

Gás Nitrogênio: Gás inerte, grau analítico 5,0 (P.A., White Martins, Brasil). Função: retirar o oxigênio e outros gases dissolvidos nos reagentes durante reação de polimerização.

Hidróxido de sódio: NaOH (P.A., fabricante FMAIA, Brasil). Função: Retirar os estabilizadores e impurezas do monômero estireno no procedimento de lavagem. Também foi utilizado para preparação de amostra para medição da variação do potencial zeta com o pH.

Cloreto de cálcio granulado: CaCl_2 (P.A., fabricante ECIBRA Reagentes Analíticos, Brasil). Função: Agente secante do monômero estireno após lavagem.

Dimetilsulfóxido (DMSO): $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (P.A., fabricante Synth, Brasil). Função: Intercalar as lamelas da caulinita com objetivo de aumentar o espaçamento basal e tornar a argila organofílica.

Acetato de potássio: CH_3COOK (P.A., fabricante ECIBRA Reagentes Analíticos, Brasil). Função: Intercalar as lamelas da caulinita com objetivo de aumentar o espaçamento basal e tornar a argila organofílica.

Tolueno: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (FMAIA, P.A., Brasil). Função: Limpeza do reator.

Acetona: CH_3COCH_3 (TEDIA, P.A.-ACS, USA). Função: Limpeza do reator.

Álcool etílico absoluto: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ (P.A.-A.C.S.), fabricante Synth, Brasil. Função: Preparação de amostra para HRTM e limpeza do reator.

Cloreto de potássio: KCl, Analion, Brasil, utilizado para preparação de amostra para medição da variação do potencial zeta com o pH.

Ácido clorídrico: HCl, Synth, 36,5-38%, Brasil, utilizado para preparação de amostra para medição da variação do potencial zeta com o pH.

3.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

Medidor de pH: (ANALYSER Instrumentação Química, PH 300M, Brasil).

Sonda de pH: (ANALION, V620, Brasil)

Banho termostatzado: (TECNAL, TE-200S, Brasil).

Lavadora ultrassônica: (UNIQUE, Ultra Cleaner USC 28XX, Brasil).

Papel de filtro: (QUALY, diâmetro 18,5mm, gramatura 8g/m², espessura 205µm, cinza 0,5%, maioria dos poros 14µm, permeabilidade 14l/sm² - DIN53887, Brasil)

Estufa: (TECNAL, TE-395, Brasil).

Bomba de vácuo: (FENEM, 089-CAL, Brasil).

Balança analítica de precisão: (TECNAL, MARK210A, precisão: 0,0001g, Brasil).

Balança semi-analítica: (Marte, AS1000C, Brasil).

Agitador magnético: (NOVA ÉTICA, 113-119, Brasil).

Pipetador automático: (KACIL, ASD0010 10/100ul, Brasil).

Reator: Utilizou-se um reator em batelada de aço inoxidável (Büchi Glas Uster, Stirrer Vessel Polyclave Type 4/1.0 L, Suíça) com camisa aquecedora, capacidade de 1,0L, temperatura máxima de 250°C, pressão máxima 60 bar. O reator é equipado com tubo purgador, agitador ciclone magnético (Büchi Glas Uster, ciclone 300, Suíça) acoplado a um servo motor de rotação entre 0-2000rpm, agitador de aço tipo ancora com dois nós modelo 4/1.0 L, caixa de controle de agitação (Büchi Glas Uster, cc 300, Suíça) de voltagem (100-220V). Para o aquecimento e

controle da temperatura do reator utilizou-se um banho termostático (JULABO Labortechnik GmbH, ME-4, Alemanha) equipado com o software de controle e captura de dados Easy Temp Professional versão 2.0. Utilizou-se um condensador de refluxo com temperatura com temperatura do líquido de -6°C . Em todas as reações deste trabalho as condições utilizadas foram as seguintes: temperatura de 60°C , pressão de 1 bar, agitação de 60rpm. A reação ocorreu sob o fluxo 5L/min de $\text{N}_{2(\text{g})}$. A Figura 21 ilustra o esquema do reator utilizado para a produção do nanocompósitos poliméricos.

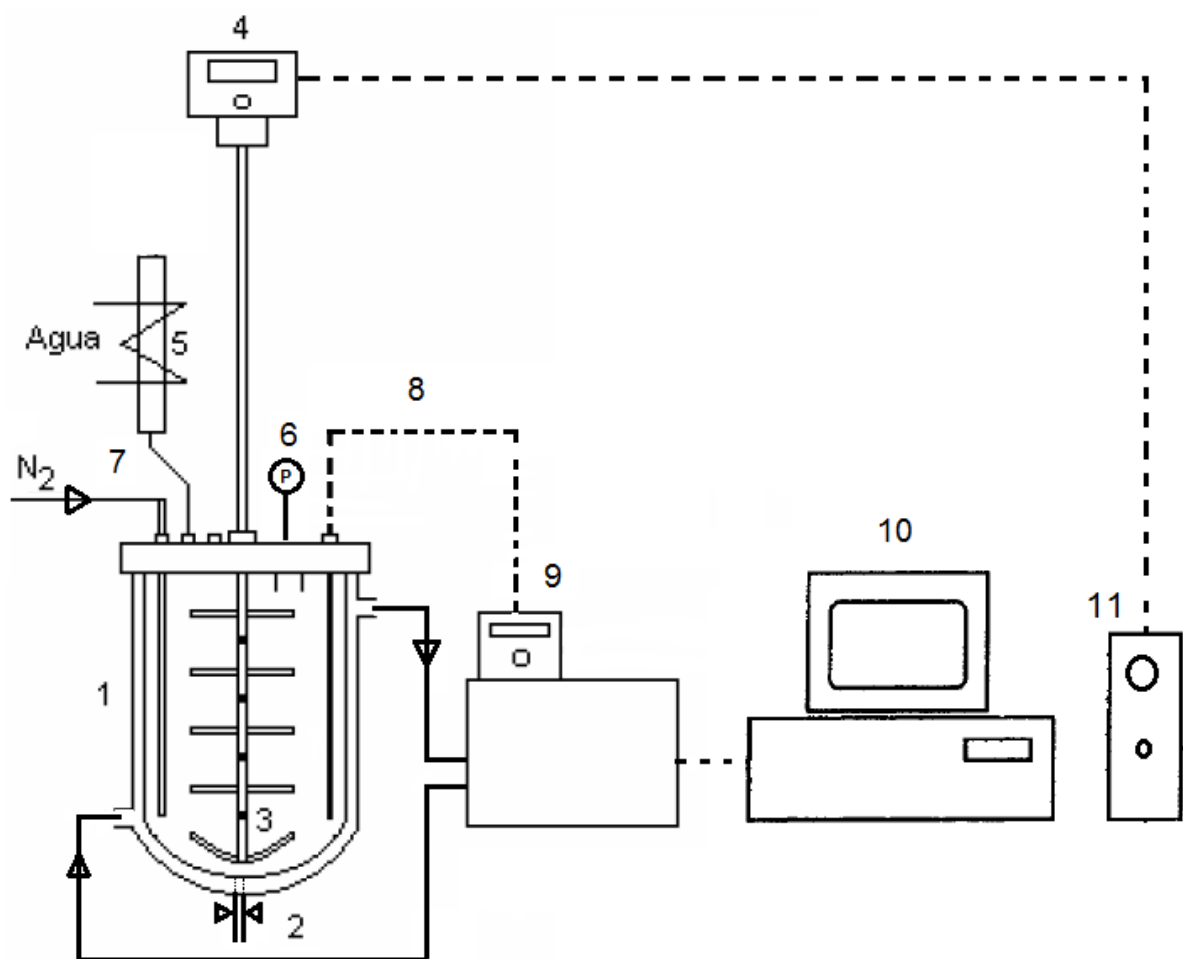


Figura 21. Esquema de funcionamento do reator utilizado nos experimentos. (1) Reator de aço inoxidável com camisa aquecedora. (2) Válvula de coleta de amostra banho (3/4) Agitador, (5) Condensador, (6) Manômetro, (7) Linha de nitrogênio (g), (8) Termopar, (9) Banho termostático do reator, (10) Microcomputador com sistema de controle e captura de dados, (11) Controle de agitação. Adaptado de Araujo *et al.* (2001) e Sayer (2003).

A Figura 22 mostra o reator utilizado com os principais equipamentos para a reação de polimerização em emulsão por processo em batelada.

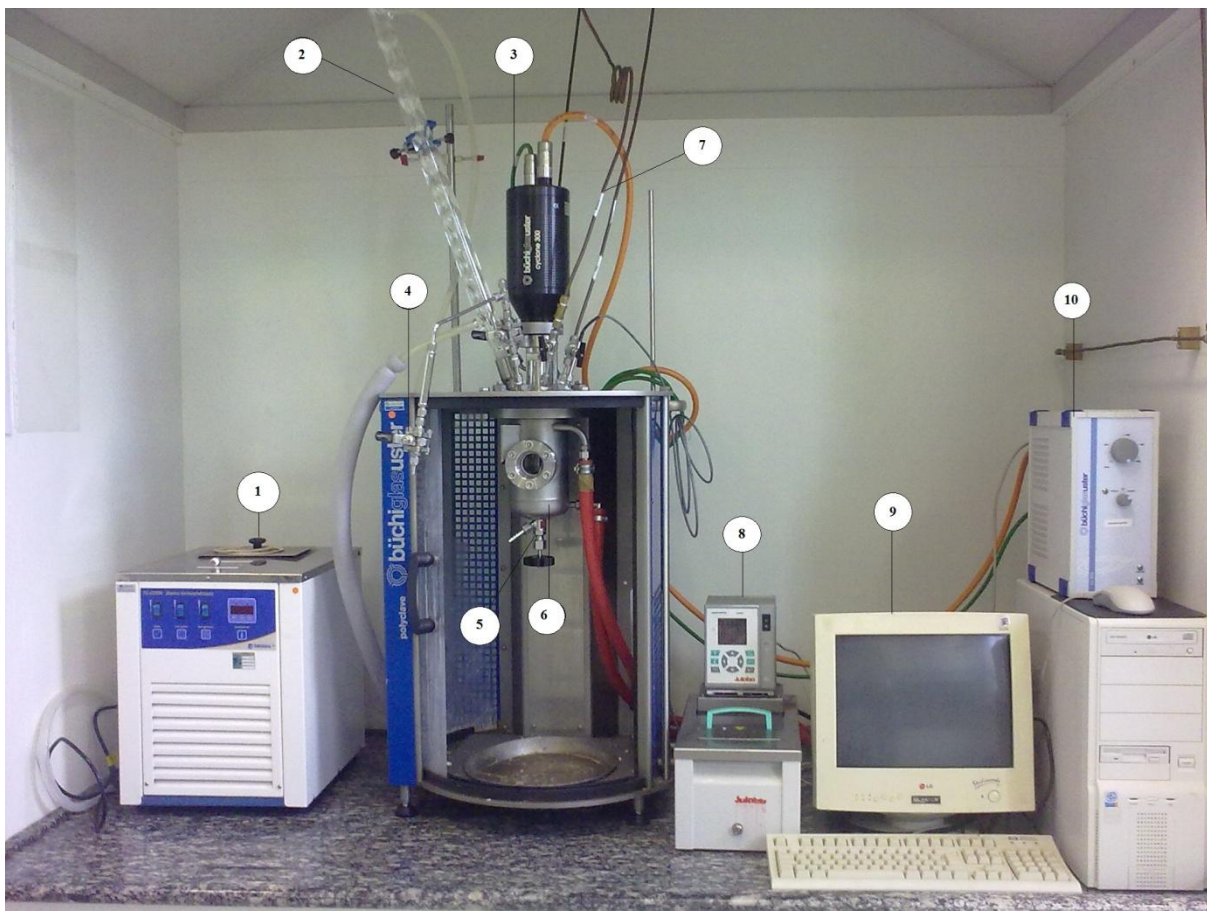


Figura 22. Principais partes do reator componentes. (1) Banho do condensador, (2) Condensador, (3) Agitador ciclone magnético, (4) e (5) Válvulas para a coleta de amostras, (6) Reator de aço inox com camisa, (8) Banho aquecedor do reator, (9) Computador com sistema de controle e aquisição de dados, (10) Controle da agitação.

A Figura 23 ilustra o modelo de curva de temperatura interna do reator durante a polimerização em emulsão do estireno. Uma curva semelhante é obtida pelo software Easy Temp Professional versão 2.0. Nessa figura pode ser observada a curva de aquecimento, o patamar de temperatura estável, na qual ocorre a reação de polimerização e curva de resfriamento. As curvas reais do comportamento das temperaturas durante as polimerizações para a produção dos nanocompósitos são mostradas no Apêndice B.

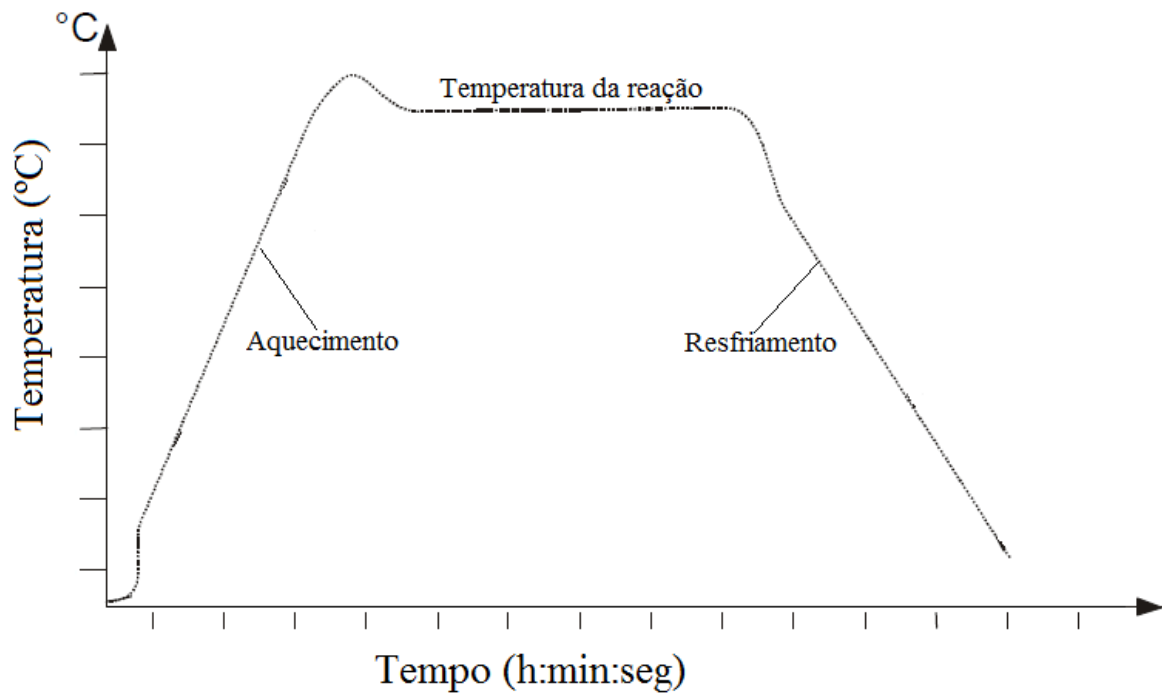


Figura 23. Perfil da curva de temperatura durante a reação de polimerização. Adaptado de Julabo (2010).

3.3 MÉTODOS

3.3.1 Coleta da argila na natureza

Para a coleta de amostras de argila na natureza foi utilizado o método de amostragem preliminar descrito por Santos (1989). A argila foi coletada na jazida próximo ao Km 45 da BR-174 entre Manaus e Presidente Figueiredo pelo autor deste trabalho. A Figura 24 mostra o local da coleta da amostra. Pela figura observa-se a jazida de caulim (branco) cercada pela floresta amazônica. A coloração vermelha é devido à presença de ferro na jazida.

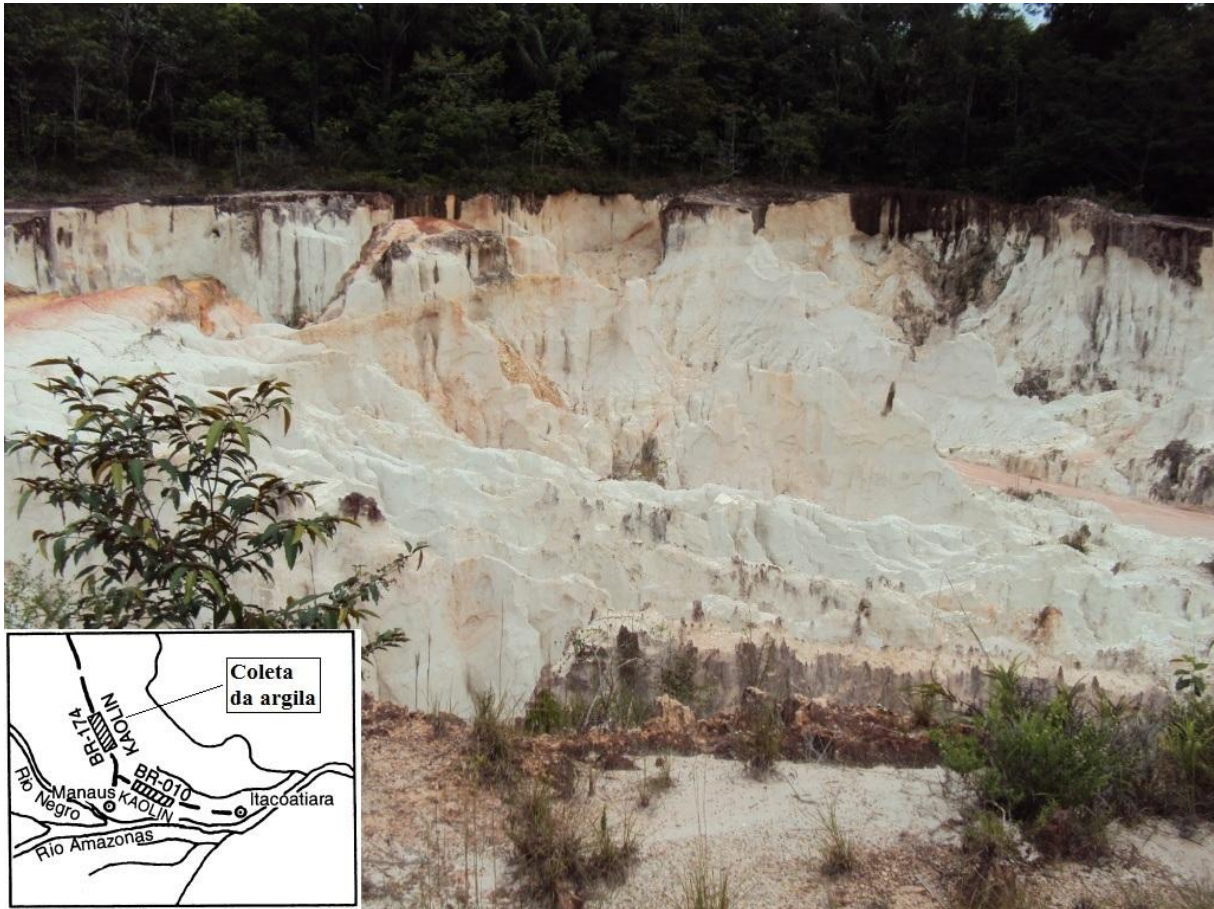


Figura 24. Jazida de caulim localizada próxima ao Km 45 da BR-174 aonde foi coletada a amostra para a produção de nanocompósitos.

3.3.2 Beneficiamento da argila

A amostra foi beneficiada pela empresa Armil União Nordeste localizada no município de Parelhas no Estado do Rio Grande do Norte e realizou-se nas seguintes etapas:

1. A amostra foi homogeneizada e em seguida foi quarteada. A homogeneização por quarteação de argilas coletadas na natureza é descrito por Santos (1989) pelas seguintes etapas de A-J, abaixo:

- A) Triturar até os torrões de argila até que se reduza a um pó;
- B) Amontoar a argila utilizando uma pá;

- C) Estender a argila, ou seja, refazer um montão comprido dispondo as pazadas em camadas;
- D) Formar de dois montões com pazadas alternadas. Rejeitar um e misturar intimamente o outro;
- E) Desdobrar o montão aproveitado em outros dois menores desprezando um dos montões menores;
- F) Triturar um dos montões anteriores até o tamanho de 1 a 2mm;
- G) Amontoar e misturar intimamente com uma pá;
- H) Achatar o montão cônico;
- I) Dividir em quatro setores iguais;
- J) Desprezar os dois setores opostos e misturar intimamente os dois outros os quais serão encaminhados para as próximas etapas do beneficiamento;

A Figura 25 ilustra as etapas da homogeneização por quarteação da argila.

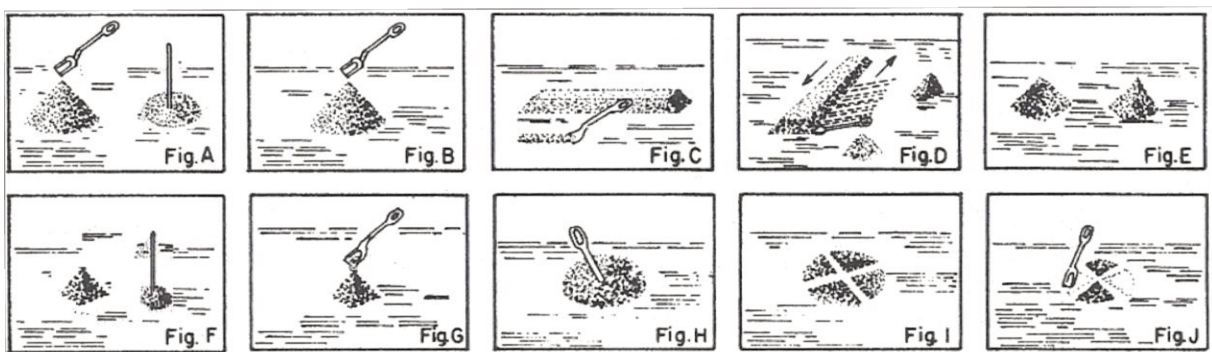


Figura 25. Homogeneização da argila por quarteação para a obtenção de amostras para ensaios tecnológicos segundo Santos(1989).

2. Em seguida foi feito o peneiramento a úmido, na malha 100 mesh = 0,149mm. O passante nesta malha foi peneirado, novamente a úmido, na malha 325 mesh = 0,044mm. O passante na malha 325 mesh é a caulinita, que foi decantada;

3. Secagem em estufa a 100°C por 15 horas;

4. O caulim foi desagregado, passando em uma peneira de 200 mesh, com o auxílio de um pincel.

3.3.3 Procedimento de intercalação

3.3.3.1 Intercalação da caulinita com dimetilsulfóxido (DMSO)

O procedimento de intercalação foi baseado em Essaway (2008) e realizou-se nas seguintes etapas:

1. Pesou-se 60g de caulinita beneficiada em balança semi-analítica;
2. Adicionou-se 60g de caulinita em 600 mL de dimetilsulfóxido (DMSO) sob agitação contínua a 20rpm com um agitador magnético por 72 horas a temperatura ambiente;
3. A solução caulinita/DMSO foi filtrada utilizando papel de filtro, funil de vidro e um erlenmeyer. O produto caulinita intercalada com DMSO retido no papel de filtro foi retirado com auxílio de uma espátula e colocado em uma placa de petri tamanho grande;
4. A placa de petri, juntamente, com a caulinita intercalada foi deixada na capela por 8 horas para que evaporasse o excesso de DMSO;
5. Em seguida a placa de petri, juntamente com a caulinita/DMSO intercalada, foram levadas a estufa a vácuo a 50°C por 96 horas.

3.3.3.2 Intercalação da caulinita/dimetilsulfóxido (DMSO) com acetato de potássio

O procedimento de intercalação da caulinita/DMSO foi realizado nas seguintes etapas segundo Frost *et al.* (1999) e Sun *et al.* (2010):

1. Preparou-se uma solução de 29,04g de acetato de potássio em 60,04 mL de água;
2. Pesou-se 12g de caulinita/DMSO e adicionou-se na solução aquosa de acetato de potássio;

3. Agitou-se a temperatura ambiente por 72 horas com um agitador magnético a 20rpm;
4. A solução foi filtrada utilizando papel de filtro, funil de vidro e um erlenmeyer. O produto caulinita intercalada com DMSO e acetato de potássio (Kao-DMSO-AcK) retido no papel de filtro foi retirado com auxílio de uma espátula e colocado em uma placa de petri tamanho grande;
5. A placa de petri, juntamente com a caulinita intercalada, foi deixada na capela por 8 horas para que evaporasse o excesso de água;
6. Em seguida a placa de petri, juntamente com a Kao-DMSO-AcK, foram levadas a estufa a vácuo a 80°C por 24 horas.

3.3.4 Procedimento de lavagem do estireno

O procedimento de lavagem do monômero estireno é importante, pois nesta etapa são retirados os estabilizantes e retardantes que servem para impedir que ocorra a polimerização do monômero durante a sua armazenagem. Para a lavagem do estireno realizou-se as seguintes etapas:

1. Inicialmente, retirou-se o estireno armazenado sob refrigeração para atingir a temperatura ambiente;
2. Pipetou-se a quantidade de estireno desejada em um funil de separação e depois, adicionou-se uma solução aquosa 10% de NaOH (a quantidade é 1/10 da quantidade de estireno);
3. Agitou-se, vigorosamente, por 2 a 3 min;
4. Deixou-se a solução em repouso por cerca de 5 min até que houvesse separação das fases orgânica e aquosa;

5. A fase aquosa ficou colorida e foi drenada para um béquer e descartada em um recipiente de descarte apropriado;
6. Esta etapa de lavagem do estireno com NaOH foi repetida 3 vezes;
7. Após completar esse ciclo, o estireno foi lavado novamente com água deionizada da mesma maneira descrita para o NaOH. Na terceira lavagem com água, deixam-se as fases em repouso por um período de tempo maior, pois a água tende a aderir nas paredes do funil;
8. Depois da lavagem com água, o monômero foi transferido para um frasco devidamente rotulado e a ele foi adicionado cloreto de cálcio, que é um agente secante. O CaCl_2 (10mg) foi adicionado até que fosse observado visualmente os *pellets*. O monômero lavado pode ser guardado sob refrigeração por até 4 meses. Este monômero lavado foi utilizado na produção dos nanocompósitos e do poliestireno.

3.3.5 Procedimento para a reação de polimerização do estireno em presença de caulinita

Este procedimento foi dividido nas seguintes etapas:

1. Pesou-se aproximadamente 536g de água. Esta quantidade de água foi utilizada na preparação das soluções dos reagentes da reação;
2. Pesou-se, aproximadamente, 3,50g de emulsificante SLS. Em seguida preparou-se uma solução aquosa com aproximadamente 3,50 de SLS em 100mL de água;
3. Pesou-se aproximadamente 0,54g de iniciador KPS. E, em seguida, preparou-se uma solução aquosa com 0,54g de KPS e 40mL de H_2O em um bécker. Borbulhou-se nitrogênio na solução durante 20 minutos para retirar o oxigênio;
4. Pesou-se aproximadamente 134g de estireno;

5. Pesou-se a caulinita nas quantidades de 1, 3 e 5% (em massa em relação ao monômero em massa);
6. Inchamento de Foster da caulinita: A caulinita pesada foi adicionada em um erlenmeyer juntamente com 100mL de estireno. Colocou-se o erlenmeyer durante 2 horas em um agitador magnético a temperatura ambiente. Em seguida a caulinita juntamente com o estireno foram ao banho ultrassônico por 24 minutos;
7. Adicionou-se ao reator a quantidade de água pesada;
8. Adicionou-se a solução de SLS ao reator;
9. Adicionou-se ao reator o estireno juntamente com a caulinita já passada pelo processo de inchamento;
10. Ligou-se o aquecimento do reator;
11. Fez-se borbulhar nitrogênio no reator sob agitação para retirar o oxigênio e outros gases. Nesta etapa pode sair espuma gerada pelo SLS pela canaleta de purga do reator, que deve ser limpa utilizando papel toalha;
12. Antes de adicionar o iniciador, deixou-se borbulhar nitrogênio durante 10 minutos para retirar o oxigênio;
13. Adicionou-se a solução de iniciador: esse é o tempo zero (início da reação). Continuou-se borbulhando N_2 durante toda a reação. Na operação em batelada, o tempo de início da reação consiste na adição da primeira gota de iniciador. Neste caso, todos os reagentes já tinham sido adicionados ao reator;
14. Durante a reação retirou-se quantidades determinadas de látex para o cálculo da conversão e caracterização. Para a conversão o látex foi adicionado em béquers e para a caracterização o látex

foi adicionado em frascos com tampa. Durante a retirada de amostras pela válvula de coleta descartou-se uma quantidade de 10mL referente à quantidade que ficou retida no canal de coleta ligado à válvula de coleta;

15. No final da reação acondicionou-se o látex em um frasco de vidro contendo hidroquinona. Em seguida transferiu-se o frasco de vidro contendo o látex em um recipiente com gelo para parar a reação de polimerização;

16. Após a polimerização o reator foi desparafusado e retirado do local de uso e foi limpo com acetona e palha de aço. Em seguida, o reator foi colocado em seu local de origem.

A Tabela 7 mostra a formulação dos experimentos para a produção dos nanocompósitos em emulsão. Na formulação foi utilizada a caulinita intercalada com acetato de potássio e dimetilsulfóxido para observar o efeito do agente intercalante nas propriedades dos nanocompósitos. Foram utilizadas as quantidades de 1, 3 e 5% de argila em relação ao monômero estireno com o intuito de verificar a influência da quantidade de argila nos nanocompósitos.

Tabela 7. Quantidades de reagentes utilizadas nos experimentos.

Experimentos	Água (g)	SLS (g)	KPS (g)	Estireno (g)	Caulinita (g)
Poliestireno	536,07	3,48	0,54	134,00	(branco)
(1%Kao-DMSO*)	536,07	3,48	0,54	134,00	1,54
(3%Kao-DMSO)	537,94	3,48	0,57	133,90	4,51
(5%Kao-DMSO)	537,41	3,50	0,55	132,97	6,70
(1%Kao- DMSO-AcK **)	537,28	3,51	0,54	135,20	2,05
(3%Kao- DMSO-AcK)	536,42	3,78	0,54	133,98	3,82
(5%Kao- DMSO-AcK)	537,28	3,51	0,55	134,58	5,98

(*) %Kao-DMSO: Porcentagem de caulinita-dimetilsulfóxido.

(**) %Kao- DMSO-AcK: Porcentagem de caulinita-dimetilsulfóxido-acetato de potássio.

As variáveis e quantidades de reagentes experimentais utilizadas nas reações de polimerização foram baseadas em Massebauf *et al.* (2003) mostradas pela Tabela 8.

Tabela 8. Formulação empregada na polimerização convencional em emulsão do estireno.

Variável	Valor (teórico)	Unidade
Temperatura	60,00	°C
Estireno	134,00	g
Água	536,00	g
Iniciador (persulfato de potássio, KPS)	0,54	g
Emulsificante (sódio laurilsulfato, SLS)	3,53	g
Caulinita	1, 3 e 5	% (*)
Nitrogênio	5	L/min
Tempo	90	min

(*) Porcentagem em relação a quantidade de estireno.

3.3.6 Procedimento para o cálculo da conversão

O procedimento, conforme apresentado a seguir, foi realizado, juntamente, com a realização da polimerização, a fim de calcular a conversão.

1. Inicialmente, oito béquers, nos quais serão coletadas as amostras para medição da conversão foram pesados e enumerados;
2. Preparou-se uma solução aquosa de hidroquinona 1% em massa;
3. Utilizando uma pipeta automática, pipetou-se aproximadamente 0,04mL da solução de hidroquinona nos frascos e béquers, nos quais serão colocadas as amostras de látex;

4. Retirou-se 5mL de látex do reator em intervalos de tempo pré-determinados durante a reação de polimerização, para medição de conversão e caracterização. A Tabela 9 mostra os intervalos os quais as amostras de látex foram coletadas do reator para o cálculo das conversões das polimerizações;

Tabela 9. Intervalos de tempos para a coleta de amostras para o cálculo da conversão.

Amostra	1	2	3	4	5	6	7	8
Tempo (min)	5	10	20	40	50	60	70	90

5. Após a retirada dos 5mL de látex, agitou-se os béquers com o látex, brevemente, e colocou-se em um banho de gelo durante 20 segundos. Em seguida, pesou-se os béquers contendo o látex;

6. Deixou-se o béquers com o látex evaporando na capela até evaporar os voláteis;

7. Após a secagem na capela deixou em estufa a 100°C por 4 horas;

8. Em seguida os béquers foram novamente pesados para a determinação da quantidade de polímero obtido.

9. Utilizando os dados obtidos das pesagens fez-se o cálculo de conversão.

O cálculo da conversão deve levar em conta que, além do polímero, estão presentes no sistema o emulsificante e o iniciador conforme Dubé (1994) indicado pelas Equações 2, 3 e 4.

$$\text{Conversão} = \frac{\% \text{sólido} - (\text{fração mássica de iniciador}) - (\text{fração mássica de emulsificante})}{(\text{fração mássica inicial de monômero})} \quad (2)$$

$$\text{Fração de iniciador} = \frac{(\text{massa de iniciador})}{(\text{massa iniciador} + \text{massa emulsificante} + \text{massa estireno} + \text{massa água})} \quad (3)$$

$$\% \text{Sólidos} = \frac{(\text{massa do polímero seco} + \text{bécker}) - (\text{massa do bécker vazio})}{(\text{massa do látex} + \text{frasco}) - (\text{massa do frasco vazio})} \quad (4)$$

3.4 CARACTERIZAÇÕES DOS NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS E ARGILA

3.4.1 Microscopia eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma técnica fundamental para a observação de estruturas de materiais em escala nanométrica, pois, utilizando esta técnica, pode-se alcançar aumentos de até 2.000.000 de vezes. Desta forma, esta técnica pode fornecer informações fundamentais no nível superficial ou atômico como, a morfologia da argila dispersa na fase polimérica, composição química, informações cristalográficas. Segundo Correa (2007) ao ter conhecimento destas informações, podem correlacioná-las com as propriedades macroscópicas dos nanocompósitos a serem analisados. Segundo Mignoni (2007) em nanocompósitos poliméricos as imagens obtidas por TEM também podem ser utilizadas para confirmar os resultados obtidos por DRX da organização das camadas da caulinita na matriz de poliestireno. Isto é, pode-se observar se a argila em estudo pode encontrar-se não intercalada, intercalada ou esfoliada pela matriz polimérica. Detalhes sobre a TEM podem ser visto no Anexo.

Neste trabalho utilizou-se um Microscópio Eletrônico de Transmissão de Alta Resolução ou *Transmission Electron Microscopy of high resolution* (HRTEM) (marca JEOL, modelo JEM 3010 URP, Tókyo, Japão). A análise foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, São Paulo. As condições utilizadas do HRTEM para a análise foram: tensão de 300 kV, spot size = 1 μ m e α -selector = 3, corrente do feixe de 111 μ A. Aumentos utilizados na obtenção das imagens foram entre 20.000 - 800.000X. As imagens foram obtidas com o auxílio de uma câmera Charge Coupled Device (CCD) (Gatan, MSC794, Japão) software de captura de imagem Gatan DigitalMicrograph.

3.4.2 Ultramicrotomia

Gnaegi e Vastenhout (2010) dizem que a ultramicrotomia é uma técnica de preparação de amostras de materiais poliméricos para a observação em microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM). Para Correa (2007) a técnica consiste em se obter cortes semifinos (<0,1mm), utilizado para

microscopia ótica, e ultrafinos ($<100\text{nm}$), para MET. Neste método utilizou-se um equipamento denominado ultramicrotomo. O equipamento é simples e consiste em um braço de avanço contra uma faca de vidro ou diamante, um conjunto de lentes objetiva e ocular, e painel de controle.

Para ter sucesso na ultramicrotomia em materiais poliméricos é preciso termos informações importantes como: o tipo de polímero, temperatura de transição vítrea (T_g), se a amostra é uma blenda polimérica ou um compósito, o tipo de processamento (injeção, compressão, extrusão), se a amostra contém aditivos, fibras ou nanopartículas. Amostras de materiais poliméricos são microtomados a temperatura ambiente ou a *cryo*-temperaturas (temperaturas abaixo de -190°C) de acordo com a sua T_g . Gnaegi *et al.* (2010) denomina este tipo de microtomia como *cryo*-ultramicrotomia, na qual a amostra é microtomada por um ultramicrotomo inserido em uma caixa (*cryosphere box*) com temperatura e pressão interna controladas.

Gnaegi e Vastenhout (2010) dizem que a preparação de amostras para ultramicrotomia de materiais duros produzidos industrialmente, uma alternativa é preparar a amostra utilizando técnicas como o polimento, desbaste iônico ou clivagem. As vantagens e desvantagens da ultramicrotomia são:

Vantagens:

- Procedimento rápido e limpo, ou seja, não gera resíduos ao meio ambiente;
- O material é cortado sem ranhuras (caso o material tenha sido oriundo de polimentos);
- Não mostra os riscos do feixe (vindo da técnica de polimento por desbaste iônico);
- Materiais frágeis e duros como cerâmicos, semicondutores, óxidos e cristais podem ser microtomadas utilizando a técnica de embutimento.

Desvantagens:

- Materiais frágeis que se quebram facilmente em pequenas e grandes partículas torna o corte ultrafino difícil de ser executado.

Para obter filmes semifinos de resina com o nanocompósito utilizou-se um ultramicrotomo Leica, ULTRA CUTUCT, Viena-Áustria. Condições de operação: temperatura ambiente, espessura dos filmes com 120nm , velocidade de corte $2,0\text{mm/s}$, ângulo de corte da faca

de vidro $\theta = 6^\circ$, ângulo de corte em relação ao eixo (0°), facas de vidro com gumes feitos. O procedimento foi realizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Instituto de Biologia (IB) da UNICAMP, Campinas, São Paulo.

A técnica de preparação de amostras de nanocompósitos em pó para a obtenção de filmes semifinos por ultramicrotomia é denominada de embutimento. Esta técnica é apresentada detalhadamente no Apêndice C. Outra técnica utilizada para preparação da amostra de argila utilizada para obter imagens de MET denomina-se de gota de solução e é apresentada com detalhes no Apêndice D.

3.4.3 Microscopia eletrônica varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) é um dos mais versáteis para a pesquisa em materiais. O MEV geralmente é utilizado para o estudo de superfícies de materiais. Segundo Azevedo (2006) em um equipamento de MEV o feixe de elétrons varre e penetra na superfície da amostra interagindo com seus átomos. Ao atingirem a superfície, os elétrons produzem diferentes sinais: elétrons secundários, retroespalhados, raios-X, elétrons de Auger e luz visível. Os elétrons secundários são utilizados para a formação da imagem. Os retroespalhados são utilizados para obter informações sobre a sua composição química. Segundo Azevedo (2006) os raios X juntamente com os elétrons de Auger são utilizados para se obter informações sobre a sua estrutura cristalina. Segundo Gonçalves (2007) as amostras têm um método simples de preparação e podem ser utilizadas em dimensões, relativamente, grandes.

Neste trabalho foram utilizados quatro modelos de microscópios eletrônicos de varredura. Como apresentado a seguir:

Modelo 1 (MEV1).

Microscópio eletrônico de varredura de ultra alta resolução ou *Scanning electron microscopy of Ultra High Resolution* (HRSEM) (ZEISS, SUPRA-55VP FEG SCHOTTKY, Oberkochen, Alemanha). A análise foi desenvolvida no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, São Paulo.

Modelo 2 (MEV2).

Microscópio eletrônico de varredura (JEOL, JEOL-JSM-5900LV, Tóquio, Japão). A análise foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, São Paulo.

Modelo 3 (MEV3).

Microscópio eletrônico de varredura (JEOL, JEOL-JSM-6330F, Tóquio, Japão). A análise foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, São Paulo.

Modelo 4 (MEV4).

Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com Detector de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), (MEV/EDX LEO Electron Microscopy, LEO 440i, Oxford, Inglaterra). A análise ocorreu no Laboratório de Recursos Analíticos e Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ), Campinas, São Paulo.

As técnicas utilizadas para a preparação da amostra de cada microscópio eletrônico de varredura, utilizados neste trabalho, encontram-se no Apêndice E.

3.4.4 Medida de diâmetro de partícula e potencial zeta

A técnica de caracterização utilizada para a medida de diâmetro de partícula foi a de espalhamento de luz ou *Dynamic Light Scattering (DLS)*. O DLS mede o tamanho das partículas utilizando a iluminação de um laser na amostra coloidal. Segundo o manual da Malvern (2009) no momento em que as partículas coloidais são atingidas pelo laser ocorre um espalhamento de luz. A intensidade da luz espalhada é coletada por um *detector* que então analisa o comprimento médio da luz espalhada e calcula o diâmetro da partícula. Para a medida do potencial zeta, mobilidade eletroforética (u) e condutividade elétrica do látex foi utilizado um potencial elétrico sobre a suspensão. Segundo o manual da Malvern (2009) a técnica utilizada foi por meio da

medida de mobilidade eletroforética, no qual se introduz uma suspensão coloidal diluída em uma cuba com dois eletrodos e aplica-se um potencial elétrico à suspensão. As partículas com carga elétrica líquida se moverão na direção do eletrodo de carga contrária. O deslocamento das partículas, quando aplicado o campo elétrico, é medido por um tipo de laser denominado de *Laser Doppler Velocimetry (LDV)*. Esse deslocamento é denominado de mobilidade eletroforética expressa em ($\text{m}^2/\text{V.s}$). Esse valor entra numa equação (aproximação de Smoluchowski) para calcular o potencial zeta.

O equipamento utilizado para a medição do diâmetro de partículas e potencial zeta dos látices foi o Zetasizer Nano (Malvern, MPT-2 Multi Purpose Titrator, United Kingdom). Neste trabalho foram utilizados os seguintes parâmetros do equipamento: Aproximação de Smoluchowski $\zeta = u(\eta/\epsilon)$, sendo u = (mobilidade eletroforética); $\eta = 0,8872$ cP (viscosidade), $\epsilon = 78,5$ (constante dielétrica), $RI = 1,330$ (índice de refração), $f(ka) = 1,50$ (função de Henry), temperatura ambiente (25°C). O software utilizado foi o Zetasizer v6.20. A análise foi realizada no Laboratório de Análise Simulação Síntese de Processos Químicos (LASSPQ) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da Universidade Estadual de Campinas UNICAMP, Campinas, São Paulo.

Preparação das amostras: Para as medidas de diâmetro de partícula as amostras de látices foram diluídas 1mL de látex para 50mL de água deionizada. Para a medição adicionou-se 1,5 mL, do látex diluído, em uma cubeta de poliestireno (Malvern, modelo DTS0012O, UK).

Para a medição da variação do potencial zeta com o pH da solução em que se encontra a argila foi utilizado um equipamento (Malvern Instruments, Autotitrator MPT-2, United Kingdom) acoplado ao zetasizer (Malvern Instruments, MPT-2 Multi Purpose Titrator, United Kingdom). A preparação da amostra para a medição do potencial zeta com o pH da solução em que se encontra a argila mostrada mais detalhadamente no Apêndice F.

Para medição do diâmetro de partícula de argila utilizada como nanopartícula dos nanocompósitos utilizou-se equipamento Mastersizer (Malvern, Mastersizer-S, United Kingdom), software Mastersizer-S v2.19. Com este equipamento é possível medir diâmetros de partículas entre $0,05\mu\text{m}$ e $900\mu\text{m}$. A análise ocorreu no Laboratório de Recursos Analíticos e Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ), Campinas, São Paulo.

Preparação das amostras: A técnica consiste no espalhamento da luz pelas partículas da amostra em uma água deionizada, sendo o tamanho inversamente proporcional ao desvio do ângulo da luz espalhada.

3.4.5 Fluorescência de raios X (F-DRX)

Segundo Neto (2007) a Fluorescência de raios X é uma técnica excelente para a determinação da composição química de materiais. A técnica consiste em emitir um espectro de fluorescência de raios X que permite detectar a presença de átomos da amostra permitindo determinar a quantidade e tipo de molécula ou átomo presente.

Neste trabalho foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios-X(RIGAKU, RIX3100, Japão). Para a preparação da amostra foi utilizada uma prensa hidráulica (MAEKAWA, Japão) com capacidade até 40MPa. Utilizou-se uma pastilha de 25 mm de diâmetro interno, na qual foi inserido o caulim em forma pó. O caulim em forma de pó foi prensado a uma pressão de 30MPa. A fluorescência varreu um diâmetro de 25mm e profundidade 3µm. A análise foi realizada no Laboratório de Caracterizações de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

3.4.6 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica que utiliza o espalhamento da radiação X em estruturas materiais para determinar a cristalinidade de materiais bem como a fração de cristais. As fontes geradoras de raios X mais comuns são de cobre, molibidênio e cobalto. Segundo Neto (2007) através de feixes monocromáticos gerados pelo equipamento de raios X é possível se obter a distância entre os planos cristalográficos utilizando a lei de Bragg, Equação 6.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (6)$$

Em que λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d o espaçamento interplanar dos cristal e θ o ângulo de difração.

Neste trabalho utilizou-se um difratômetro de raios X - DRX (Shimadzu, XRD 7000, Japão). Utilizou-se uma radiação CuK_α de $1,54060\text{\AA}$, os dados foram coletados numa faixa angular (2θ) entre $1,4$ - 70° . Esta análise foi realizada no Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

Também foi utilizado outro equipamento DRX (Philips Analytical X ray B.V., Amelo, Holanda). Utilizou-se uma radiação CuK_α de $1,54060\text{\AA}$, os dados foram coletados numa faixa angular (2θ) entre 5 - 70° . A análise ocorreu no Laboratório de Recursos Analíticos e Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ), Campinas, São Paulo. A diferença entre os dois equipamentos está no ângulo (2θ).

3.4.7 Análise termogravimétrica (TGA)

A técnica termogravimétrica é uma análise térmica na qual se determina a variação de massa durante o seu aquecimento, ou seja, a perda ou ganho de massa em função da temperatura. Segundo Matos (2007) esta técnica permite conhecer as alterações que a massa sofre com o aquecimento, como por exemplo, a temperatura em que a composição da massa torna-se fixa, definida e constante, temperaturas de início e fim da decomposição, desidratação, oxidação, combustão. A Figura 26 ilustra uma curva típica de TGA indicando as temperaturas de início e fim de degradação (T_{onset}), ($T_D = T_{\text{endset}}$), respectivamente, como a de 50% de degradação $T_{50\%}$.

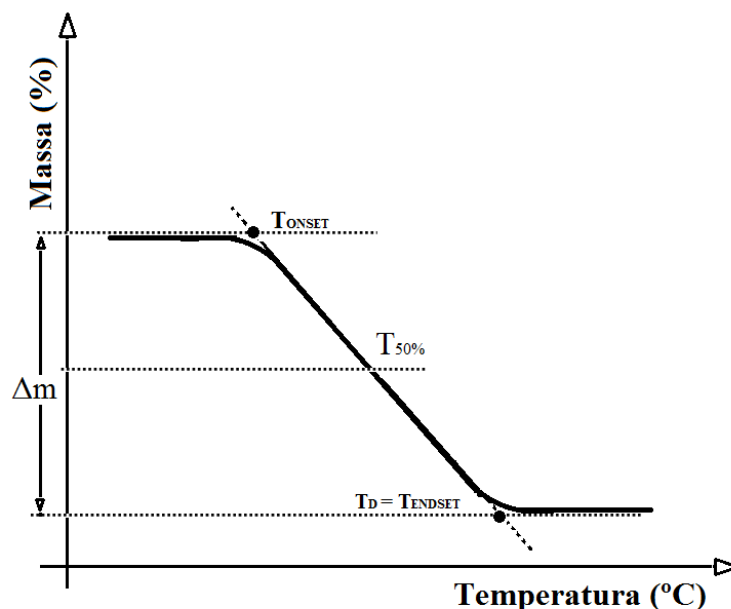


Figura 26. Curva típica de TGA mostrando. Temperatura de início de degradação (T_{ONSET}), Temperatura de 50% de degradação ($T_{50\%}$), Temperatura de fim da degradação ($T_D = T_{ENDSET}$) e perda de massa (Δm). Adaptado de Matos (2007).

Neste trabalho utilizou-se o equipamento de Análise termogravimétrica TG/DTA Seiko, 6200, USA. A análise foi realizada na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), São Paulo.

As amostras utilizadas na análise foram obtidas na forma de pó. Elas foram pesadas em balança analítica e levadas ao equipamento. Utilizou-se cadinhos de alumina como porta amostra que foram aquecidas a $20^\circ\text{C}/\text{min}$. O aquecimento foi sob atmosfera de argônio com vazão de $1000\text{mL}/\text{min}$.

3.4.8 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A técnica de DSC utilizada foi a por fluxo de calor. Segundo Machado e Matos (2007) esta técnica consiste em utilizar a amostra e uma referência as quais são colocadas em cadinhos idênticos posicionados sobre um disco termoeletrico e aquecidos por uma fonte de calor. O calor diferencial transferido para os cadinhos é controlado por termopares conectados aos discos. A captação da diferença de temperatura entre a amostra e a referência em um dado instante é

proporcional à variação da entalpia, capacidade calorífica, resistência térmica e fluxo de calor. Os eventos térmicos que geram modificações nas curvas de DSC podem ser classificados em transições de primeira e segunda ordem. As transições de primeira ordem representam a variação de entalpia e são apresentados em forma de picos na curva DSC. As de segunda ordem são caracterizadas pela variação da capacidade calorífica, sem variação de entalpia.

Neste trabalho utilizaram-se dois modelos de DSC. O primeiro equipamento foi um Mettler Toledo, 832-e, Alemanha. Utilizou-se durante o experimento o software de captura de dados SATR Software. O experimento foi realizado em atmosfera com N₂, intervalo de aquecimento de 40-200°C, taxa de aquecimento 10°C/min, cadinho de alumina, amostra em pó homogêneo. O experimento foi realizado no Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA) do Departamento de Processos Químicos da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). O segundo equipamento foi um Netzsch, STA409C, USA. Utilizou-se uma atmosfera de N₂, intervalo de aquecimento 20-1000°C, taxa de aquecimento de 10°C/min, cadinho de alumina. O experimento foi realizado no Laboratório de Análises Térmicas da Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

3.4.9 Espectroscopia de absorção no infravermelho com Transformada de Fourier(FT-IR)

Kawano (2007) afirmou que a espectroscopia FTIR baseia-se no princípio físico que proporcionam resultados referentes às frequências fundamentais das vibrações normais das moléculas. Essas frequências vibracionais são identificadas com a aquisição dos espectros de absorção no Infravermelho. Como cada molécula vibra com uma frequência diferente, é possível a identificação de seus grupos funcionais, conformação e estrutura de macromoléculas.

Utilizou-se um equipamento de espectroscopia de absorção no infravermelho (Perkin Elmer, Spectrum One-FTIR Spectrometer, USA). Os espectros foram obtidos sob forma de pastilha de KBr na região de 4000 a 450 cm⁻¹. A análise foi realizada na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), São Paulo.

3.4.10 Microscopia óptica

Neste trabalho utilizaram-se dois estéreomicroscópios ópticos para a obtenção das imagens da argila bruta e beneficiada.

O primeiro foi o modelo Olympus SZ 40 da marca Olympus, Tóquio, Japão e foi utilizado para obtenção da imagem da argila bruta e beneficiado. A análise foi realizada no laboratório de materiais poliméricos da Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM) da Unicamp, Campinas, São Paulo.

O segundo utilizado para a preparação de amostra a serem utramicrotomadas. Neste caso foi utilizou-se um modelo Olympus 5Z61, marca Olympus, Tóquio, Japão, equipado com câmera de aquisição PAXCAM5 e software para aquisição de imagens de PAX-it. A análise foi realizada no Laboratório de Preparação de Amostras Metalográficas do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, São Paulo.

3.4.11 Análise térmica dinâmico-mecânica

Para a realização da análise térmica dinâmico-mecânica (TDMA), primeiramente, confeccionou-se corpos de prova a partir de uma mini-injetora (Haake, MiniJet II, Thermo Fisher Scientific, Alemanha). Os corpos de provas produzidos apresentaram formas retangulares com dimensões, aproximadamente, de 64 x 12,3 x 3,2mm de acordo com a norma ASTM 5023-07 para ensaio DMA para ensaio com flexão em três pontos. A Tabela 10 mostra as condições de processamento, por injeção, para a produção dos corpos de prova para a DMA. A confecção dos corpos de prova foi realizada no Laboratório de Análise Simulação Síntese de Processos Químicos (LASSPQ) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da Universidade Estadual de Campinas UNICAMP, Campinas, São Paulo.

Para análise de DMA utilizou-se um equipamento (Dynamic Mechanical Thermal Analysis, Netzsch DMA 242, UK). As condições utilizadas durante os ensaios foram: variação de temperatura de 30 a 160°C, deformação de 60 μ , taxa de aquecimento de 2°C/min, frequência de 1.0Hz, o modo de solicitação mecânica durante a análise foi em três pontos. A análise foi realizada na Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM) da Unicamp, Campinas, São Paulo.

Tabela 10. Condições utilizadas para a confecção dos corpos de prova.

Parâmetros de injeção		Unidade
Pressão de injeção	500	bar
Tempo de injeção	30	seg
Temperatura do cilindro	200	°C
Temperatura do molde	40	°C
Pressão de recalque	250	bar
Tempo de recalque	15	seg

3.4.12 Inflamabilidade

Para a realização do ensaio de inflamabilidade confeccionou-se corpos de prova por injeção cujos parâmetros de processamento estão na Tabela 10. Os corpos de prova apresentam dimensões retangulares. A Tabela 10 mostra as medidas dos corpos de prova (cp) utilizados neste ensaio. As medidas foram obtidas por meio de um paquímetro digital (Digimess: Metrologia dimensional, China, precisão: 0,01) cujas médias das dimensões obtidas foram de $63,60 \pm 0,15 \times 12,60 \pm 0,06 \times 3,10 \pm 0,02$ mm.

O ensaio realizado foi baseado na norma ASTM D635-10 (Protocolo UL 94HB) utilizado para teste de queima com amostras na horizontal. Neste caso houve uma modificação no comprimento do corpo de prova de 125 para 63 mm.

O cálculo da taxa de queima linear foi realizado utilizando a expressão baseada na norma ASTM D635-10.

$$V = \frac{L}{t} \quad (2)$$

Em que L é o comprimento do corpo de prova a ser queimado ($L = 50,40$ mm) e t é o tempo de queima em segundos.

Tabela 11. Medidas das dimensões dos corpos de prova.

	N. de medidas	Comprimento	Largura	Espessura
0%	cp1	63,59	12,57	3,13
	cp 2	63,52	12,51	3,10
	cp 3	63,53	12,52	3,09
1%	cp 1	63,38	12,64	3,16
	cp 2	63,45	12,62	3,15
	cp 3	63,42	12,6	3,14
3%	cp 1	63,81	12,66	3,12
	cp 2	63,74	12,65	3,11
	cp 3	63,70	12,65	3,11
Média		63,60 ± 0,15	12,60 ± 0,06	3,10 ± 0,02

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ESTUDO DA CAULINITA UTILIZADA COMO NANOPARTÍCULA PARA OS NANOCOMPÓSITOS PRODUZIDOS EM EMULSÃO

Nesta subseção são abordadas as caracterizações da amostra de caulim coletado na BR-174 entre Manaus e Presidente Figueiredo, utilizado como nanopartícula para os nanocompósitos produzidos. Inicialmente é discutido o rendimento da amostra coletada e a sua relação com a formação geológica de caulins. Em seguida serão discutidos aspectos referentes à cristalinidade, composição química, diâmetro de partícula e morfologia. Alguns destes aspectos serão relacionados ao uso desta argila como nanopartícula em nanocompósitos poliméricos.

4.1.1 Rendimento da Caulinita

Segundo Molinari, Alves e Donald apud Nogueira (2007) caulins são argilas que podem ser encontrados em depósitos primários ou secundários. Caulins secundários são, segundo Santos (1989), sedimentares. Segundo Rufino apud Murrye e Keller (1993), Luz e Chaves (2000), Prasad *et al.* (1991) caulins secundários são aqueles resultantes da erosão dos depósitos primários nos quais os materiais são transportados por correntes de água doce. Rufino (2009) afirma que geralmente os caulins secundários apresentam granulometria mais fina e cor branca. Rufino (2009) apud Bristou (1987) e Molinari, Alves e Donald apud Nogueira (2007) afirmaram que os caulins secundários são classificados em quatro grupos, são eles :i) caulins sedimentares, ii) areias caulínicas, iii) argilas plásticas (*ball clays*), iv) refratárias e silicosas (*flint clays*). Segundo Rufino (2009) caulins sedimentares apresentam rendimento normalmente acima de 60%, mas a areia caulínica tem um baixo rendimento (abaixo de 20%). Segundo Rufino apud Silva (1997), a areia rejeitada no processo de beneficiamento pode ser utilizada na construção civil. Murray (2000) afirmou em seu trabalho que os caulins da bacia Amazônica têm origem sedimentar. Segundo Costa e Moraes (1998), o caulim localizado na BR 174 entre Manaus e Itacoatiara tem origem sedimentar e faz parte da formação Alter do Chão. Para o cálculo do rendimento da amostra coletada na BR 174 utilizou-se a equação 5 apresentada por Santos (1989):

$$\%(R) = \frac{P_i - P_f}{P_f} \times 100 \quad (5)$$

Sendo P_i é o peso inicial da amostra de caulim bruto ($P_i = 4083\text{g}$), que é referente à amostra coletada de caulim bruto e P_f é a amostra do caulim já beneficiado via úmida, utilizando as peneiras com malhas mesh 100, 200 e 325 ($P_f = 690\text{g}$).

Os resultados obtidos foram 83,10% de rejeito constituído em maioria de sílica e matéria orgânica e 16,90% de caulim. O rendimento da amostra de 4,83kg coletada da jazida aproxima-se ao rendimento de uma areia caulínica, ou seja, abaixo de 20%. Bertolino *et al.* (2009) estudaram o caulim branco silicoso de origem metassedimentar do Estado de Goiás e obtiveram um rendimento de 17% de caulim semelhante. As Figuras 27 e 28 ilustra as microscopias do caulim bruto e após o beneficiamento, obtidas de um Estereomicroscópio óptico marca Olympus, modelo SZ-40, Japão. Pela Figura 27 observa-se as partículas, provavelmente de quartzo, envolvidas pelo pó aglomerado de caulim de cor branco. A Figura 28 mostra o pó branco de caulim já beneficiado. Segundo Rufino (2009) a presença de quartzo e mica é característica de caulins secundários.

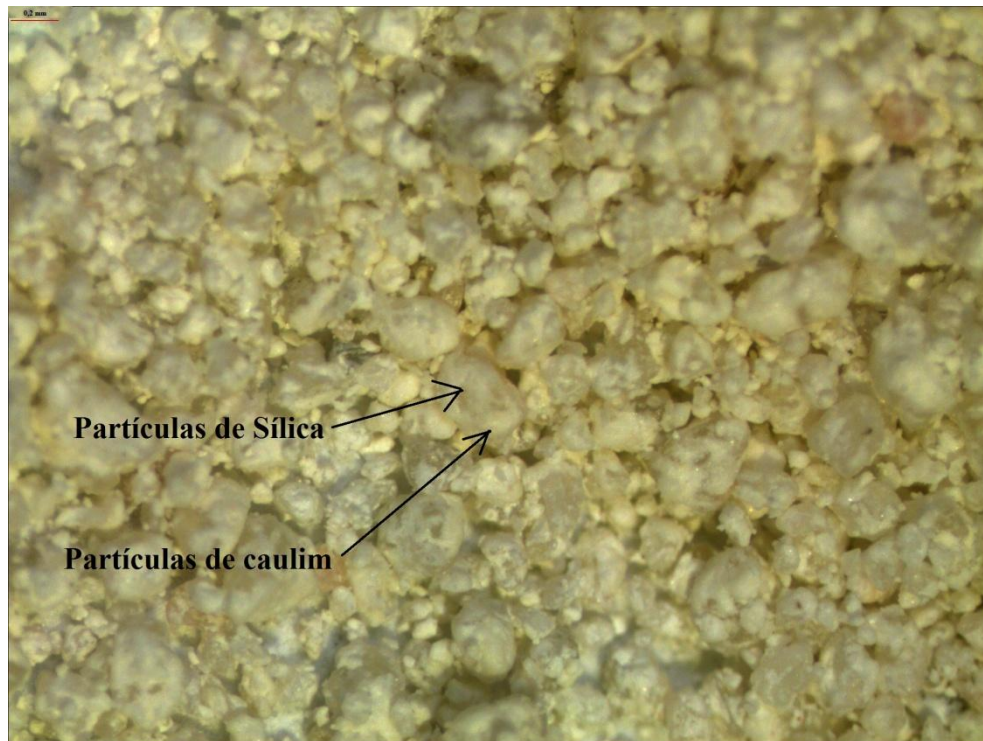


Figura 27. Caulim bruto obtido da natureza. Grãos de quartzo envolvidos por caulim branco. Aumento de 15x.

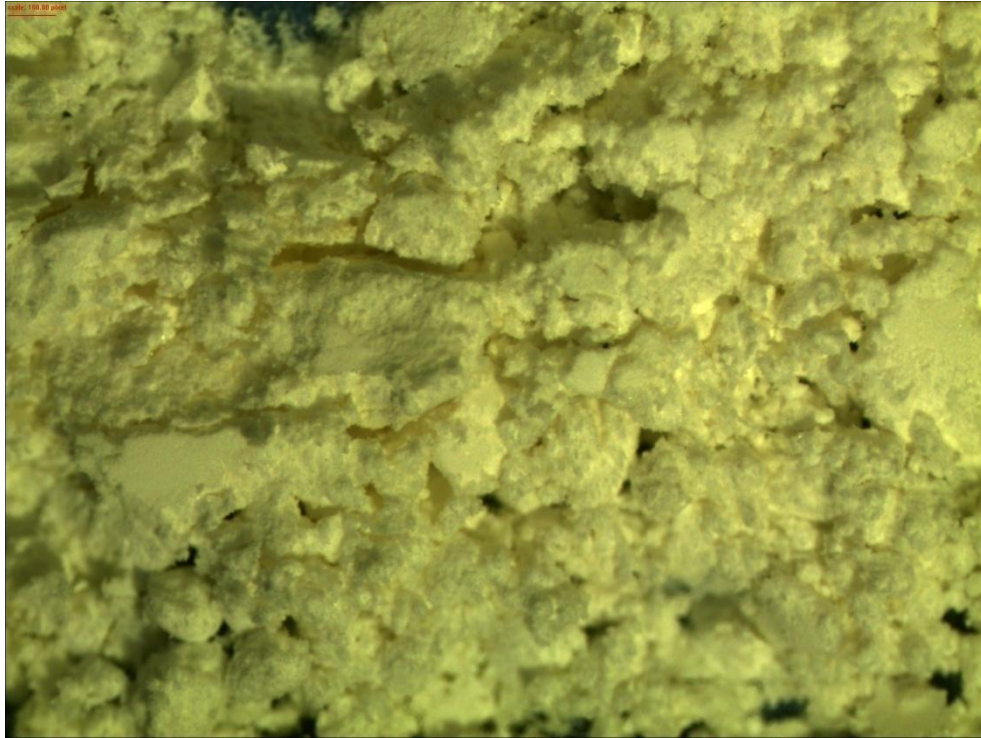


Figura 28. Caulim após o beneficiamento. Aumento de 15x.

4.1.2 Estudo da Argila bruta e beneficiada por Difração De Raios-X- DRX

A Figura 29 ilustra o gráfico da difração de raios X do caulim bruto retirado da natureza utilizado neste trabalho obtida pelo equipamento Shimadzu, XRD 7000, Japão.

Observa-se pela Figura 29 os picos de DRX em $2\theta = 12,38^\circ$, $2\theta = 20,84^\circ$, $2\theta = 24,88^\circ$, $2\theta = 26,62^\circ$. Segundo Bertolino *et al.* (2009), estudando um caulim bruto oriundo de uma rocha metassedimentar, o pico em $2\theta = 12,38^\circ$ é referente à caulinita, e os picos em $2\theta = 20,84^\circ$, $26,40^\circ$ e $69,3^\circ$ são referentes à presença de quartzo. Couceiro e Santana (1999), Costa e Moraes (1998), estudando o caulim de Balbina e São Gabriel da cachoeira, respectivamente, no Estado do Amazonas, atribuíram o pico $2\theta = 26,62^\circ$ a caulinita. Este resultado confirma a presença de quartzo na amostra de argila bruta colhida para este estudo e ilustrada pela Figura 29. Segundo Luz *et al.* (2005) apud Santos (1989) as diferentes origens geológicas do caulim resultam em diferenças notáveis na composição mineralógica.

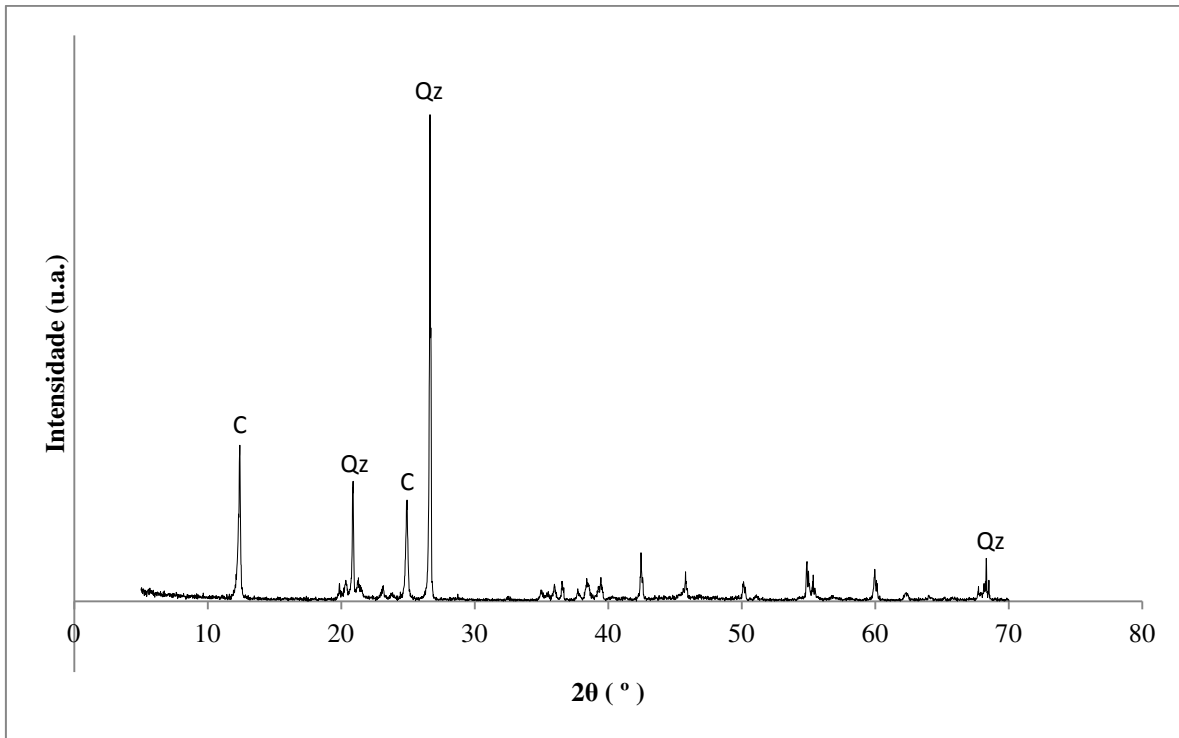


Figura 29. DRX do caulim bruto retirado da natureza. Em que: C: Caulinita, Qz: Quartzo.

A Figura 30 mostra a difração de raios X da amostra da caulinita após o beneficiamento por via úmida obtida pelo equipamento Shimadzu, modelo XRD-7000, Japão. Os picos de raios X mostram as distâncias interplanares $d_{(hkl)}$ referentes aos ângulos cristalográficos da caulinita. Segundo Gardolinski (2005), Choo e Kim (2004) e Santos (1989), os picos bem definidos referentes aos planos cristalográficos (001), (002), (003) e (004) são característicos de picos de caulinita bem cristalizada. Segundo Santos (1989) as distâncias referentes a uma caulinita bem cristalizada são $d_{001} = 7,15\text{Å}$, $d_{002} = 4,454\text{Å}$, $d_{003} = 2,374\text{Å}$, $d_{004} = 1,778\text{Å}$, os quais são semelhantes aos valores mostrados pelos picos da Figura 30.

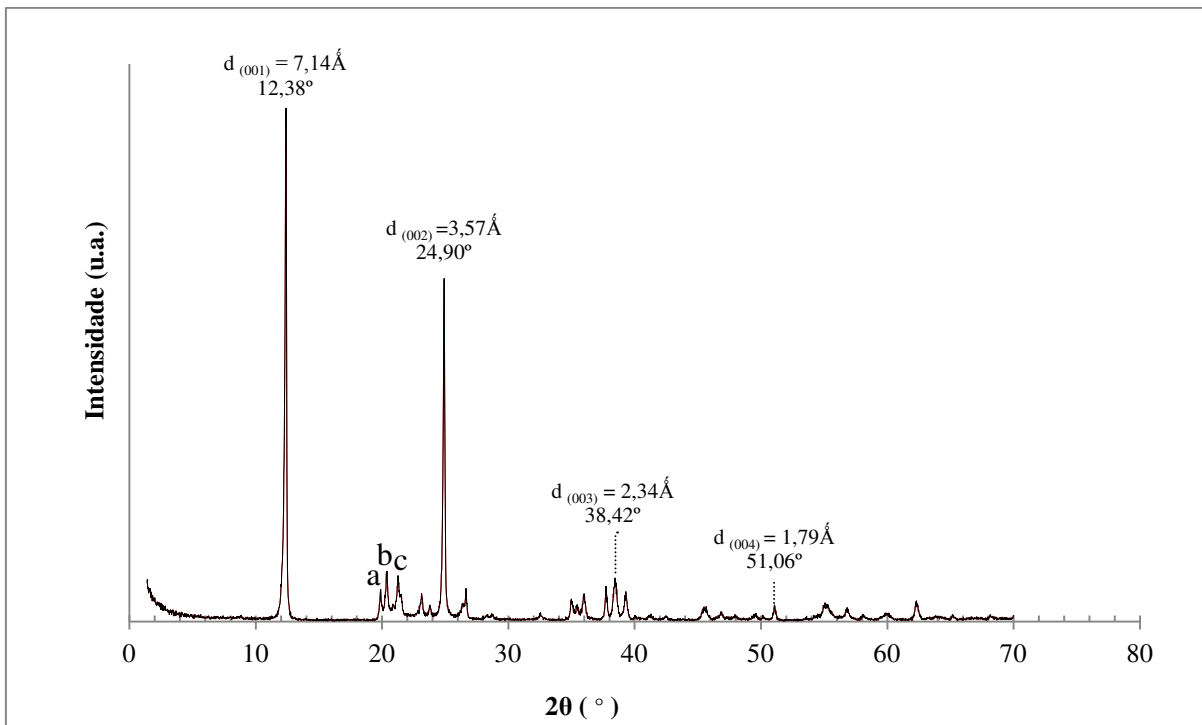


Figura 30. Difração de raios-X da caulinita beneficiada.

Observa-se pela Figura 30 que os picos referentes ao quartzo foi reduzido significativamente após o beneficiamento.

Na difração de raios X deste tipo de caulinita observa-se uma alta reflexão do plano basal (001) em relação aos outros planos não basais. Para estudos de intercalação entre as lamelas da caulinita, o que irá variar será este pico. Segundo Santos (1989), uma caulinita é denominada “bem cristalizada” quando apresenta ordem no eixo cristalográfico b e apresenta um empilhamento regular das folhas unitárias. Segundo Santos (1989) este tipo de caulinita não é comum. Segundo Gardolinski (2005) e Cheng *et al.* (2010c), o índice de cristalinidade de Hinckley (HI) é um indicativo quantitativo eficiente para medir a ordem cristalina da caulinita. O índice de cristalinidade de Hinckley (HI) da caulinita estudada foi medido e calculado segundo Aparício e Galan (1999) por meio do DRX da Figura 30. Para o cálculo do HI utilizou-se as reflexões referentes aos planos: a: (020), b: ($1\bar{1}0$) e c: ($11\bar{1}$), mostrados na Figura 30. Desta forma a caulinita coletada na BR - 174 apresentou um índice de cristalinidade de 1,50 HI que, segundo Aparício *et al.* (2004) e Matusik *et al.* (2009), indica que a caulinita tem uma alta cristalinidade. Segundo Gardolinski (2005) o valor de HI varia de 0,2 a 1,5 e valores próximos a 1,5 indicam que a argila tem uma alta cristalinidade. A Tabela 12 mostra alguns valores de HI de

caulinita de alguns lugares do Brasil e do mundo. Observa-se pela Tabela 12 que a primeira coluna contém as referências de alguns trabalhos sobre o HI da caulinita, a segunda coluna mostra a origem e na terceira e quarta colunas a ordem estrutural e o valor do HI, respectivamente. Neste trabalho convencionou-se que para valores de HI acima de 0,85 (média dos valores 0,2 e 1,5) a caulinita diz-se bem cristalizada e abaixo deste é mal cristalizada.

Tabela 12. Valores de HI para caulinita de diferentes lugares.

Referência	Origem da Caulinita	Ordem Estrutural	(HI)
Caulinita estudada	Amazonas - BR 174 - Brasil	bem cristalizada	1,50
Costa e Moraes (1998)	Amazonas - BR 307 - Brasil	bem cristalizada	1,30
	Amazonas - BR 010 - Brasil	bem cristalizada	1,35
	Maranhão - BR 010 - Brasil	bem cristalizada	1,30
	Pará - Rio Capim - Brasil	bem cristalizada	1,35
Aparício <i>et al.</i> (2004)	Montecastelo - Espanha	bem cristalizada	1,10
	Bustelo - Portugal	mal cristalizada	0,67
	St. Austell - UK	bem cristalizada	0,88
	Maviela - Angola	bem cristalizada	0,99
Du <i>et al.</i> (2010)	Warren - Georgia, USA	mal cristalizada	0,40
	Washington - USA	bem cristalizada	1,22
Cheng <i>et al.</i> (2010c)	Anhui - China	bem cristalizada	1,33

Pela Tabela 12 observa-se que Costa e Moraes (1998) estudaram o caulim das BR's 307 e 010 em Manaus e que obtiveram um HI de 1,30 e 1,35, respectivamente, que é um valor próximo ao valor 1,50 da caulinita utilizada neste trabalho.

Segundo Santos (1989) a caulinita mal cristalizada contém mais água interlamelar que a bem cristalizada. A presença de água pode facilitar na intercalação de agentes orgânicos com também monômeros na produção de nanocompósito produzido *in situ*. Desta forma, a caulinita em estudo, por ser bem cristalizada, teria mais dificuldade de intercalação que uma mal cristalizada.

4.1.3 Calorimetria Diferencial de Varredura - DSC

A Figura 31 ilustra a curva de DSC da caulinita estudada e foi obtida pelo equipamento marca Netzsch, modelo - STA409C, USA.

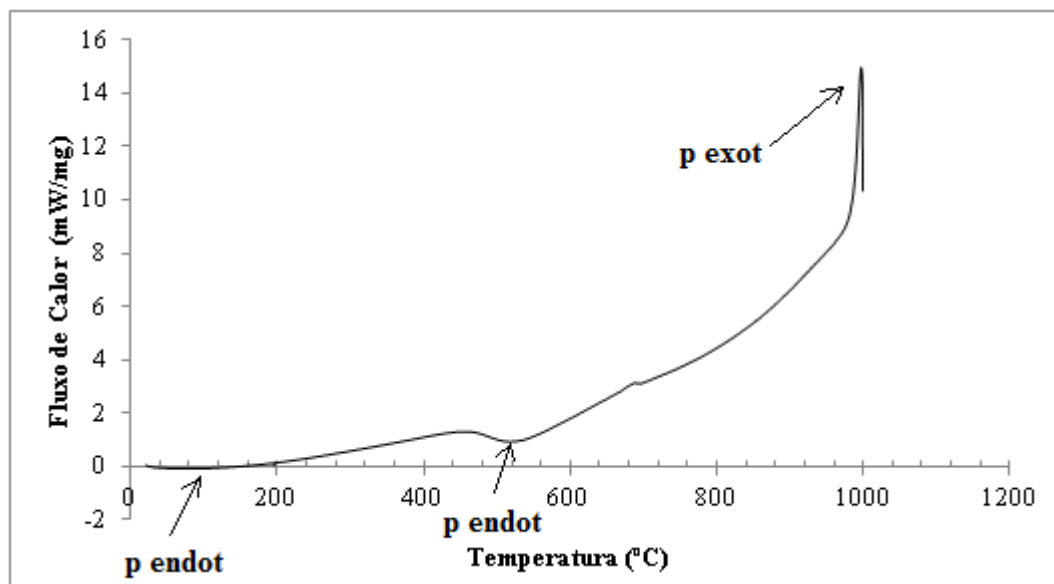


Figura 31. Análise por DSC da caulinita bem cristalizada estudada.

Pela Figura 31 observa-se um pico endotérmico em 50°C que segundo Gardolinski, Filho, Wypych (2003) pode ser devido à perda de moléculas de água de adsorção/absorção e um pico endotérmico a 505°C que pode ser correspondente à transformação da caulinita em metacaulinita. Observa-se também um pico exotérmico a 996°C que, segundo Gardolinski *et al.* (2003), pode ser da nucleação de mulita. Castelein *et al.* (2001), estudando a influência da taxa de aquecimento da caulinita bem cristalizada e mal cristalizada para produção de mulita, observaram que não houve diferença na temperatura de transformação em mulita entre as caulinitas bem e mal cristalizadas. Segundo Santos (1989), a nucleação de mulita ocorre mais facilmente em caulinita bem cristalizada. Desta forma, a utilização de caulinita bem ou mal cristalizada em nanocompósitos poliméricos não terá influência significativa nas propriedades térmicas obtidas.

4.1.4 Análise química por fluorescência de raios X- FDRX

Realizou-se a análise da composição química da argila coletada da BR 174 (Manaus - Presidente Figueiredo) após o beneficiamento. A Tabela 13 mostra a quantificação dos teores químicos. Utilizou-se um espectrômetro de fluorescência de raios-X, modelo RIX3100, marca Rigaku, Japão.

Tabela 13. Composição química da caulinita beneficiada.

Composição Química	Porcentagem em Peso (wt%)
SiO ₂	53,3185
Al ₂ O ₃	43,8962
Fe ₂ O ₃	1,0839
TiO ₂	0,9559
K ₂ O	0,3758
CaO	0,1228
P ₂ O ₅	0,0820
Na ₂ O	0,2811
ZrO ₂	0,0283
SO ₃	0,0226
Ga ₂ O ₃	0,0106
NiO	0,0092
SrO	0,0088
PbO	0,0042

Observa-se pela Tabela 13 que a quantidade de SiO_2 e Al_2O_3 são característica da caulinita. Segundo Gardolinski (2005) a caulinita é formada a partir de uma folha tetraédrica de (SiO_4) e outra octaédrica formada por $\text{Al}_2(\text{OH})_6$. Logo, as maiores porcentagens devido a SiO_2 e Al_2O_3 são, provavelmente, devido à presença de caulinita. Balan *et al.* (2007) estudaram a composição mineralógica do subsolo de uma jazida de caulim na BR 174 em Manaus. Eles observaram uma quantidade de SiO_2 de 63% e quantidades de 1,7% de óxido de titânio e 3,9% de óxido de ferro. Murray (2000) afirmou que a presença de níveis de Fe e Ti é característico de caulins sedimentares. Schaefer *et al.* (2008) sugerem que a presença de óxido de ferro é devida à presença dos argilominerais goetita e hematita, os quais podem conter ferro em sua estrutura. Eles também afirmaram que a presença, em maior quantidade, de SiO_2 e Al_2O_3 é característica de argilomineral do tipo 1:1 presente em latossolos brasileiros. Rufino (2009) afirmou em seu trabalho que a presença de óxidos de ferro e de titânio em caulim secundário é referente à contaminação (impurezas) e pode alterar a cor branca do caulim.

Costa e Moraes (1998) analisaram a composição química do caulim da BR 010 e 307 no Estado do Amazonas e observaram pela composição química a presença de SiO_2 (67,1 e 57,5% em peso) e Al_2O_3 (22,7 e 29,7% em peso). A presença maior dos teores destes componentes justifica a presença de quartzo em ambos os depósitos. Esta observação justifica a presença de quartzo na argila da BR 174 utilizada neste trabalho. Pela Tabela 13 observa-se a presença de Fe_2O_3 e K_2O (1,0839 e 0,3758% em peso), respectivamente. Costa e Moraes (1998) também observaram a presença de Fe_2O_3 (0,87% em peso) e K_2O 0,61% em peso, nas argilas da BR 010 e 307 em Manaus e que segundo eles, estes teores podem ser devido à presença de mica moscovita e illita. Bertolino *et al.* (2009) afirmaram que um alto teor de óxido de ferro pode encontrar na estrutura cristalina da caulinita, substituindo o alumínio. Luz *et al.* (2005) e Silva (2007) encontraram altas as porcentagens de Fe_2O_3 e TiO_2 (hematita, goethita e rutilo) presentes no caulim estudado naquele trabalho e afirmaram que isso pode afetar a alvura do caulim, que é uma propriedade essencial para a indústria de papel e celulose. Luz *et al.* (2005) mostraram que uma alvura entre 80-90%ISO é aceitável para uso em papel e celulose. Silva (2007) mostrou em seu trabalho que para uma alvura de 87,72%ISO é preciso uma quantidade de óxido de ferro de 0,16%. Luz e Almeida (2004) estudando um caulim do norte de Minas constatou uma composição química com Fe_2O_3 (1,1%) e TiO_2 (0,14%) em peso, o que resultou em uma alvura 67,73%ISO, que pode ser aumentada para 71,15%ISO com a utilização de processos como

lixiviação redutora e separação magnética para retirar o ferro do caulim. Eles apontaram este caulim com potenciais usos na formulação da massa do biscoito cerâmico, porcelana sanitária, porcelana de mesa e porcelana elétrica. Como o caulim do Amazonas estudado neste trabalho tem composições químicas semelhantes ao estudado por Luz e Almeida (2004), o mesmo pode ter os mesmos potenciais.

4.1.5 Metodologia para determinação da razão de aspecto da argila

Uma característica importante em argilas utilizadas como reforço em nanocompósitos é a razão de aspecto. Alexandre e Dubois (2000) afirmaram que cada argila lamelar tem uma diferente razão de aspecto e definiram razão de aspecto pela expressão (L/D) sendo que D é o diâmetro da argila e L a espessura da argila. Pavlidou e Papaspyrides (2008) afirmaram que razão de aspecto é caracterizada como alta quando o valor da razão L/D é acima de 1000. Hussain *et al.* (2006) e Patel *et al.* (2006) afirmaram que uma alta razão de aspecto origina uma melhora nas propriedades térmicas e mecânicas. Paul e Robeson (2008) mostraram também que as propriedades de barreira a gases e resistência a flamabilidade também melhoram com uma alta razão de aspecto da argila. Segundo LeBaron *et al.* (1999) o coeficiente de expansão térmica diminui com o aumento da razão de aspecto. A Tabela 14 mostra os valores de algumas razões de aspectos de reforços citadas na literatura.

Tabela 14. Razão de aspecto de alguns reforços utilizado em polímeros.

Referências	Reforço	Razão de Aspecto
Paul e Robeson (2008)	Fibra de vidro	~20
Pádua e Arora (2010)	Argila Montmorilonita	100-500
Hussain <i>et al.</i> (2006)	Nanolamelas de grafite	200-1500
Camargo, Satyanarayana, Wypych, (2009) e Hussain <i>et al.</i> (2006)	Nanotubo de carbono	~1000

Pela Tabela 14 observa-se que as razões de aspectos da montmorilonita, grafite e nanotubo de carbono utilizados em nanocompósitos poliméricos são maiores que a da fibra de vidro. Paul e Robeson (2008) mostraram em seu trabalho que uma alta razão de aspecto da

montmorilonita utilizada como reforço do nylon6 proporciona um módulo elástico foi duas vezes maior que o do compósito utilizando fibra de vidro como reforço na matriz do nylon6. Paul e Robeson (2008) e Hussain *et al.* (2006) afirmaram que outros fatores influenciam as propriedades de nanocompósitos reforçados por argilas, além da razão de aspecto, que são a quantidade de argila, orientação e distribuição na matriz polimérica.

Para o a determinação da razão de aspecto da argila utilizada neste trabalho utilizou-se dois métodos. O primeiro baseia-se na medida de diâmetro de partícula e o segundo em imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) e varredura de ultra alta resolução (HRSEM). São eles:

a) Método 1

No método 1, primeiramente, foi medido o diâmetro da argila (D) em que foi utilizado um equipamento Mastersizer da marca Malvern, modelo Mastersizer-S, UK. A Tabela 15 mostra a média de 5 medições de diâmetro do caulim estudado feitas nesse equipamento.

Tabela15. Média de cinco medidas das distribuições diâmetros da argila estudada.

Diâmetro (μm)	D (v, 0,5)	D (v, 0,1)	D (v, 0,9)	D[4, 3]
	$6,26 \pm 0,24$	$2,41 \pm 0,72$	$24,10 \pm 0,21$	$11,78 \pm 0,19$

Sendo $D(v; 0,5)$ o diâmetro médio de partícula no qual 50% da amostra são menores e 50% maior do que este valor. Este valor é chamado diâmetro médio de massa. $D(v; 0,1)$ o tamanho de partículas no qual 10% da amostra estão abaixo deste valor. $D(v, 0,9)$ o tamanho de partículas no qual 90% da amostra estão abaixo deste valor e finalmente o $D[4, 3]$ é o diâmetro médio volumétrico.

Pela Tabela 15 nota-se que o diâmetro médio volumétrico tem dimensão de $11,78 \pm 0,19\mu\text{m}$, que 90% do tamanho das partículas são menores que $24,10 \pm 0,21\mu\text{m}$ e apenas 10% das amostras são menores que $2,41 \pm 0,72$.

Pela Figura 32 observa-se as cinco curvas de distribuição de diâmetro de partícula da argila obtidas das medidas feitas pelo equipamento Mastersizer da marca Malvern, modelo Mastersizer-S, UK e obtida pelo software Mastersizer-S v2.19.

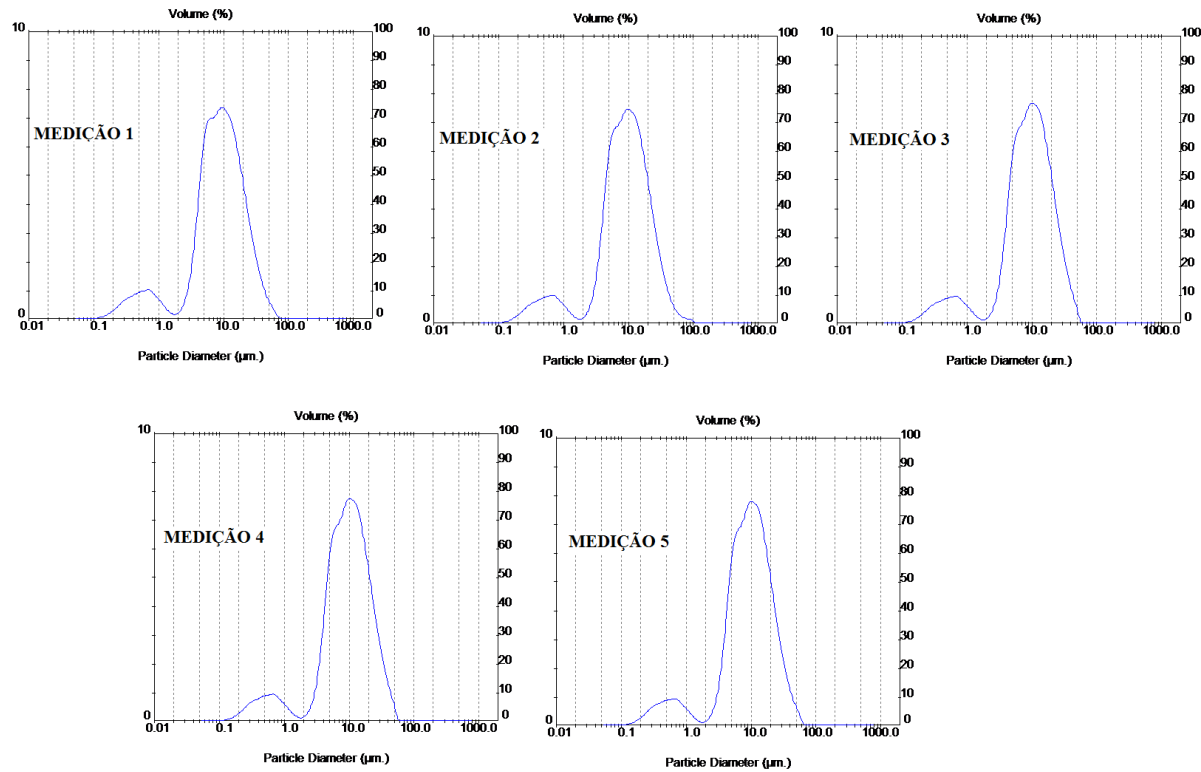


Figura 32. Gráfico de distribuição de partículas das cinco medidas realizadas.

A Figura 32 ilustra os gráficos obtidos na medição em quintuplicatas do diâmetro de partícula. Observa-se que a distribuição é bimodal e que as curvas são semelhantes em todas as medições. Pelos gráficos observa-se que 27,5% do volume da amostra apresenta diâmetros entre 1,0 e 100 μm e que apenas um volume de 9,62% apresenta diâmetros entre 0,1 e 1,0 μm.

Para o cálculo da razão de aspecto utilizou-se o diâmetro médio volumétrico $D[4,3] = 11780 \text{ nm}$ obtido da Tabela 15. Utilizou-se este diâmetro por ter um valor médio fixo aos contrários diâmetros $D(v, 0,5)$, $D(v, 0,1)$ e $D(v, 0,9)$. Segundo Coelho e Santos (2007a) a espessura de uma lamela da caulinita é aproximadamente 0,437nm, ou seja, a espessura das folhas de tetraedro e octaedro unidas. Esta espessura foi utilizada para o cálculo da R.A.. Desta forma calculou-se a razão de aspecto (R.A.) pela expressão segundo Lu e Mai (2005):

$$R.A. = \frac{Dv}{e} = \frac{11780 \text{ nm}}{0,437 \text{ nm}}$$

Logo o resultado do cálculo da expressão acima foi:

$$R.A. 1 = 26956,52$$

Este resultado é um valor muito alto quando comparado com valores da literatura apresentados pela Tabela 16 onde é vista a argila, o diâmetro e a razão de aspecto.

Tabela 16. Valores de razão de aspecto e diâmetros de argilas encontrados na literatura.

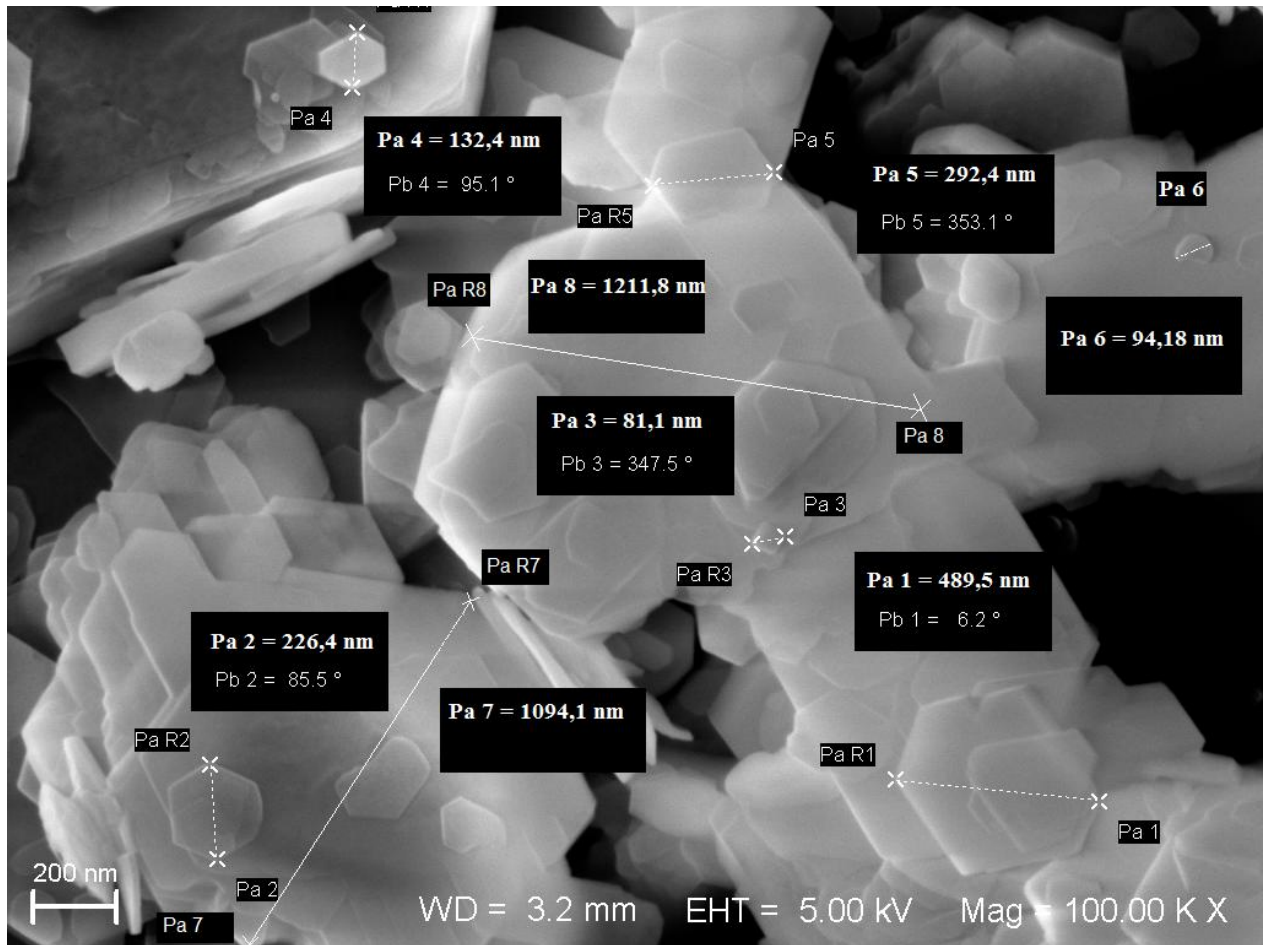
Referência	Argila	Diâmetro (μm)	Razão de aspecto
Uddin (2008)	Montmorilonita	0,1-1,5	200-500
Pavlidou, Papaspyrides (2008)	Montmorilonita	0,1-1,0	>1000
Hussian <i>et al.</i> (2006)	Garfite	0,4-60	30-1500

O resultado da razão de aspecto obtido pelo método 1 será comparado e discutido com o valor encontrado pelo valor obtido pelo método 2.

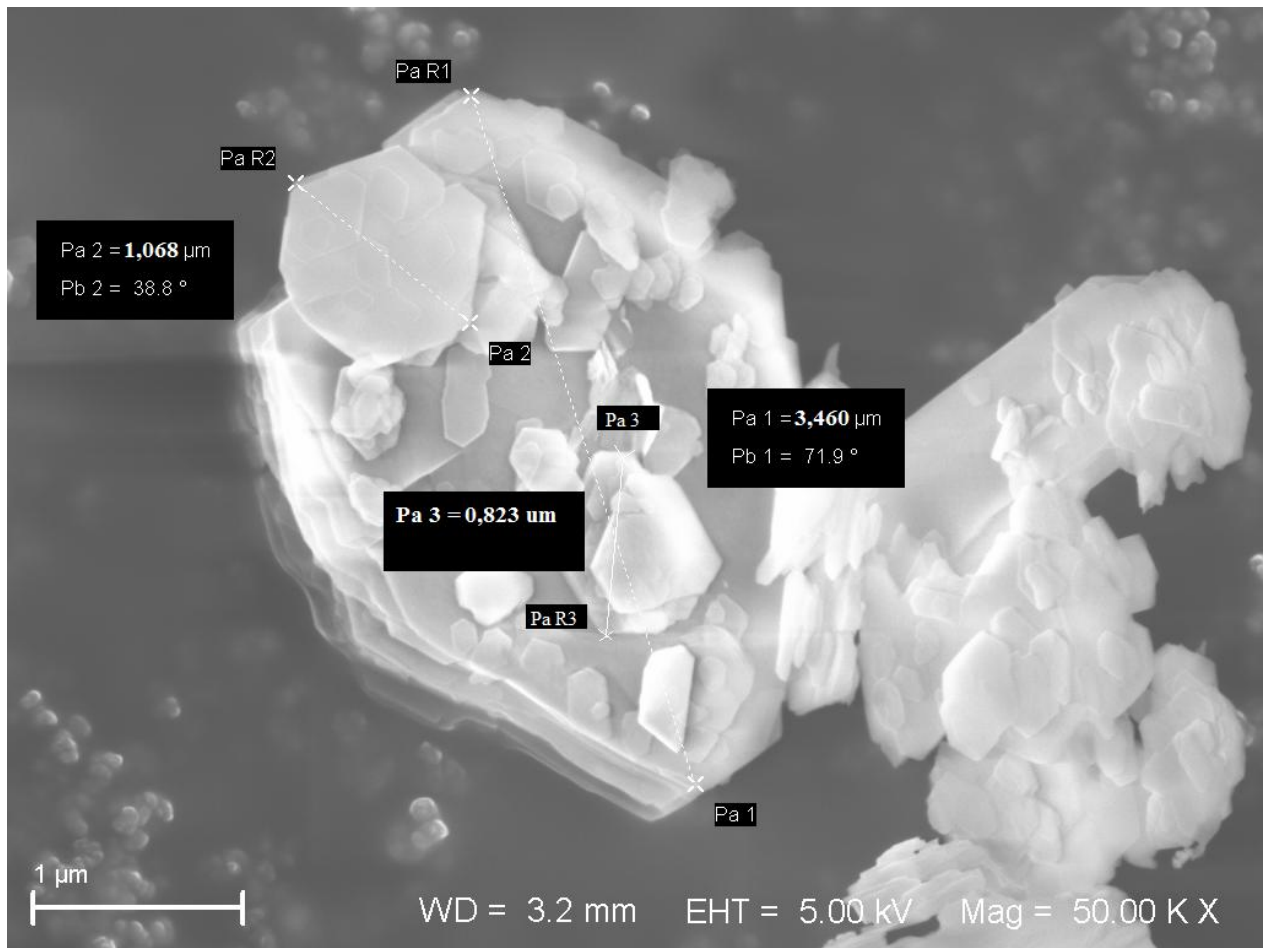
b) Método 2

Para o cálculo da razão de aspecto pelo método 2 utilizou-se imagens obtidas por um microscópio eletrônico de varredura de ultra alta resolução (HRSEM). Por meio das imagens de HRSEM foram medidos os diâmetros de partículas da argila. Para a obtenção da espessura das lamelas de caulinita foi utilizada imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), com magnitudes de 800.0000 vezes das lamelas intercaladas por poliestireno. A metodologia utilizada para a preparação de amostra para obter as imagens em HRTEM é visto no Apêndice C.

As Figuras 33a e b mostram uma microscopia obtida pelo MEV1 com magnitudes de 100.000 e 50.000 vezes, respectivamente. Pelas figuras observa-se partículas de diâmetros com dimensões nanométricos e micrométricos.



(a)



(b)

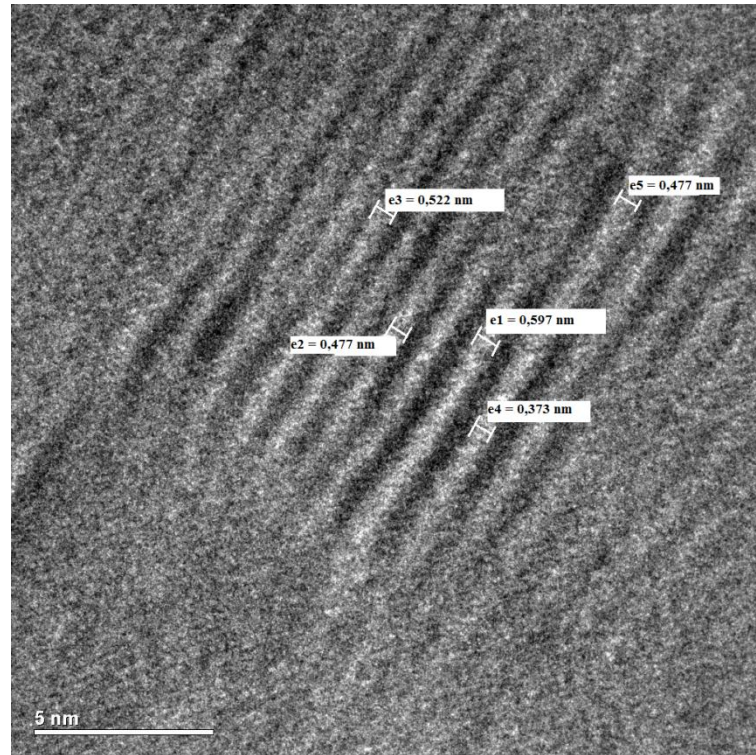
Figura 33. (a) e (b) Imagens da argila obtida pelo MEV1.

Foram realizadas dez medidas pela Figura 33a e três medidas na Figura 33b. A Tabela 17 mostra um intervalo dos diâmetros da argila obtidas das Figuras 33a e b. Com os valores da Tabela 17 foi uma média aritmética mostrada no final da tabela.

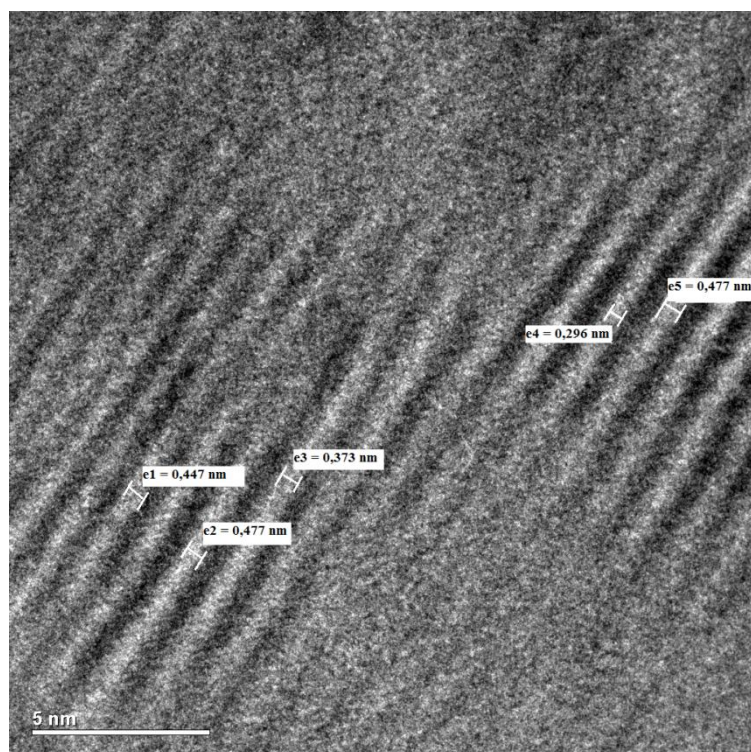
Tabela 17. Intervalos de diâmetros de partículas obtidas das imagens de HRSEM.

Intervalo de Diâmetro	Medida (nm)
I_D	81,3-3460nm

As Figuras 34a e b mostram imagens obtidas de HRTEM (JEOL, modelo JEM 3010 URP, Tókyo, Japão) com magnitudes de 800.000 vezes. Pelas figuras observa-se as medidas das lamelas de caulinita intercalada pelo poliestireno.



(a)



(b)

Figura 34. (a) e (b) Imagens das lamelas da argila intercaladas obtida por HRTEM. 800.000X.

A Tabela 18 mostra as dez medidas de espessuras das lamelas obtidas das imagens das Figuras 33a e b. Com os valores da tabela foi feita uma média aritmética vista no final da tabela.

Tabela 18. Medida das espessuras de partículas obtidas das imagens de HRTEM.

Espessura	Medida
Figura 40a	(nm)
e1	0,597
e2	0,477
e3	0,522
e4	0,373
e5	0,477
Figura 40b	(nm)
e1	0,447
e2	0,477
e3	0,373
e4	0,296
e5	0,477
Média (e_m)	0,449 ± 0,08

O valor médio da espessura das lamelas de caulinita (0,449 nm) é aproximado ao valor citado por Coelho e Santos (2007a) (0,473 nm). Para o cálculo da razão de aspecto pelo método 2 utilizaremos o intervalo de valores dos diâmetros da argila (I_D) e a média das espessuras (e_m). Logo pela expressão obtida de Lu e Mai (2005) teremos:

$$R.A(i). = \frac{I_D}{e_m} = \frac{81,3nm}{0,449 nm} \cong 181,07 \quad \text{e} \quad R.A(ii). = \frac{I_D}{e_m} = \frac{3460nm}{0,449 nm} \cong 7706,01$$

O resultado da expressão fica em um intervalo de:

$$R.A. (i - ii) \cong 181,7 - 7706,01.$$

Este valor de razão de aspecto obtido é semelhante aos citados (Tabela 16) por Pavlidou, Papaspyrides (2008) e Hussian *et al.* (2006), >1000, 30-1500, respectivamente.

4.1.5.1 Comparação das razões de aspectos obtidas pelos métodos 1 e 2.

Nesta subseção será feita uma comparação entre a razão de aspecto caulinita obtida pelos métodos 1 e 2 e apresentadas as razões para a diferença obtida. A Tabela 19 mostra os valores das razões de aspectos obtidos pelos métodos 1 e 2.

Tabela 19. Diferentes valores de razão de aspectos (R. A.).

Método	1 (R. A.1)	2 (R. A.2)
R. A.	26956,52	181,70-7706,01

Observa-se pela Tabela 19 que o valor da razão de aspecto obtido pelo método 1 é maior que o intervalo obtido pelo método 2. A presença de partículas da ordem de, aproximadamente, 11µm (Tabela 15) obtido pelo equipamento Mastersizer Malvern, Mastersizer-S, UK, fez com que se obtivesse uma alta razão de aspecto pelo método 1 (R.A.1). Argilas com essas dimensões (11µm) não são vistas pelas imagens obtidas em HRSEM utilizadas para o cálculo da razão de aspecto pelo método 2 (R.A.2). A obtenção de uma menor razão de aspecto pelo método 2 foi

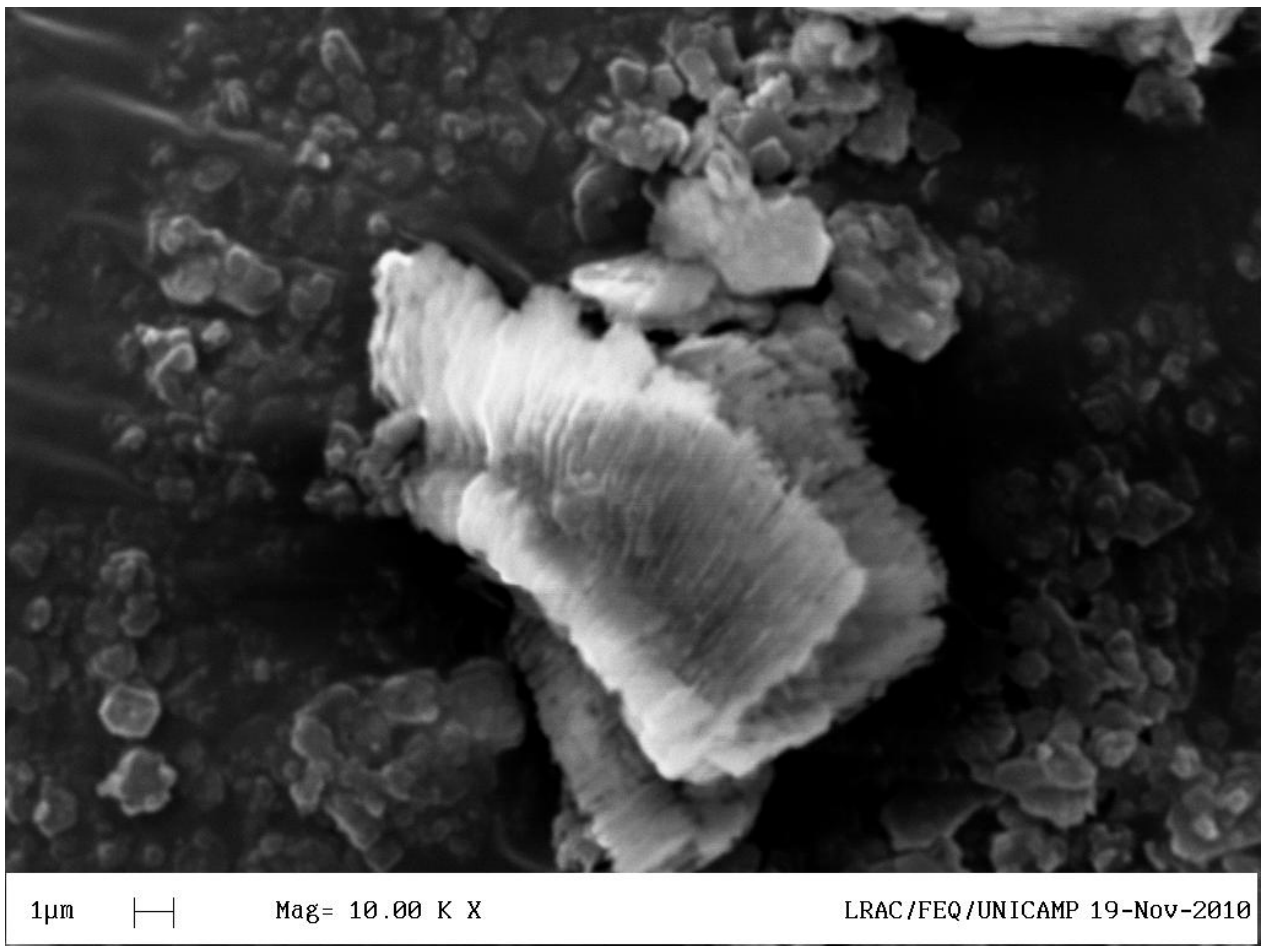
devido a presença de partículas menores com dimensões entre 3µm e 81,1 nm (Figura 35a e b) vista a seguir.

Desta forma percebe-se uma incoerência em relação aos diâmetros da argila obtida pelo equipamento Mastersizer e pelas imagens obtidas pelo MEV4, pois pelo equipamento Mastersizer observa-se diâmetros de partículas da ordem de 11µm e pelas imagens são entre 81,1 nm e 3µm.

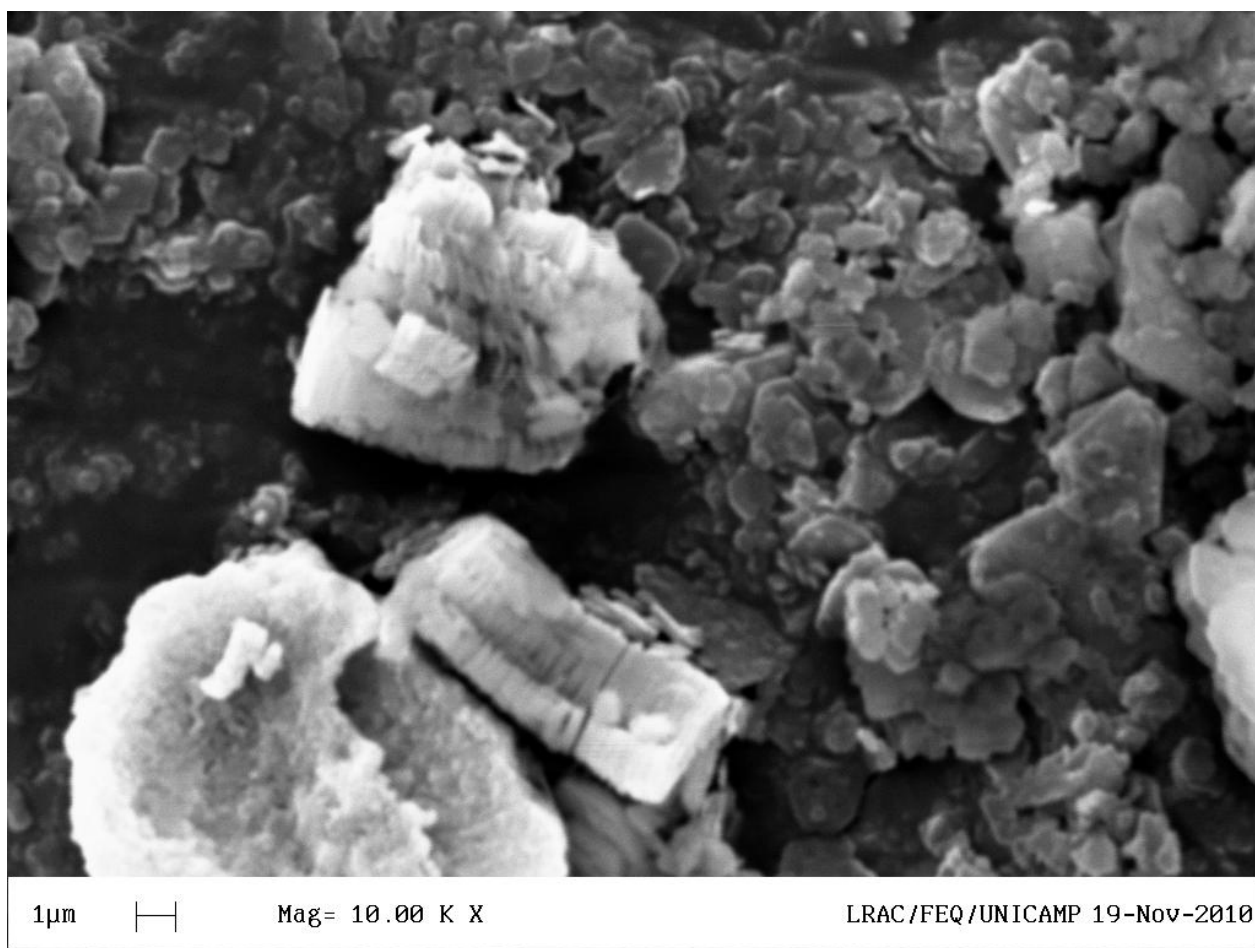
Então, para que esta dúvida fosse esclarecida realizou-se uma microscopia eletrônica de varredura utilizando o MEV4 e utilizou a metodologia vista no Apêndice D (D.3).

As Figuras 35a e b mostram as imagens obtidas pelo MEV4, com magnitudes de 10.000 vezes. Pelas imagens obtidas foi possível observar a morfologia vermicular ou *brocklets* da argila estudada. Segundo Chen *et al.* (1997) a forma vermicular da caulinita é formada por várias lamelas de diferentes tamanhos unidas segundo uma interação *face-to-face* em uma direção e tem dimensões entre 2 e 15µm em sua maioria, mas podendo chegar até 100µm. Este tipo de morfologia é descrita com mais detalhes na seção seguinte na qual se discute as morfologias da caulinita. Segundo Gupta *et al.* (2011) o tipo de interação *face-to-face* entre as lamelas da caulinita resulta em uma alta razão de aspecto para caulinita, pois formam agregados de lamelas com diâmetros entre 2-15µm.

Desta forma, a morfologia vermicular da caulinita pode ter influenciado a razão de aspecto obtida pelo método 1, pois as dimensões dessas partículas estão, aproximadamente, entre 5 e 10 µm (Figuras 35a e b). Esses diâmetros (5 e 10 µm) são semelhantes ao diâmetro médio volumétrico obtido pelo equipamento Mastersizer Malvern, Mastersizer-S, UK, (11µm, Tabela 13) que foi o utilizado para o cálculo da razão de aspecto pelo método 1. Por estes motivos houve uma grande diferença entre as razões de aspectos obtidas pelos dois métodos.



(a)



(b)

Figura 35. (a) e (b) mostram a morfologia da argila vermicular ou *brocklets* obtidas por MEV.

A Tabela 20 mostra os valores de alguns diâmetros de partículas de caulins encontrados na literatura. Observa-se pela tabela alguns diâmetros de partículas maiores que 10 μm o que, provavelmente, poderá indicar a presença da forma vermicular, característica da caulinita.

Tabela 20. Diâmetro de partícula de alguns caulins.

Referência	Origem	Diâmetro (μm)
Bertolino <i>et al.</i> (2009)	Goiás, Brasil	<44
Cheng <i>et al.</i> (2010b)	China	45
Du <i>et al.</i> (2010)	Washington, EUA	D(0,1) = 0,112
		D(0,5) = 5,667

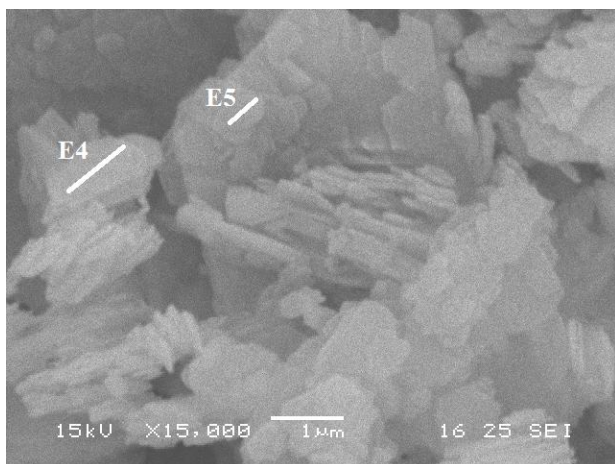
		$D(0,9) = 33,6750$
Du <i>et al.</i> (2010)	Geórgia, USA	$D(0,1) = 0,113$
		$D(0,5) = 3,551$
		$D(0,9) = 29,681$
Aparício <i>et al.</i> (2004)	Montecastelo, Espanha	< 10
Aparício <i>et al.</i> (2004)	Bustelo, Portugal	< 10
Castellano <i>et al.</i> (2010)	Charentes basin,França	$D(4,0\%) > 10$
		$D(29\%) < 2$
		$D(54\%) < 1$

O valor da razão de aspecto obtida pelo método 1 é muito alto o que, provavelmente, foi devida a influência da forma vermicular encontrada na caulinita. O valor da razão de aspecto obtido pelo método 2, apesar de alta, está coerente com a literatura. Assim, o valor da razão de aspecto obtida pelo método 2 torna-se mais confiável que o pelo método 1 por não ter a influência da morfologia vermicular da caulinita.

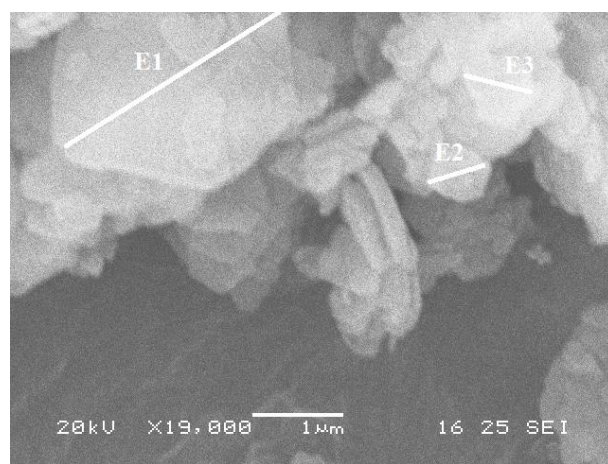
Logo, a presença de uma alta razão de aspecto obtida pelo método 2 mostra que a argila, quando utilizada em nanocompósitos, pode ter propriedades como barreira a gases e mecânicas melhoradas. Porém, a morfologia vermicular (agregada) encontrada na argila pode ter uma influência negativa quando utilizada em nanocompósitos, pois segundo Pavlidou, Papaspyrides (2008) uma baixa dispersão da argila na matriz polimérica reduz as propriedades, como as de barreira a gases, e mecânicas.

4.1.6 Estudo da morfologia da argila utilizada como nanopartícula

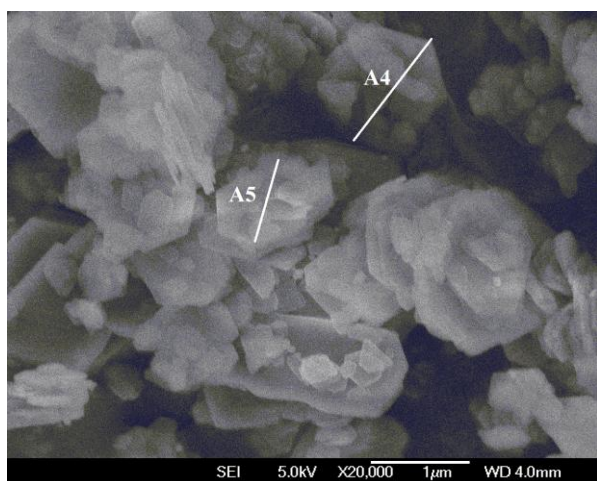
As Figuras 36a e b mostram a imagem obtida pelo MEV2. As Figuras 36c e d mostram as imagens obtidas pelo MEV3. As Figuras 36e e f mostram imagens obtidas pelo MEV4. As mostras foram medidas em duplicada em cada um dos dois microscópios utilizados.



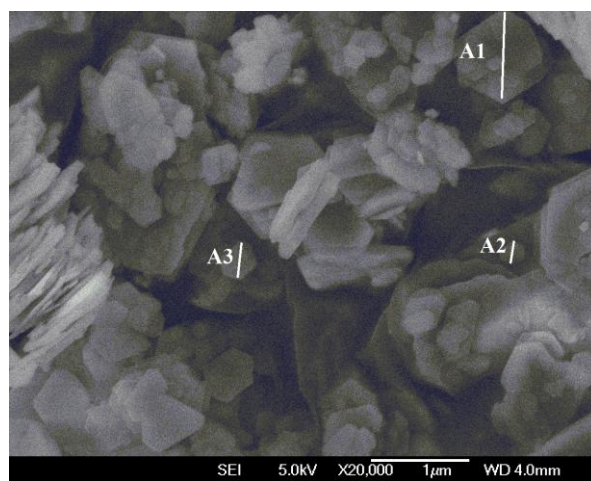
(a)



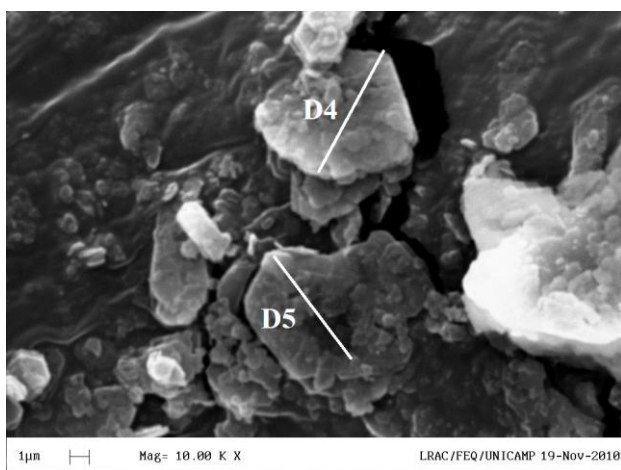
(b)



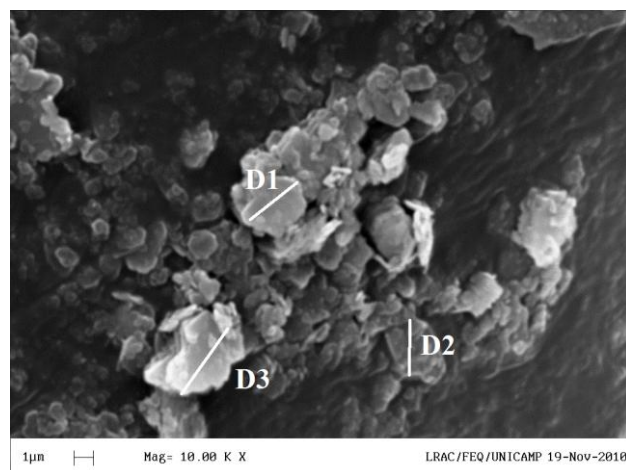
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 36. Lamelas da caulinite (a) com aumento de 15.000X, (b) 19.000X, (c) 20.000X e (d) 20.000X, e) e f) 10.000X.

A necessidade de obter imagens da argila com melhor resolução, maior magnitude e campo de observação, foram os motivos os quais levaram a serem utilizados diferentes microscópios e diferentes metodologias de preparação de amostras. O MEV2 apresentou uma baixa resolução e magnitude de 19.000X (Figuras 36a e b). Sendo necessário utilizar outro microscópio com uma melhor resolução e maior magnitude para a observação da morfologia da argila. Assim utilizou-se o MEV3 que apresentou uma melhor resolução e maior magnitude (20.000X) (Figuras 36c e d). As imagens foram obtidas por meio da metodologia descrita no Apêndice D (D.1). Por essa metodologia de preparação de amostra foi possível obter imagens dos diâmetros menores da argila (em torno de 0,25 μm) como pode ser visto pela Figura 36d. Porém, não foi possível ter visão mais clara das dimensões das lamelas, pois elas ficaram muito agregadas podendo não mostrar outras lamelas com dimensões maiores que 3 μm , caso existissem. Desta forma, foi necessária a utilização de outra metodologia que permitisse uma melhor observação das lamelas. A metodologia utilizada é descrita no Apêndice D (D.3). Para obtenção das imagens utilizando a metodologia (D.3) utilizou-se o MEV4 com magnitude de 10.000 vezes. Nas imagens vistas pelas Figuras 36e e f é possível observar as partículas dispersas, o que mostra a influência da metodologia utilizada. Assim, pelas figuras foi possível observar, claramente, a existência de argilas com dimensões de lamelas entre 6-7 μm .

A Tabela 21 mostra cinco medidas de diâmetros das lamelas da caulinita obtidas das imagens em MEV (Figuras 36a, b, c, d, e, f) para cada um dos três microscópios utilizados.

Tabela 21. Medidas de diâmetros das lamelas da caulinita.

Diâmetro	Medida (μm)
Figuras 40a e b	
E1	2,88
E2	0,77
E3	0,58
E4	1,00
E5	0,50
Figuras 40c e d	
A1	0,88
A2	0,25

A3	0,36
A4	1,30
A5	0,85
Figuras 40e e f	
D1	3,11
D2	2,78
D3	4,10
D4	7,44
D5	6,67
Média	2,23 ± 2,28

Pelos valores dos diâmetros das lamelas da argila visto na Tabela 21, foi possível obter um valor médio dos diâmetros das lamelas da argila. A partir do valor médio dos diâmetros (2230 nm), juntamente, com o valor médio da espessura das lamelas da caulinita ($e_m = 0,449$ nm) obtido anteriormente, foi possível calcular uma razão de aspecto (R.A.) da argila pelo método 2. Utilizou-se a expressão segundo Liu e Mai (2005) para cálculo da R.A.:

$$R.A. = \frac{D}{e_m} = \frac{2230nm}{0,449 nm} = 4966,59$$

Em que D é o diâmetro médio obtido das imagens e e_m a espessura média das lamelas obtidas das imagens de HRTEM. A razão de aspecto obtida está dentro do intervalo de R. A. obtida pelo método 2 (181,70-7706,3).

Observa-se pelas Figuras 36, b, c, d as plaquetas de morfologia com perfis hexagonais do argilomineral caulinita. Observa-se que as plaquetas são unidas pela superfície formando um empilhamento. Coelho, Santos e Santos (2007) mostraram em seus trabalhos que a caulinita caracteriza-se por apresentar cristais lamelares com perfil hexagonal. Murray (2000) afirmou que a maioria dos depósitos de caulins apresenta a caulinita com morfologia pseudo-hexagonais. Segundo Du *et al.* (2010) e Gardolinski (2005) as extensas faces hexagonais da caulinita são referentes ao plano basal (001). Segundo Lebedeva e Fogden (2011) a caulinita apresenta-se

emplacas hexagonais individuais e empilhadas. Segundo Santos (1989), o empilhamento da caulinita pode ser devido à interação *face-to-face*. Este tipo de interação ocorre devido à água de solvatação e aos cátions trocáveis superficiais. Santos afirma que neste tipo de interação as partículas nunca se tocam devido à água superficial.

Logo, por meio das imagens obtidas por MEV foi possível observar as formas hexagonais característica da caulinita, apesar de algumas imagens mostrarem a caulinita na forma agregada. Pelas imagens obtidas utilizando a metodologia (D.1) foi possível obter imagens das lamelas com dimensões, aproximadamente, entre 0,25-3 μm o que está de acordo com Du *et al.* (2010) (Tabela 19). Por meio da metodologia (D.3) foi possível observar lamelas com dimensões entre 6-7 μm o que está de acordo com Du *et al.* (2010). A alta razão de aspecto foi devido a influencia de lamelas com diâmetros entre 6-7 μm .

A Figura 37 mostra imagem obtida pelo microscópio MEV4. Observa-se na superfície da caulinita a presença de diversas formas. Pela Figura 37 observa-se a estrutura da superfície da caulinita que se apresenta de forma bastante complexa com a presença de nanocristais, várias nanoilhas dispostas de forma aleatória e nanopóços. Segundo Du *et al.* (2010) esta morfologia superficial é semelhante à da caulinita mal cristalizada estudada em seus trabalhos. Guerra *et al.* (2010) estudando a caulinita originária da cidade de Tabatinga no Estado do Amazonas também observou por MEV a presença de nanocristais arredondados coexistindo com as lamelas de caulinita.

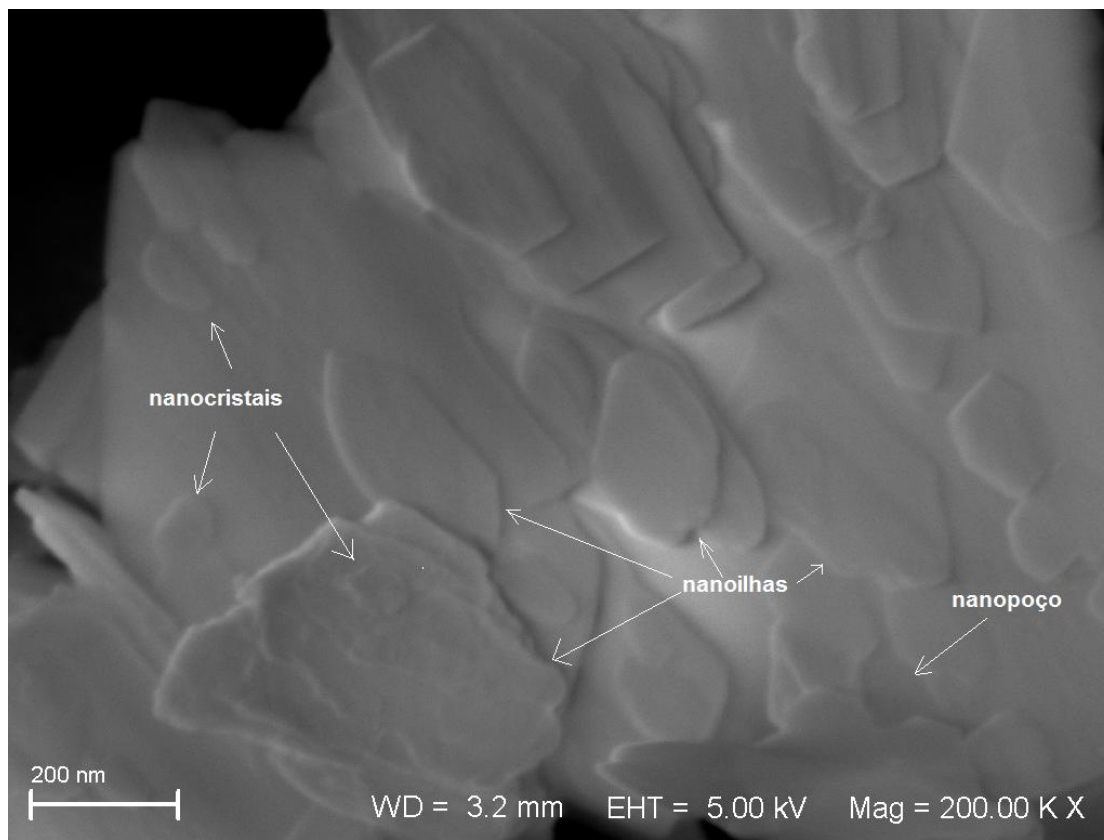


Figura 37. Microscopia eletrônica de varredura da superfície da caulinita.

Observa-se pelas Figuras 38a, b, c, d imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) (marca JEOL, modelo JEM 3010 URP, Tókyo, Japão). As imagens obtidas são quadruplicatas e utilizando a metodologia do Apêndice C (C.B). Pelas figuras observam-se plaquetas com perfis hexagonais com dimensões nanométricas. Castellano (2010), Matusik *et al.* (2009) e Gardolinski (2005), estudando a morfologia da caulinita por TEM, afirmaram que a caulinita bem cristalizada caracteriza-se por apresentar uma estrutura euédrica, morfologia hexagonal e pseudo-hexagonal. Wilson *et al.* (2006) estudaram o caulim de origem sedimentar da bacia Amazônica por TEM, e também observaram morfologia pseudo-hexagonais de diferentes tamanhos. Observa-se pelas figuras que as lamelas hexagonais e pseudohexagonais apresentam ângulos das bordas bem definidos, o que está de acordo com Guerra *et al.* (2010). Santos (1989) afirmam em seu trabalho que o perfil ou contorno hexagonal da caulinita, vista pela Figura 38, é consequência da existência de ligações fortes entre as camadas de Si-Al, do arranjo hexagonal dos tetraedros de silicato e octaedros de gibsite dentro da camada Si-Al e também do empilhamento muito regular dessas camadas ao longo do eixo

cristalográfico *c*. Santos (1989) também afirmou que uma boa hexagonalidade não implica que exista uma boa cristalinidade. Esta só pode ser confirmada pelo DRX da estrutura interna.

Também observam-se cristais com pequenas dimensões em escala nanométrica de, aproximadamente, (50nm). Os cristais de grandes dimensões (~500nm) possuem bordas bem definidas, enquanto os cristais de tamanhos menores (~200nm) apresentam formas das bordas arredondadas, o que está de acordo com Guerra *et al.* (2010). Segundo Fialips *et al.* (2000) o pH do meio é o principal fator que influencia a cristalinidade e a morfologia da caulinita durante a sua formação hidrotermal. Couceriro e Santana (1999) observaram que a redução de pH de 3,9 para 2,2 ocasiona a dissolução da caulinita. Desta forma, provavelmente, durante a formação geológica do caulim o pH do solo amazônico pode ter influenciado a argila e, conseqüentemente, pode ter gerado caulinita com diferentes diâmetros.

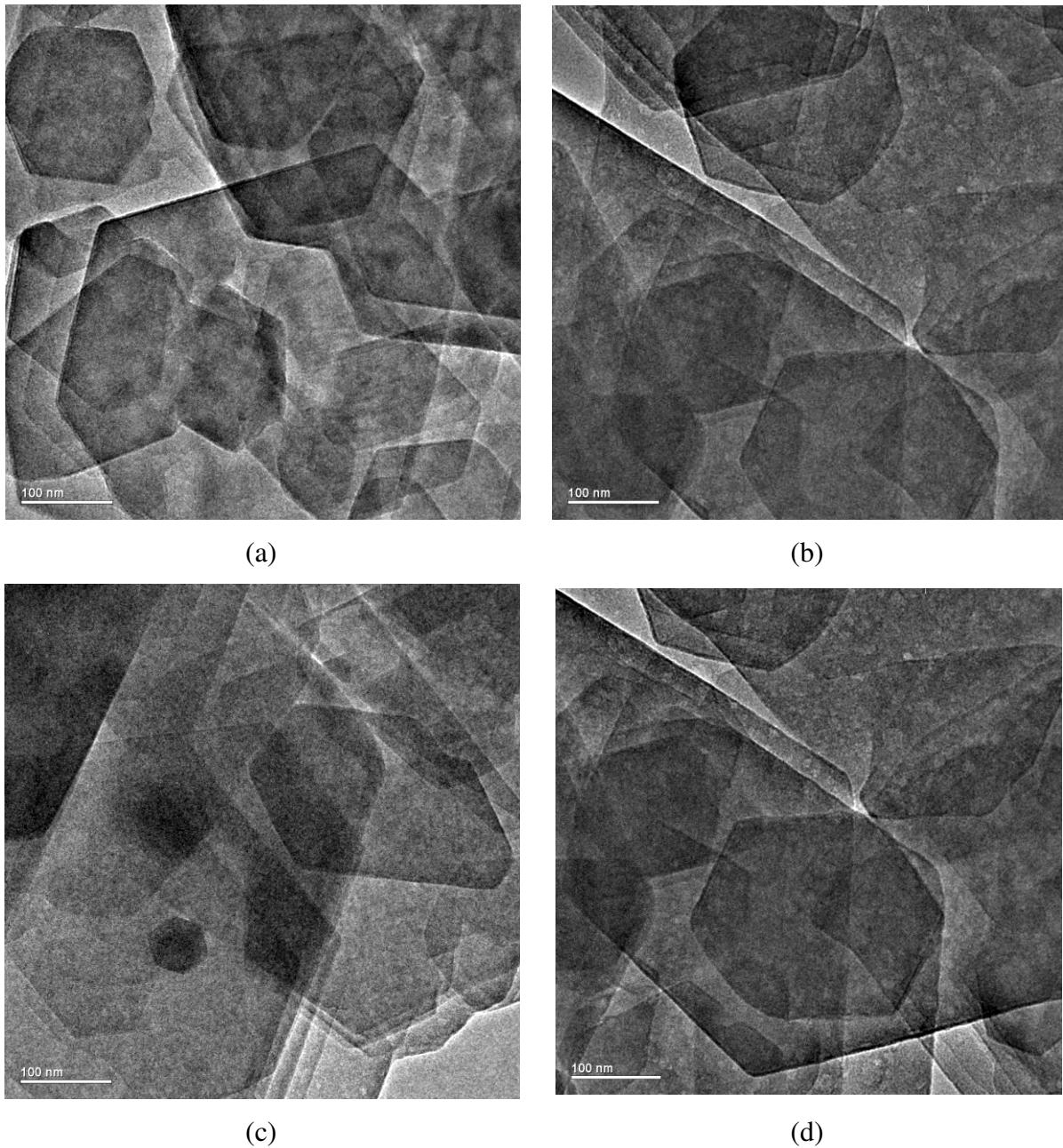


Figura 38. (a), (b), (c) e (d) Microscopia eletrônica de transmissão da caulinita estudada.

As Figuras 39, b, c e d mostram imagens da argila utilizada como reforço obtida por meio de microscopia eletrônica de varredura utilizando o equipamento MEV4. As imagens foram obtidas em quadruplicatas. A metodologia utilizada para a obtenção das imagens está descrita no Apêndice D (D.3).

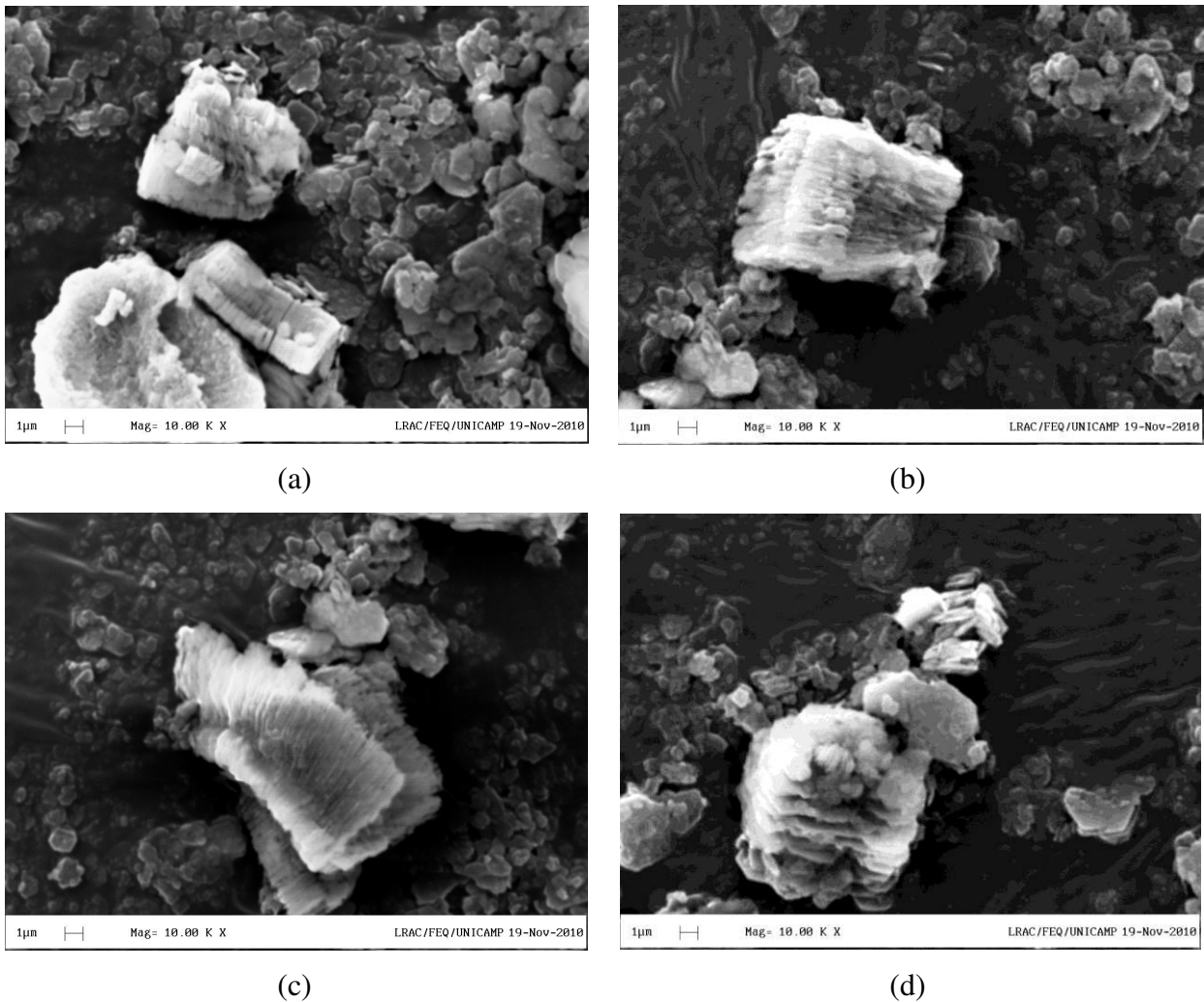


Figura 39. (a), (b), (c) e (d) Microscopia eletrônica de varredura do caulim beneficiado.

A morfologia vermicular é formada por várias lamelas de vários tamanhos unidas em uma direção. Segundo Kameda *et al.* (2008) as formas vermiculares são agregados porosos compostos por cristais lamelares que se empilham formando blocos crescidos quase paralelos uns aos outros. Esses blocos intercrescidos contêm dimensões laterais maiores que a espessura. A forma vermiforme apresenta dimensões micrométricas.

Observa-se pelas Figuras 39a, b, c, d, a presença de caulinita na forma vermiforme com dimensões entre 12 e 16µm. Percebe-se que a dimensão da morfologia vermicular aproxima-se do diâmetro médio volumétrico (D_v) de 11,78µm, o que sugere que este tipo de morfologia poderia ter influenciado na medida de diâmetro de partícula. Segundo Aparício *et al.* (2004) a morfologia vermicular da caulinita pode influenciar a medida de tamanho de partículas de

caulins, sendo as maiores medidas de diâmetro os caulins que possuem morfologia vermicular. Chen *et al.* (1997) afirmaram que a maioria dos caulins tem a morfologia vermiforme e com dimensões entre 2 e 15µm em sua maioria e podendo chegar até 100µm. Pelas Figuras 39a, b, c, d também é possível observar a existência de lamelas com diâmetros entre 0,5-4 µm ao redor das formas vermiculares com (2-15µm).

Toshihiro *et al.* (2010) observaram por MEV a presença de vários tipos (politipos) de caulins vermiformes, sugerindo um processo geológico de transição de caulinita para dickita por dissolução-precipitação em um reservatório de arenito. Segundo Santos (1989) apud Ross e Kerr (1948), a forma empilhada de cristais de caulinita (forma vermicular) representa alterações dentro da argila sedimentar depois de depositada. Segundo Chen *et al.* (1997), a caulinita foi formada por um processo geológico hidrotérmico de caulinização da mica sericita. Segundo Chen *et al.* (1997) apud Glasser *et al.* (1963) e Bemal, Mackay, (1965) a caulinita em forma vermicular ou empilhas indica que houve um crescimento paralelo de plaquetas de caulinita que se originaram nas bordas das placas de mica sericita após uma pseudoformação da mica sericita pelo crescimento topotático. Mais tarde as formas empilhadas de caulinita, à margem das plaquetas de mica sericita se separam dando origem a várias formas empilhadas de caulinita (vermiformes). Como o caulim amazônico em estudo tem origem sedimentar, provavelmente, pode ter ocorrido o mesmo mecanismo de formação da forma vermicular descrito acima.

4.1.7 Conclusão

-O rendimento de 16,90% apresentado pelo caulim estudado foi próximo ao de areias caulínicas. Pelas micrografias observa-se que o beneficiamento foi eficiente ao retirar partículas maiores deixando o caulim em sua maioria após o beneficiamento.

-Pela difração de raios X do caulim bruto foi possível observar a presença de quartzo na amostra. Por este resultado podemos crer que as partículas maiores observadas pela microscopia ótica, provavelmente, sejam de quartzo.

-Os picos de difração de raios X da amostra de caulim beneficiado são característicos de caulim bem cristalizado. O índice de cristalinidade de Hinckley (HI) de 1,5 do caulim estudado indica

que o mesmo tem uma alta cristalinidade. Os picos de difração de raios X também mostram que houve uma redução de picos referentes as partículas de quartzo.

-O valor de IH igual a 1,5 da caulinita em estudo (BR-174) é próximo aos valores de 1,30 e 1,35 das BR-307 e 010 do Estado do Amazonas. Pela Tabela 11 o HI do caulim em estudo indica que o mesmo tem uma maior cristalinidade que os caulins de Portugal, Espanha, UEA e China. A alta cristalinidade da argila em estudo pode ter dificultado a intercalação molecular (como será visto nas próximas seções).

-A curva de DSC da argila mostra uma transformação de um pico endotérmico a 50°C, que indica a presença de água adsorvida/absorvida na argila. O pico exotérmico a 996°C indica provavelmente a nucleação de mulita. Não há diferenças significativas entre a temperatura de nucleação de mulita de uma caulinita bem cristalizada e mal cristalizada.

-A análise química por fluorescência de raios X mostrou que a presença de SiO_2 e Al_2O_3 em maiores quantidades (53,3185 e 43,8962%) podem ser devido a presença de caulinita e quartzo. A presença de Fe_2O_3 e K_2O que pode ser, provavelmente, devido à presença de mica moscovita e illita. As presenças de Fe_2O_3 e TiO_2 são devido a impurezas. A presença de Fe na composição química também pode ser devido a presença deste elemento na estrutura cristalina da caulinita.

-Pela análise química, o caulim em estudo tem potenciais usos na formulação da massa do biscoito cerâmico; porcelana sanitária; porcelana de mesa; porcelana elétrica.

-A razão de aspecto obtida pelo método 1 apresentou um valor muito alto (26956,52). Este valor foi influenciado pela morfologia vermicular da argila que apresentou dimensões entre 10-15 μm . Logo, este método não é confiável para medição da razão de aspecto para a caulinita.

-A razão de aspecto obtida pelo método 2 baseada em HRTEM e HRSEM apresentou um valor entre o intervalo de (181,70-7706,01), estes valores de R.A estão coerentes com a literatura. Este método tornou-se mais confiável na determinação da razão de aspecto da caulinita.

-O estudo da morfologia pelos microscópios eletrônicos de varredura MEV2, Japão e MEV3 mostrou que a caulinita apresenta lamelas hexagonais e pseudo-hexagonais. Pelas imagens também observa-se que a argila apresenta-se empilhada pela interação face-to-face e individuais.

-Pela metodologia (D.1) utilizada para a obtenção de imagens pelos microscópios MEV2 e MEV3 não foi possível obter uma melhor idéia das dimensões das partículas pois elas encontravam-se bastante agregadas. Pela metodologia (D.3) utilizada para a observação pelo microscópio MEV4, foi possível observar bem as dimensões dos diâmetros das partículas da argila, pois elas se tornaram mais dispersas no porta amostra.

-Pela metodologia utilizada também foi possível obter a razão de aspecto utilizando o método 1. A razão de aspecto obtida (4966,59) foi alta quando comparado a literatura porém aceitável pois não houve influência das dimensões da morfologia vermicular.

-Pela análise em microscópio eletrônico de varredura de ultra alta resolução (MEV1) da superfície da caulinita observa-se a presença de nano ilhas, nano-cristais e nanopóços dispostos de forma aleatória.

-A análise em HRTEM mostrou que a argila apresenta dimensões morfologia hexagonal e pseudo-hexagonais. Também apresenta lamelas com dimensões de aproximadamente 50nm e 500nm. Observa-se também que lamelas com dimensões de aproximadamente 200nm apresentam bordas arredondadas enquanto as de 500nm bordas bem definidas.

- A análise em microscopia eletrônica de varredura (MEV4) mostrou a presença de uma morfologia vermicular com dimensões 12 e 16 μ m, sendo que essas dimensões aproxima-se do diâmetro médio volumétrico (D_v) de 11,78 μ m, o que sugere que este tipo de morfologia poderia ter influenciado na medida de diâmetro de partícula.

4.2 ESTUDO DA INTERCALAÇÃO MOLÉCULAR

Nesta subsecção será discutido o estudo, por (DRX) e MEV, do espaçamento interlamelar alcançado pela caulinita quando intercalada por moléculas de dimetilsulfóxido e acetato de potássio. Também será abordada a análise da intercalação da caulinita por FT-IR. Em seguida serão analisadas as propriedades térmicas por TGA da caulinita pura e intercalada.

4.2.1 Comparação do espaçamento interlamelar da caulinita, caulinita-DMSO e caulinita-AcK por DRX

São observados pelas Figuras 40a, b e c os difratogramas de DRX da caulinita pura (Kao), caulinita intercalada com dimetilsulfóxido (Kao-DMSO) e com acetato de potássio (Kao-DMSO-AcK), respectivamente. Na Figura 40a observa-se o DRX da Kao. O pico ($2\theta = 12,38^\circ$) que é referente ao plano cristalográfico (001). Para o cálculo do espaçamento basal após a intercalação utilizou-se a equação obtida pela lei de Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$) em que λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d o espaçamento interplanar dos cristais e θ o ângulo de difração. O espaçamento basal $d_{(001)\text{-KAO}}$ calculado referente ao plano (001) da Kao foi de 0,72nm. Na Figura 40b observa-se o pico de DRX de ($2\theta = 7,9^\circ$) para Kao-DMSO. O espaçamento basal $d_{(001)\text{-KAO-DMSO}}$ calculado foi de 1,12nm. Pela Figura 40c também observa-se o pico referente a ($2\theta = 6,28^\circ$) para Kao-DMSO-AcK. Neste caso o espaçamento $d_{(001)\text{-KAO-DMSO-AcK}}$ foi de 1,42nm.

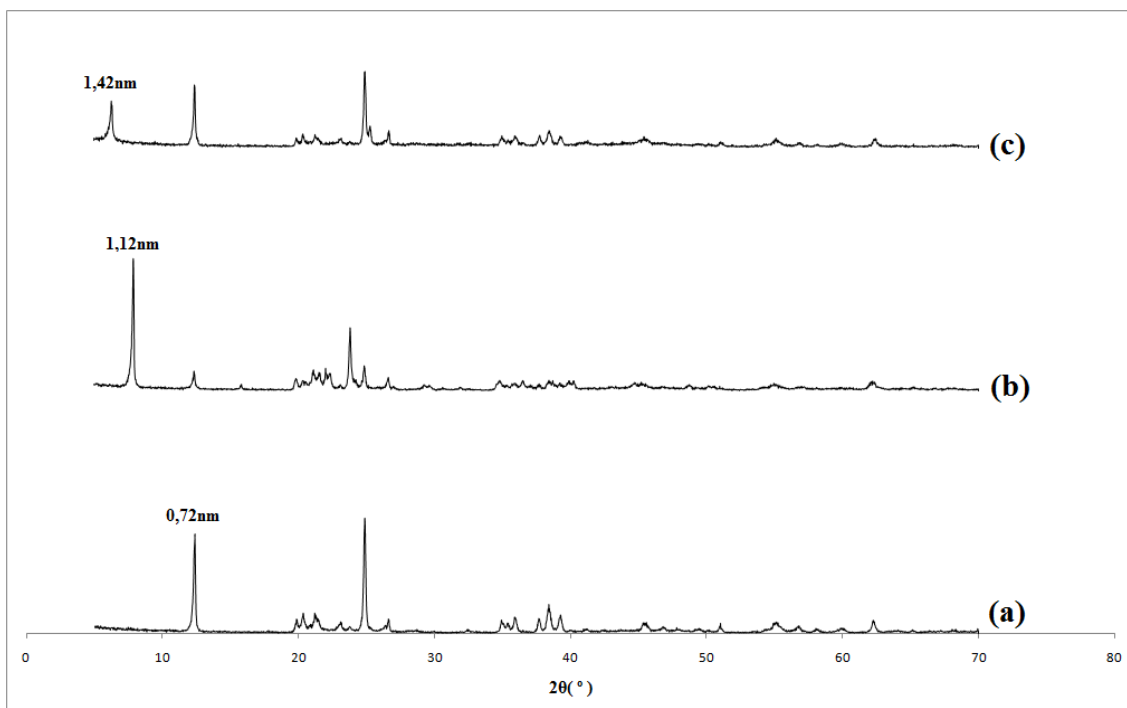


Figura 40. Mostra os DRX (a) Kao, (b) Kao-DMSO, (c) Kao-DMSO-AcK.

A Tabela 22 mostra os valores da distância do espaçamento entre os planos na direção (001) $d_{(001)}$ e a variação de espaçamento (Δd) para a caulinita pura e intercalada com DMSO e AcK. Para a Kao-DMSO houve um aumento de espaçamento interlamelar de 0,72 para 1,12nm, havendo uma variação de espaçamento Δd de 0,40nm. Para Kao-DMSO-AcK um aumento de 0,72 para 1,42nm, havendo um obtendo Δd de 0,70nm.

Tabela 22. Valores do espaçamento interlamelar ($d_{(001)}$), variação entre os espaços interlamelar (Δd) das caulinita pura e intercalada.

Amostra	$d_{(001)}$ (nm)	Δd (nm)
Kao	0,72	-
Kao-DMSO	1,12	0,40
Kao-DMSO-AcK	1,42	0,70

As Figuras 41a, b e c mostram a estrutura da caulinita sem intercalação (Kao), intercalada com dimetilsulfóxido (Kao-DMSO) e com acetato de potássio (Kao-DMSO-AcK), respectivamente.

Segundo Itagaki (2003) e Gardolinski (2005) acaulinita é formada por lamelas de silicato unidas por ligações iônicas fracas entre o oxigênio da lamela formada por tetraedro de SiO_4 e a hidroxila da camada octaédrica de $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, tornando sua estrutura eletricamente neutra como mostra a Figura 41a.

A intercalação da caulinita com o DMSO enfraqueceu a energia de coesão entre as lamelas de caulinita promovendo a intercalação da molécula de DMSO. Segundo Li *et al.* (2009) o tratamento com o DMSO transforma a argila organofóbica para organofílica.

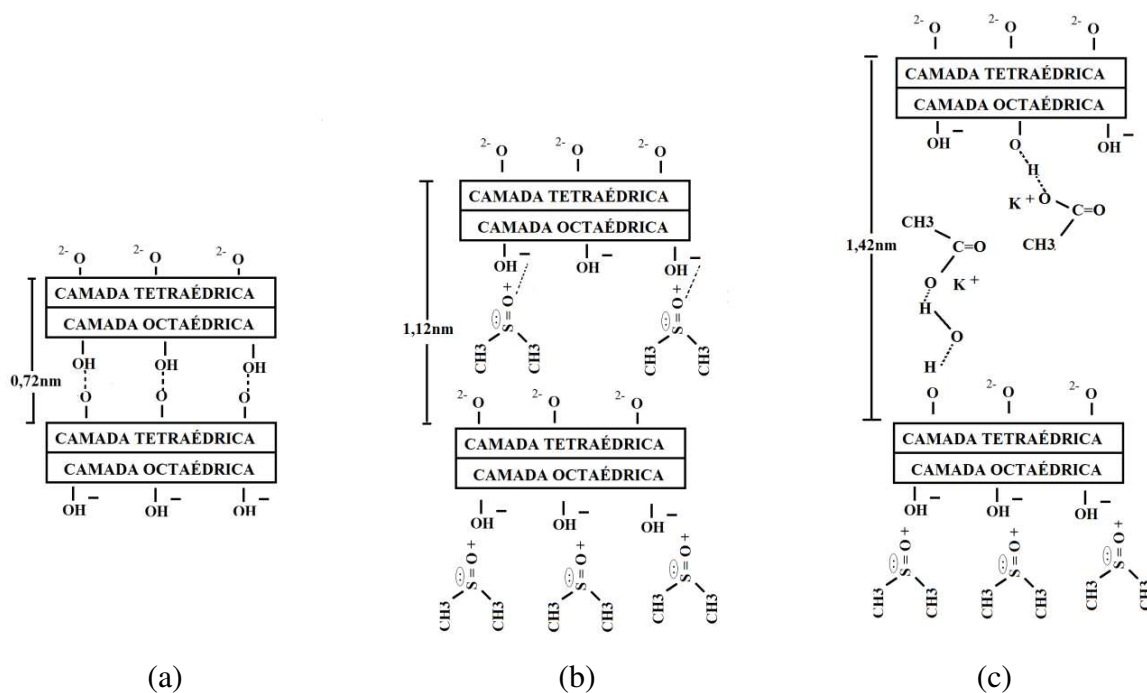


Figura 41. Fases de intercalação da caulinita (a) Kao, (b) Kao-DMSO, (c) Kao-DMSO-AcK. Este esquema foi baseado em Li *et al.* (2009), Li *et al.* (2008) e SUN *et al.* (2010).

O aumento do espaçamento interlamelar obtido de 0,40nm, mostrado na Tabela 22, está de acordo com a Sun *et al.* (2010) e Li e Zhang (2010). Segundo Sun *et al.* (2010) e Li *et al.* (2008) a intercalação ocorreu devido à molécula de DMSO quebrar as ligações de hidrogênio internas, entre as lamelas da caulinita, ligando-se às hidroxilas da camada octaédrica da argila, como mostra Figura 40b Li. De acordo com Li *et al.* (2009) a molécula de DMSO é uma molécula polar, assim facilitou a quebra da ligação entre as camadas de caulinita. Para Sun *et al.* (2010), Li *et al.* (2010) e Martens *et al.* (2002), o aumento do espaçamento interlamelar da caulinita ocorreu devido a uma reação entre o grupo sulfóxido ($=\text{S}=\text{O}$) do DMSO, que possui

caráter positivo e a hidroxila interna da camada octaédrica da caulinita, que possui caráter negativo. Ficando os grupos metila para o lado da lamela tetraédrica após a reação. A Figura 40b mostra o esquema da caulinita com seu espaçamento basal aumentado. Para Tonlé *et al.* (2007) o aumento entre o espaçamento da molécula de DMSO após intercalação entre as lamelas de caulinita pode estar relacionado à configuração molecular não achatada ou como uma forma de uma bicamada. Segundo Olejnik *et al.* (1968) poderia haver uma redução na expansão entre as lamelas caso fosse utilizada água juntamente com o DMSO.

Observa-se pela Figura 39b o surgimento dos picos ($2\theta = 15,34^\circ = 5,59\text{\AA}$) e ($2\theta = 23,82^\circ = 3,73\text{\AA}$). Segundo Matusik, *et al.* (2009) isto indica que as moléculas de DMSO têm uma tendência a adotar um arranjo ordenado e, provavelmente, a induzir uma nova ordem de empilhamento entre as camadas de caulinita no eixo cristalográfico “c”.

Para Cheng *et al.* (2010) e *id* a caulinita intercalada por AcK, o aumento entre as lamelas de caulinita de 0,70nm, visto na Tabela 22, é devido às moléculas de água coordenada que ligam-se às moléculas de AcK resultando na expansão. Este aumento interlamelar é observado no esquema visto na Figura 40c.

A razão aparente de intercalação ou razão de reação é um método simples e eficiente para avaliar a porcentagem de intercalação da caulinita pela molécula de DMSO e baseia-se nos picos de raios X obtidos da caulinita pura, intercalada e dos raios X dos nanocompósitos. A expressão da razão de intercalação é escrita da seguinte forma segundo Li *et al.* (2009), Gardolinski, (2000) e Zhang *et al.* (2007):

$$\%RI = \left(\frac{I_{i(001)}}{I_{i(001)} + I_{k(001)}} \right) \times 100 \quad (2)$$

Em que I_i é o pico de raios X referente ao plano (001) da caulinita intercalada e I_k referente ao pico do plano (001) da caulinita intercalada.

A Tabela 23 mostra as condições de reação e a razão de intercalação para a caulinita intercalada com DMSO (Kao-DMSO) e acetato de potássio (Kao-DMSO-AcK).

Tabela 23. Temperatura, tempo de reação e razão de intercalação da caulinita e nanocompósitos.

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo de reação (h)	%RI
Kao-DMSO	Ambiente	72	87,80
Kao-DMSO-AcK	Ambiente	72	42,73

As caulinitas Kao-DMSO e Kao-DMSO-AcK reagiram durante um tempo de 72 horas a temperatura ambiente. Observamos pela Tabela 23 que a %RI obtidos para a Kao-DMSO e Kao-DMSO-AcK foram 87,80 e 42,73%, respectivamente. Segundo Olejnik (1968), Li, *et al.* (2009), e Gardolinski (2005), a razão de intercalação é diretamente proporcional ao tempo de reação, mas como os tempos de intercalação foram os mesmos entre Kao-DMSO e Kao-DMSO-AcK, o tempo não foi um fator determinante para explicar as diferentes %RI. Segundo Sun *et al.* (2010) com a adição da Kao-DMSO em uma solução aquosa de AcK para a produção de Kao-DMSO-AcK, a quantidade de DMSO intercalada pode ter saído das lamelas de caulinita, dando espaço para a formação da intercalação do AcK.

4.2.2 Estudo da morfologia por MEV de alta resolução de caulinita intercalada

As Figuras 42 e 43 ilustram as micrografias obtidas pelo MEV1. As imagens são da caulinita tratada com DMSO. As manchas escuras sugerem a presença de DMSO entre as lamelas. Também se observam locais, nos quais as manchas não são encontradas, sugerindo locais em que o DMSO não intercalou.

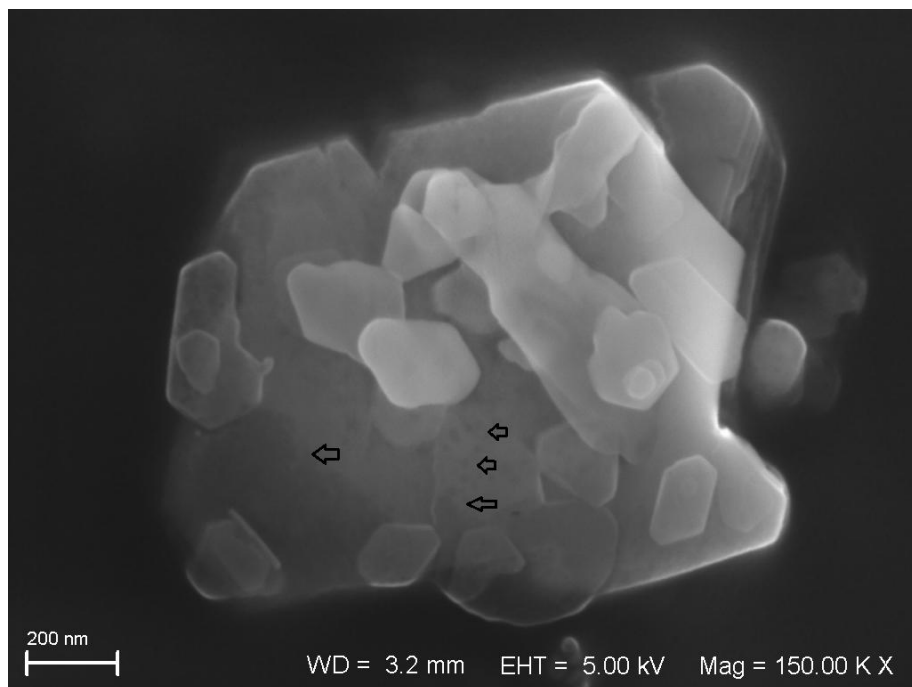


Figura 42. MEV da caulinita intercalada pela molécula de DMSO por 72 horas à temperatura ambiente.

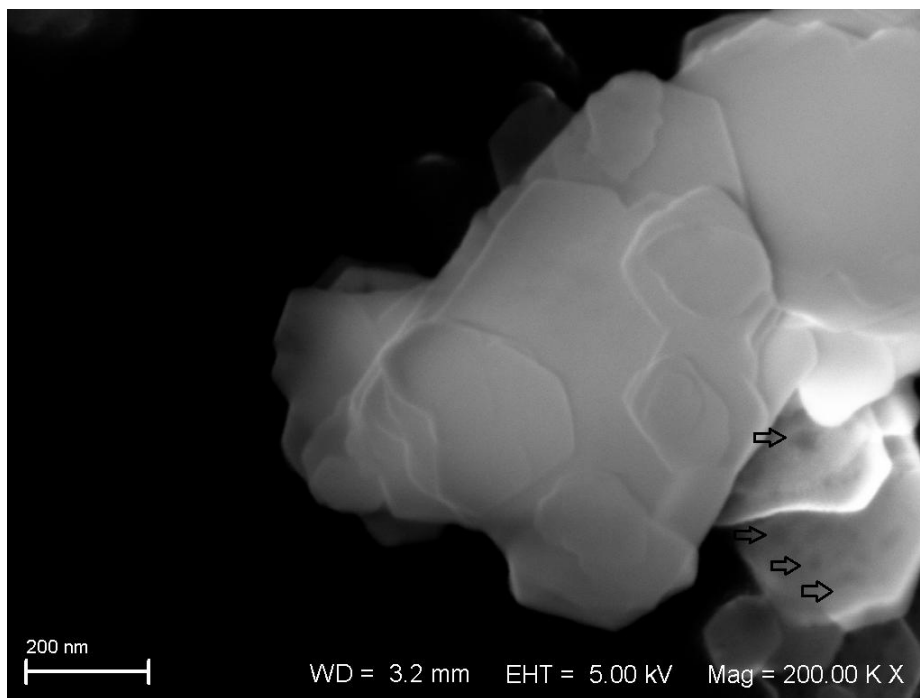


Figura 43. MEV da caulinita intercalada pela molécula de DMSO por 72 horas à temperatura ambiente.

As imagens foram obtidas em duplicata. Pelas imagens também observa-se lamelas de caulinita com dimensões entre 50 e 1466,67 nm. As bordas das lamelas arredondadas sugerem pode uma reação dos íons das lamelas com o DMSO. Logo, as imagens mostram uma intercalação não homogênea, ficando a argila com partes intercaladas e partes não intercaladas.

4.2.3 Comparação por espectroscopia de absorção no infravermelho FT-IR da caulinita, caulinita-DMSO e caulinita-AcK

Pelas Figuras 44a, b e c observam-se os espectros de absorção no infravermelho referentes à caulinita pura (Kao), caulinita intercalada com dimetilsulfóxido (Kao-DMSO) e caulinita intercalada com dimetilsulfóxido e acetato de potássio (Kao-DMSO-AcK), respectivamente.

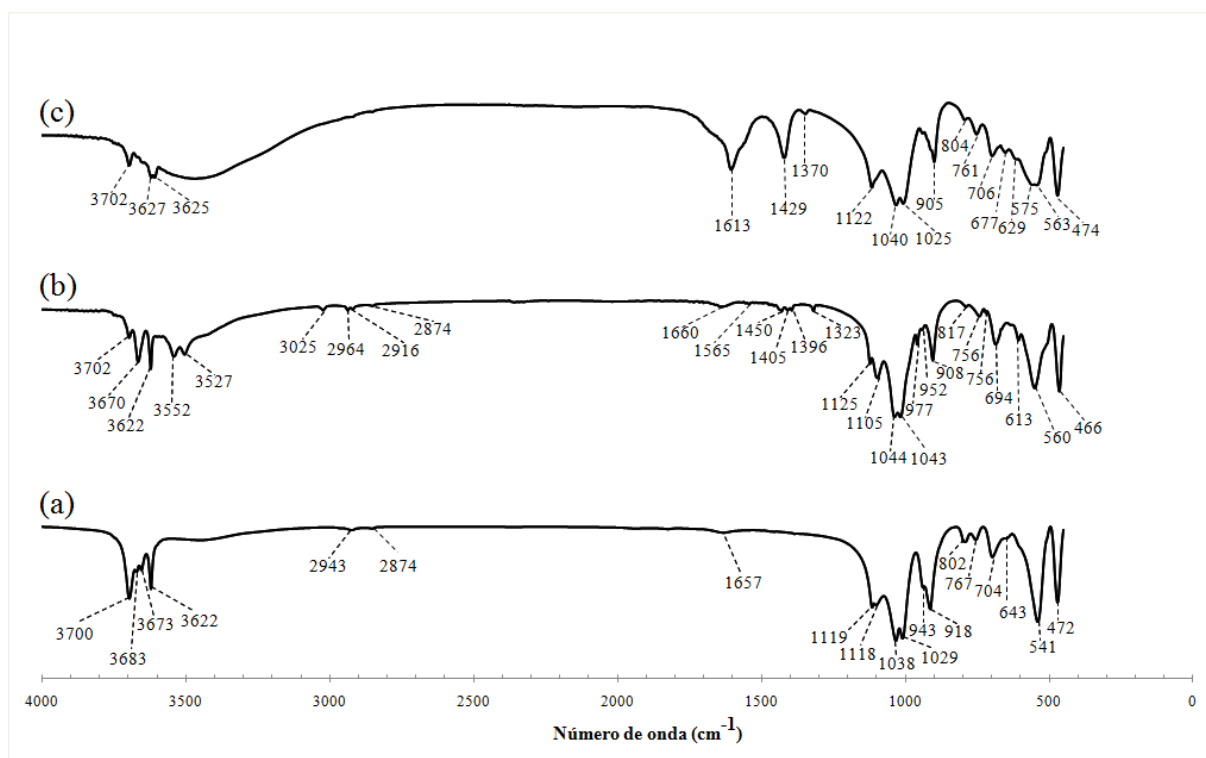


Figura 44. Espectros de FT-IR da (a) Caulinita pura (Kao), (b) Caulinita-dimetilsulfóxido (Kao-DMSO), (c) Caulinita-dimetilsulfóxido-acetato de potássio (Kao-DMSO-AcK).

Pelo espectro, visto pela Figura 44a, observa-se os picos 3700, 3683 e 3673 cm^{-1} . Segundo Johnston *et al.* (2008), Cheng *et al.* (2010), Li *et al.* (2009), esses picos são referentes às

hidroxilas (-OH) localizadas na superfície da caulinita. Para Li *et al.* (2009) essas hidroxilas são suscetíveis à formação de ligações por pontes de hidrogênio com as moléculas intercalantes. Segundo Johnston *et al.* (2008), Cheng *et al.* (2010), Johnston *et al.* (2000), o pico 3622cm^{-1} é referente às hidroxilas -(OH) da superfície interlamelar da caulinita e segundo Li *et al.* (2009), Cheng *et al.* (2010) este grupo encontra-se paralelo ao plano (001) e direcionado para as vacâncias que estão localizadas para as camadas octaédricas. Segundo Li *et al.* (2009), como estas -(OH) estão localizadas mais internamente à superfície interna, não participam das ligações por pontes de hidrogênio com as moléculas adsorvidas. Para Couceiro e Santana (1999) e Guimarães *et al.* (1999), os picos 2943 , 2873 e 1657cm^{-1} são correspondentes ao estiramento e à deformação de grupos (-OH) das moléculas de água, respectivamente. Segundo Faria *et al.* (2009) e Elbokl, e Detellier (2008) os picos 1118 , 1119 , 1038 e 1029cm^{-1} são inerentes ao grupo (-SiO) encontrados na superfície da caulinita. Para Elbokl, e Detellier (2008) os picos 1119 e 1118cm^{-1} referem-se às ligações simétricas de (-SiO), enquanto os 1038 e 1029cm^{-1} às assimétricas. Para Ilić *et al.* (2010), Franco *et al.* (2004), Johnston *et al.* (2000), o pico 943cm^{-1} é referente ao grupo (Al-OH) da superfície da estrutura interna e 918cm^{-1} da superfície externa. Segundo Guimarães *et al.* (1999) e Olejnik *et al.* (1968) os picos 802 , 767 , 704 e 643cm^{-1} são referentes ao grupo (-Si-O-Si-) localizado dentro da estrutura cristalina. Segundo Couceiro e Santana (1999), os picos de intensidades relativas de 802 e 767cm^{-1} caracterizam uma caulinita bem cristalizada e pouco substituída. Cunha e Wypych (1999) a banda 541cm^{-1} é referente ao grupo (Si-O-Al) localizado dentro da estrutura cristalina. Segundo Ilić *et al.* (2010) e Guimarães e Cunha, Wypych (1999) o pico 472cm^{-1} corresponde ao grupo (-SiO) também localizado dentro da estrutura cristalina.

Comparando os espectros das Figuras 44a e b, observa-se o desaparecimento dos picos, 3683 , 3673cm^{-1} da Figura 44a e o surgimento das bandas 3670 , 3552 , 3527cm^{-1} . Li *et al.* (2009) e Faria *et al.* (2009) estes novos picos são atribuídos às ligações por pontes de hidrogênio entre o DMSO e a caulinita. Observa-se a redução da banda 3700cm^{-1} vista na Figura 43a para 3702cm^{-1} vista na Figura 44b devido à influência das ligações entre as moléculas de DMSO com as hidroxilas da superfície da caulinita. O pico 3622cm^{-1} continua depois da intercalação com DMSO, provando que não houve mudanças na estrutura interna com a intercalação com DMSO. Segundo Li *et al.* (2009), Faria *et al.* (2009) o surgimento de novos picos 3025 , 2964 , 2916 e 2874cm^{-1} podem ser atribuídas à ligação C-H do DMSO. A Figura 44b mostra novas deformações nos picos 1565 , 1450 , 1405 , 1396 , 1323cm^{-1} . Segundo Li *et al.* (2009), Olejnik *et al.*

(1968), estes picos são referentes aos grupos metila ($-\text{CH}_3$) da molécula de DMSO. Com a intercalação do DMSO houve um pequeno aumento da intensidade do pico 1660cm^{-1} vista na Figura 44b em relação ao pico 1657cm^{-1} vista na Figura 44a. Segundo Zhang *et al.* (2007) estes picos são referentes às moléculas de água da superfície da caulinita. Com a intercalação com DMSO houve uma redução dos picos 918 e 943cm^{-1} vistas na Figura 44a para 952 e 908cm^{-1} . Observamos o surgimento de um pico mais alto, 977cm^{-1} . Segundo Olejnik *et al.* (1968) esta mudança com a intercalação da molécula de DMSO pode ser devido à ligação da molécula de DMSO com a superfície da caulinita. Os picos 1125 , 1105 , 1044 e 1043cm^{-1} , vistas na Figura 44b, referem-se aos grupos ($-\text{SiO}$) da superfície da caulinita. Estes picos sofrem pequena mudança em relação aos picos 1118 , 1119 , 1038 e 1029cm^{-1} vistas na Figura 44a, referente à caulinita pura. Esta influência foi devido ao grupo ($-\text{SO}$) da molécula de DMSO. Os picos 817 , 767 , 745 , 694 são referentes ao grupo ($-\text{Si-O-Si-}$). Os picos 560 , 466cm^{-1} são devidas aos grupos ($-\text{Si-O-Al-}$) e ($-\text{SiO}$), respectivamente.

Após a intercalação da Kao-DMSO com AcK observam-se os picos 3702 e 3627cm^{-1} referentes às hidroxilas da superfície e interna. Conforme Li *et al.* (2009) também observa-se o surgimento do pico 3625cm^{-1} , que foi atribuído às pontes de hidrogênio entre o AcK e a caulinita. Para Sun *et al.* (2010) Zhang *et al.* (2007), o surgimento desses picos indicam que as moléculas de DMSO, ligadas com as hidroxilas da superfície, podem ter sido retiradas da superfície da caulinita pela solução de AcK e surgiram novas ligações entre o acetato e a superfície da caulinita. Observa-se pela Figura 44c o desaparecimento dos picos 3670 , 3552 e 3527cm^{-1} vistos na Figura 44b que, conforme Li *et al.* (2009), seriam referentes às ligações entre a caulinita e o DMSO. Li *et al.* (2009) pela Figura 44c o surgimento de novos picos 1613 , 1429 e 1370cm^{-1} pode ser atribuído ao grupo (C=O) do AcK. Segundo Zhang *et al.* (2007) esses mesmos picos podem ser atribuídas às moléculas de água na superfície da caulinita. Provavelmente, esses picos são provenientes das moléculas de água que se ligaram tanto na superfície quanto entre as lamelas da caulinita. Este comportamento se dá devido ao AcK ser bastante higroscópico. Segundo Zhang *et al.* (2007), Guimarães *et al.* (1999), Olejnik *et al.* (1968), os picos 1122 , 1040 e 1025cm^{-1} são referentes ao grupo (Si-O-Si) interno da estrutura cristalina. Zhang *et al.* (2007) e Johnston *et al.* (2000), o pico 905cm^{-1} é referente à hidroxila da superfície da caulinita e segundo Zhang *et al.* (2007), Cunha; Wypych (1999), os picos 804 , 761 , 677 , e

624cm⁻¹ são referentes ao grupo O-Al-OH). Segundo Zhang *et al.* (2007), Cunha, Wypych (1999), os picos 572, 560 e 472cm⁻¹ são referentes ao grupo (Si-O-Al) da estrutura cristalina.

A Tabela 24 mostra o resumo das bandas da caulinita sem modificação e modificada com DMSO e acetato de potássio.

Tabela 24. Resumo dos espectros de FTIR da caulinita modificada e não caulinita.

Kao (cm⁻¹)	Kao-DMSO (cm⁻¹)	Kao-DMSO-AcK (cm⁻¹)	Indicações
3700	3702	3702	Hidroxilas da superfície
3683			
3673			
	3670		Ligações da hidroxila com a molécula de DMSO
	3552		
	3527		
3622	3622	3627	Hidroxila interna
		3625	Ligações da hidroxila com a molécula de AcK
2943	1660	1613	Hidroxila da água da superfície
2874		1424	
1657		1370	
	3025		Ligações entre C-H da hidroxila superficial e a molécula de DMSO
	2964		
	2916		
	2874		
	1565		Grupos metila (-CH ₃) da molécula de DMSO
	1450		
	1405		
	1305		
	1396		
	1323		

1119	1125	Grupo (-SiO) da superfície
1118	1105	
1038	1044	
1029	10443	
943	952	Grupo (Al-OH) da superfície
918	908	
802	817	Grupo (-Si-O-Si-) da estrutura interna
767	767	
764	745	
643	645	
541	560	Grupo (Si-O-Al) da estrutura interna
472	466	(SiO) da estrutura interna
	977	Ligação da molécula de DMSO com o OH da superfície

4.2.4 Comparação por análise termogravimétrica TGA da caulinita, caulinita-DMSO e caulinita-AcK

Observa-se pela Figura 45, as curvas de TGA para a caulinita não modificada (Kao), modificada com DMSO (Kao-DMSO), acetato de potássio (Kao-DMSO-AcK).

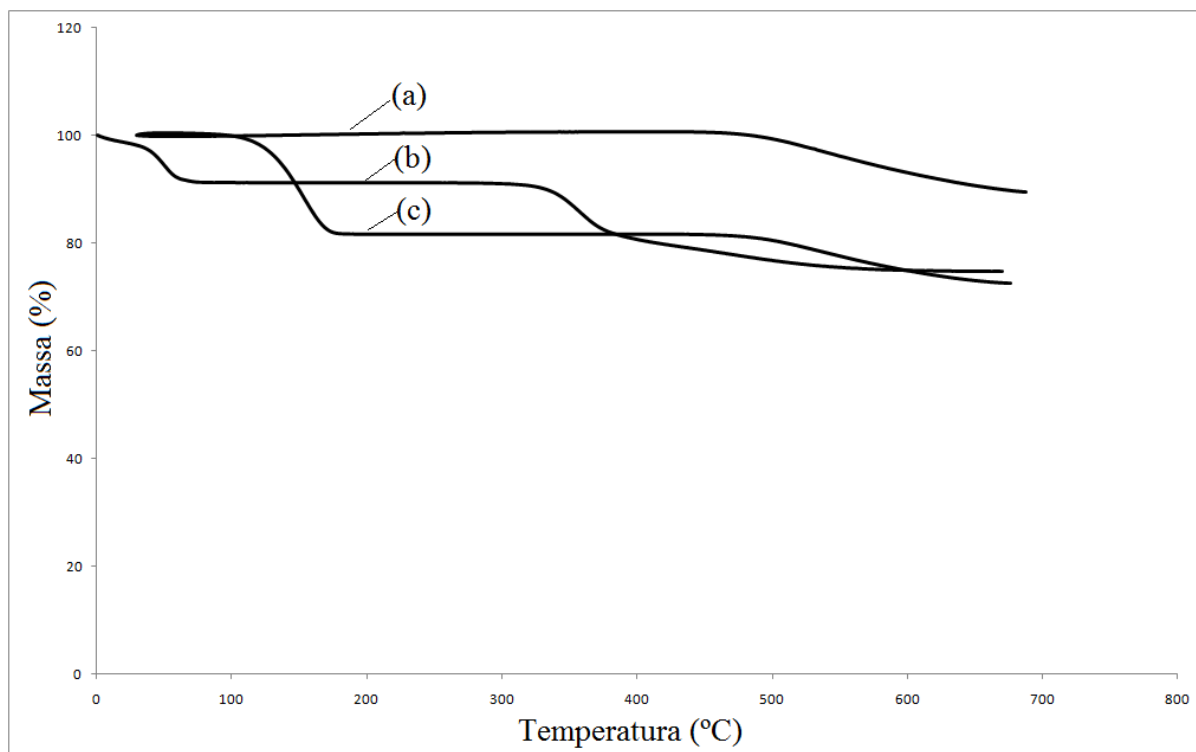


Figura 45. TGA de (a) Kao, (b) Kao-DMSO-AcK, (c) Kao-DMSO.

Com uma variação entre 25-200°C há uma variação nas curvas (b) e (c), enquanto a curva (a) permanece constante. Segundo Essawy (2008) e Elbokl e Detellier (2006) a variação nas curvas (b) e (c) é devido à degradação do DMSO intercalado na caulinita modificada. Para Li *et al.* (2009) a variação também pode ser devido à perda de massa de água adsorvida na superfície da argila. Entre 200-300°C não ocorreu variação nas curvas. Entre 300-400°C observa-se uma variação de massa na curva (b) para a caulinita modificada (Kao-DMSO-AcK). Esta variação pode ser causada pela decomposição pirolítica do grupo (Ac⁻) do acetato de potássio (LI *et al.*, 2009). Neste mesmo intervalo observa-se que as curvas (a) e (c) permanecem constantes. Entre 400-650°C observa-se uma variação de massa nas curvas (a), (b) e (c). Segundo Li *et al.* (2009), Elbokl e Detellier (2006), esta variação é referente desidroxilação da água de cristalização, ou seja, água encontrada na estrutura cristalina. Observa-se que no intervalo de 400-650°C não há diferenças das curvas (a) e (c). A pirólise do grupo Acetato pode ter influenciado na curva entre as temperaturas 400-650°C, tornando-a mais suave.

4.2.5 Conclusão

- A análise em DRX mostrou que na intercalação por dimetilsulfóxido (Kao-DMSO) a argila apresentou um espaçamento interlamelar (Δd) a qual 0,40nm, enquanto a caulinita intercalada por dimetilsulfóxido e acetato de potássio (Kao-DMSO-AcK) apresentou um espaçamento de 0,70nm.
- A razão de intercalação da caulinita intercalada com DMSO (Kao-DMSO) foi maior que a da (KAO-DMSO-AcK).
- A análise pelo MEV4 da caulinita intercalada com DMSO mostrou que manchas escuras sugerem a presença de DMSO.
- Para análise em FT-IR verifica-se a presença de diferentes bandas da caulinita pura quando comparada com as bandas da caulinita intercalada com dimetilsulfóxido e acetato de potássio, o que sugere que a caulinita foi intercalada por esses compostos.
- A análise termogravimétrica TGA mostrou curvas com diferentes perdas de massas da caulinita pura quando comparada com a caulinita intercalada com dimetilsulfóxido e acetato de potássio, Estas diferenças sugerem que a caulinita foi intercalada por dimetilsulfóxido e acetato de potássio.

4.3 PROPRIEDADES DO LÁTEX HÍBRIDO POLIESTIRENO/CAULINITA

Para melhor compreensão desta subseção inicialmente foi feito uma breve revisão dos conceitos imprescindíveis para compreensão de sistemas em emulsão como: soluções coloidais, estabilidade de soluções coloidais, potencial Zeta e feitos eletrocinéticos (subsecção 4.3.1). Em seguida foi discutida a influência da adição de quantidades 1 e 3% de caulinita modificada com dimetilsulfóxido no diâmetro de partícula de poliestireno durante a polimerização (subsecção 4.3.2). Também será discutido a influencia da interação da argila com as partículas de PS na

estabilização do látex obtido da polimerização em emulsão (subsecção 4.3.3). Também foi analisada a influência da argila nas propriedades eletrocinéticas do látex (subsecção 4.3.4).

Para as medidas de diâmetro de partícula, potencial zeta, mobilidade eletroforética e condutividade elétrica, foi utilizado um equipamento zetasizer (fabricante Malvern, modelo MPT-2 Multi Purpose Titrator, United Kingdom). O software utilizado foi o Zetasizer v6.20.

4.3.1 Uma breve revisão

Soluções Coloidais

Colóides são misturas heterogêneas de pelo menos duas fases distintas, com uma das fases no estado sólido, líquido ou gasoso, com dimensões entre 1nm e 1000nm, os quais denominamos fase dispersa. Segundo Key e Mass, (2001) e Pandochi (2009) a outra fase é a contínua. A mistura da fase dispersa com a contínua chama-se dispersão. Tintas, leite, maionese, desodorante são exemplos de soluções coloidais. Os sistemas coloidais podem ser divididos em colóides liofílicos e liofóbicos. Soluções liofílicas são soluções nos quais as propriedades das partículas dispersas são semelhantes as do meio líquido. Para Cardoso (2007) os colóides liofóbicos são constituídos de partículas pouco ou até mesmo insolúveis no meio líquido. O látex produzido neste trabalho, o produto da polimerização em emulsão, também é um exemplo de solução coloidal, a qual contém partículas de poliestireno e argila dispersas em uma solução aquosa. As partículas de poliestireno e argila são insolúveis no meio disperso, constituindo um sistema coloidal liofóbico.

Estabilidade de Soluções Coloidais

Segundo Rosa (2002), a estabilidade de uma solução coloidal é a capacidade que ela tem de manter sua homogeneidade durante certo tempo. A estabilização de uma solução coloidal é influenciada por vários fatores como: dimensão e formato das partículas, interações partícula-solvente, partícula-partícula, e propriedades ópticas do sistema partícula-solvente. Segundo Almeida (2008) o controle desses parâmetros pode evitar a desestabilização do sistema, ou seja, a sedimentação, floculação ou coagulação das partículas. Segundo Pandochi (2009) e Odian (2004)

o valor do pH da solução também é outro fator que influencia na estabilidade do látex, pois dependendo do pH poderá haver um aumento da concentração de H^+ ou OH^- na solução, o que influencia nas cargas superficiais das partículas. As forças de atração entre partículas são mais um fator que influencia a estabilidade do látex. Segundo Carissimi (2007) partículas coloidais, em meio aquoso, apresentam cargas superficiais que podem ser originárias da ionização de grupos ou sítios superficiais, imperfeição da estrutura cristalina de sólidos, adsorção específica de íons e/ou solubilização diferenciada de ânions ou cátions. A eletrostática nos mostrou que partículas coloidais com superfícies carregadas com cargas iguais se repelem e com cargas contrárias se atraem. Essas cargas geram forças de atração (cargas opostas) ou repulsão (cargas iguais). Em sistemas em emulsão, como o estudado neste trabalho, as forças que atuam são as de van der Waals e London. No sistema estudado as partículas envolvidas são as de poliestireno e as lamelas de argila. As partículas de poliestireno têm a superfície carregada negativamente originada da parte polar do surfactante aniônico e íons sulfato oriundo da cisão da molécula do iniciador persulfato de potássio (KPS). A argila também tem a sua superfície carregada negativamente. A interação entre essas partículas será discutidas mais adiante.

Potencial Zeta

Segundo Weiner *et al.* (1993), o potencial zeta (ζ) é uma função de carga de superfície de partículas quando colocadas em um líquido. Ele é um índice que fornece dados sobre interações entre as cargas das superfícies das partículas em solução. Assim, também é um bom parâmetro para prever a estabilidade do látex. Para Santos (1989) a determinação do potencial zeta se dá a partir do modelo da dupla camada, ou seja, é obtida pela diferença de potencial estabelecida entre duas camadas rígidas compostas de íons positivos e negativos. Neste modelo é considerada uma partícula carregada em suspensão num líquido, a qual é cercada por íons de carga oposta. Na maioria dos líquidos estão presentes cátions e ânions os quais são atraídos para a superfície da partícula em suspensão. Partículas carregadas positivamente atraem íons negativos e as carregadas negativamente atraem os íons positivos do líquido. Assim, há a formação de uma dupla camada elétrica em torno da partícula. A primeira camada em volta da partícula em suspensão é composta por íons fortemente ligados. Essa camada é chamada de camada de Stern (Figura 46). Os íons mais distantes da superfície da partícula são fracamente ligados. Esta

camada denomina-se camada difusa. Segundo Peternelj (2009) no interior desta camada há uma fronteira imaginária chamada de plano de cisalhamento. O potencial zeta não pode ser medido diretamente caso as partículas e íons em meio líquido dentro do plano de cisalhamento estejam em movimento. Segundo Pandochi (2009) um grupo de efeitos eletrocinéticos foi estudado, tornando possível a determinação do potencial zeta a partir da diferença de potencial de íons em movimento.

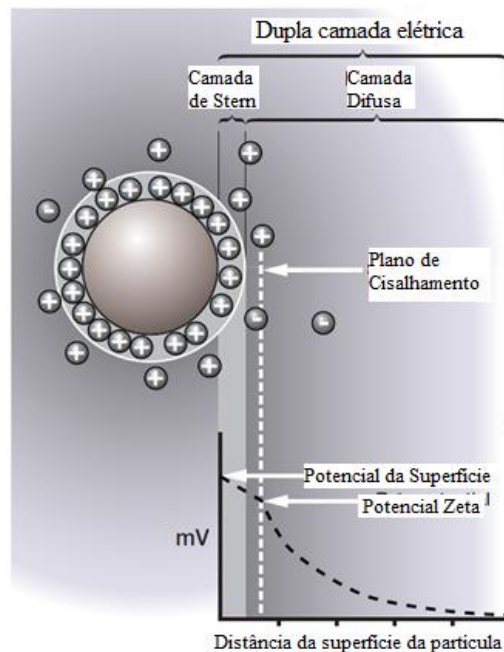


Figura 46. Modelo da dupla camada. Fonte: Adaptado do manual Malvern(2009).

Fenômenos Eletrocinéticos

Segundo Pandochi (2009) a determinação do potencial zeta deve-se da separação de cargas existentes numa interface partícula/líquido dando origem a uma variedade de fenômenos dinâmicos associados aos sistemas coloidais, conhecidos como efeitos eletrocinéticos. Esses efeitos são decorrentes da aplicação de um campo elétrico que influencia os íons na superfície das partículas em suspensão. Segundo Malvern (2009) existem quatro efeitos distintos que variam de acordo com a indução do movimento. São eles:

- Eletroforese: O movimento de uma partícula com cargas elétricas em relação ao líquido sob a influência de um campo elétrico aplicado;
- Eletroosmose: O movimento de um líquido em relação a uma superfície estável sob a influência de um campo elétrico;
- Potencial de escoamento: Quando um líquido com partículas carregadas é forçado a fluir ao longo de uma superfície estável quando aplicado um campo elétrico;
- Sedimentação em potencial: Quando as partículas carregadas se movem em relação a um líquido no estado estacionário.

Eletroforese

Quando um campo elétrico é aplicado por meio de um eletrólito com partículas carregadas em suspensão elas são atraídas para o eletrodo de carga oposta. Forças viscosas atuam em oposição às partículas em movimento. Quando o equilíbrio entre as forças viscosas e elétrica é atingido, as partículas movem-se com uma velocidade constante. Segundo o manual Malvern, (2009) a velocidade de uma partícula carregada em um líquido sobre a ação de um campo elétrico denomina-se mobilidade eletroforética. Assim, podemos obter o potencial zeta pela equação de Henry:

$$\mu = \frac{2\varepsilon \zeta f(ka)}{3\eta} \quad (6)$$

Em que:

ζ - Potencial zeta

μ - Mobilidade eletroforética

ε - Constante dielétrica

η - Viscosidade

$f(ka)$ - Função de Henry.

Na função de Henry geralmente dois valores aproximados são utilizados 1,5 ou 1,0. Ka é a relação entre o raio da partícula para o dobro da espessura da camada (Comprimento de Debye). Quando se utiliza medições em meios aquosos $f(ka)$ seria de 1,5 de acordo com aproximação de Smoluchowsk, ou seja, para $ka \gg 1$. Segundo Ermolina e Morgan (2005) e Frases (2008), o cálculo do potencial zeta torna-se simples:

$$\mu = \frac{\varepsilon \zeta}{\eta} \quad (7)$$

A aproximação Smoluchowski é usada para medição em célula de tubo capilar dobrado quando utilizado com amostras aquosas. Este modelo foi o utilizado neste trabalho por se trabalhar com esse tipo de tubo capilar e solução aquosa. Segundo o manual Malvern (2009) o modelo de Smoluchowski é utilizado para sistemas com partículas maiores que 0,2 μ dispersos em eletrólitos contendo 10⁻³ molar de sal.

Para partículas de baixa constante dielétrica, o valor de $f(ka)$ utilizado é 1,0. Neste caso, utiliza-se a aproximação de Huckel. Medidas utilizadas com esta aproximação são feitas geralmente para amostras não-aquosas. Segundo Ermolina, Morgan (2005) e Frases (2008), a expressão de Huckle é apresentada a seguir:

$$\mu = \frac{2\varepsilon \zeta}{3\eta} \quad (8)$$

4.3.2 Influência da argila no diâmetro de partícula

Para as medidas de diâmetro de partícula, utilizou-se um equipamento Zetasizer (Malvern, MPT-2 Multi Purpose Titrator, United Kingdom). A Figura 47 ilustra a distribuição do diâmetro de partículas do poliestireno durante a polimerização sem argila. Para a obtenção dos gráficos de distribuição de diâmetro (Figura 47) utilizou-se uma medida de diâmetro de partículas em cada amostra obtida nos tempos de reação 5, 10, 20, 40, 60 e 90 minutos. As curvas foram obtidas por meio do software utilizado foi o Zetasizer v6.20.

Observa-se pela Figura 47 que nos tempos 5 e 10 minutos de reação há uma distribuição larga e uma média de diâmetro de partícula em torno de 52,9 e 60,4nm, respectivamente. A partir dos 20 minutos de reação, observou-se que a distribuição tornou-se mais estreita, até uma média maior, de 90,39nm em 90 minutos de reação.

Pela Figura 47 Também observa-se que no tempo de 5 minutos de reação há o surgimento de uma curva bimodal. Segundo Qi *et al.* (2008) a primeira curva é referente as partículas de polímeros e a segunda curva de distribuição pode ser referente à gota de monômero que desapareceu ao longo da reação. O desaparecimento da curva de distribuição de diâmetro referente às gotas de monômeros sugere que os monômeros contidos na gota migraram para as micelas durante a reação para a formação das partículas de PS. Segundo Liu *et al.* (1997) e Odian (2004) a ausência de curvas nas dimensões entre 2-10nm, característico das dimensões das micelas, indica que, provavelmente, houve uma migração rápida do monômero para a micela, ocasionando um crescimento rápido no interior das micelas. Outra possibilidade de desaparecimento das micelas pode ser devido à diluição utilizada como método utilizado neste trabalho para a medição do diâmetro das partículas de polímeros destruindo as micelas. Observa-se, também, pela Figura 47, que em 10 minutos de reação a distribuição do tamanho de partículas está mais estreita e que ocorreu o desaparecimento da segunda curva que aparece para a medição em 5 minutos de reação.

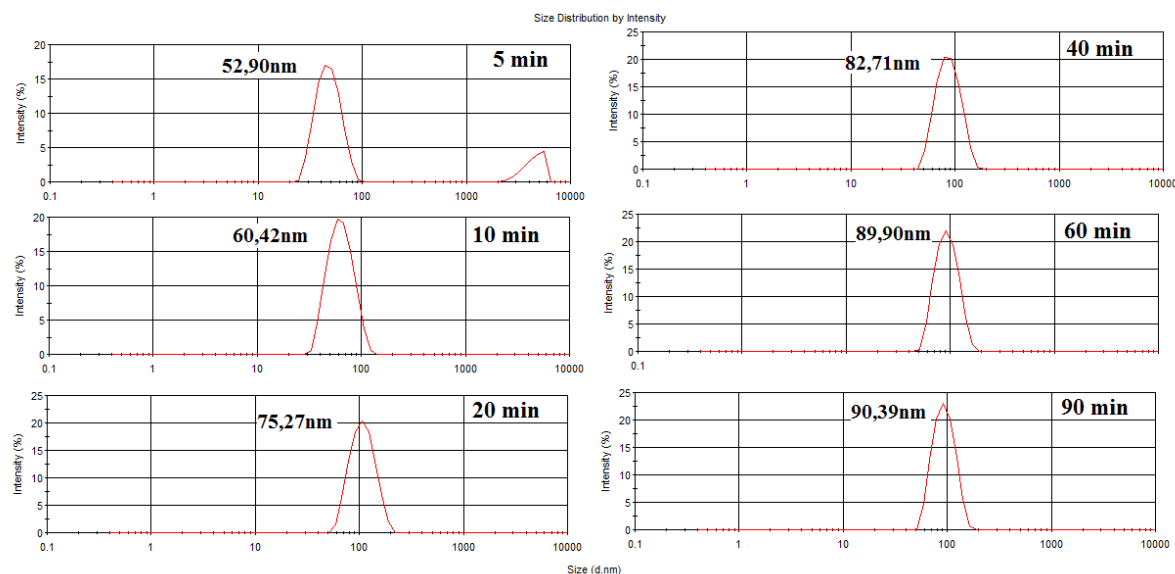


Figura 47. Distribuição de diâmetro de partícula durante a polimerização do estireno.

Pela Figura 48 a curva da conversão com o tempo de reação de polimerização. As conversões nos tempos 5, 10, 20, 40, 60 e 90 minutos de reação foram obtidas gravimetricamente. Observa-se um aumento da conversão com o tempo de reação até 90 minutos.

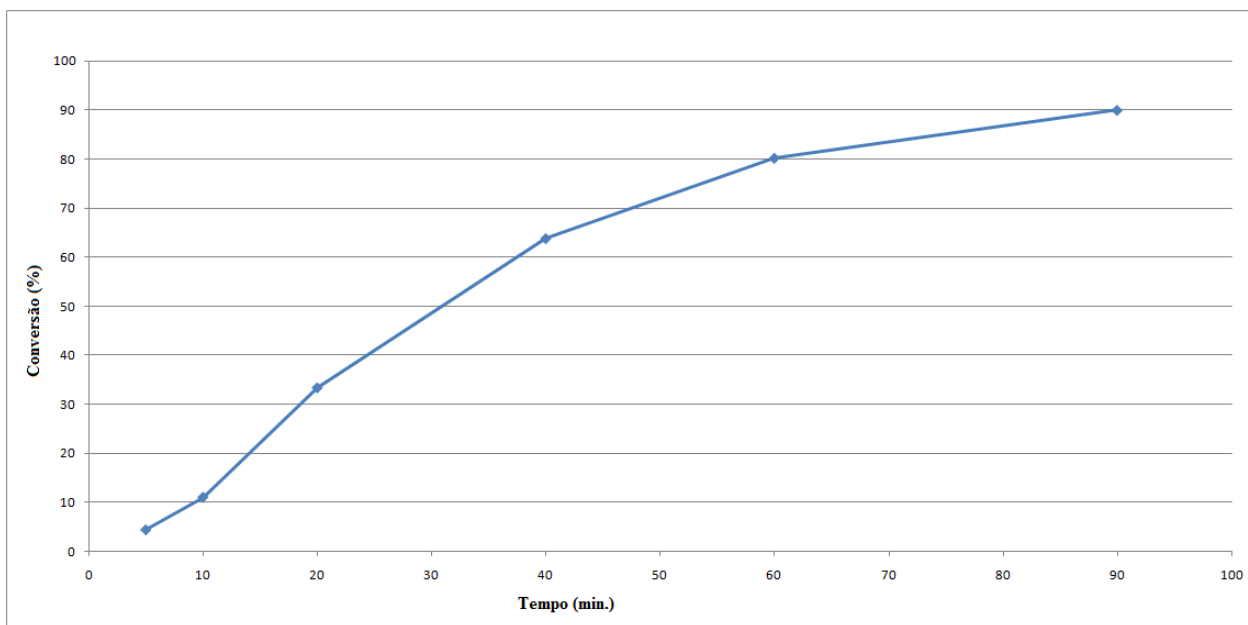


Figura 48. Curva da conversão (%) com o tempo de reação (min) para o poliestireno.

A Figura 49 ilustra a variação do diâmetro médio de partícula (D_p) ao longo da conversão para a polimerização do estireno puro e para o nanocompósito com 1 e 3% de argila, obtido pelo zetasizer. Observa-se, inicialmente, pela Figura 48, que o diâmetro de partícula do PS aumenta com a conversão. A partir de 40% de conversão os diâmetros de partículas não variam permanecem praticamente constante.

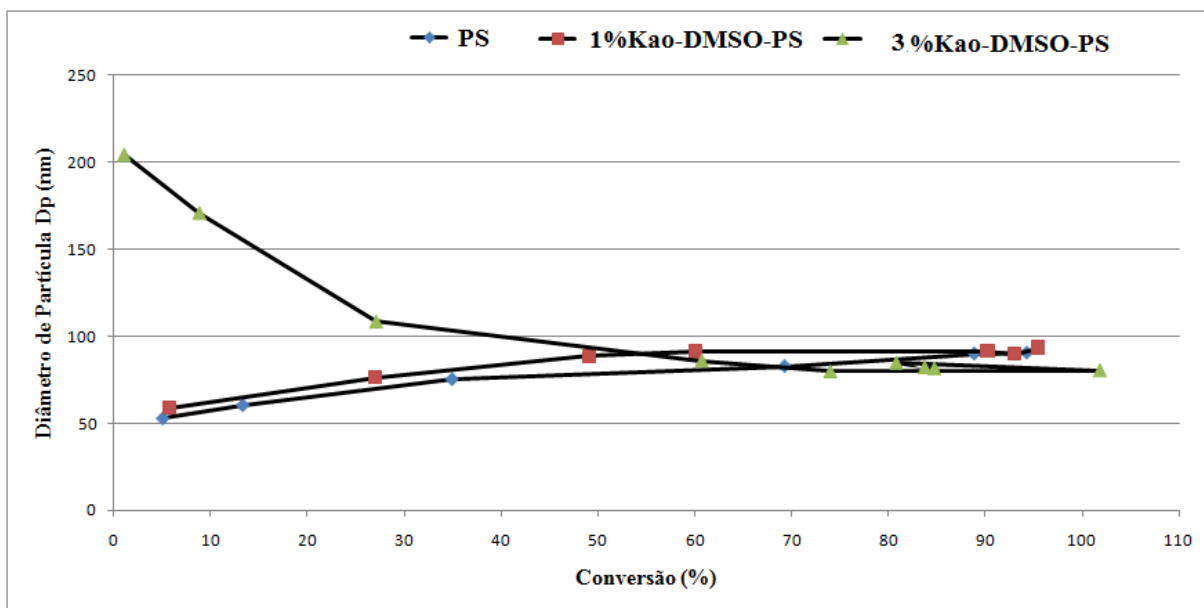


Figura 49. Comportamento do diâmetro de partícula (nm) com a conversão (%).

A Figura 50 ilustra a distribuição do diâmetro de partícula durante a polimerização do estireno considerando 1% em massa de argila modificada com dimetilsulfóxido (DMSO) (1%Kao-DMSO-PS). Observou-se que a distribuição nos tempos 5 e 10 minutos apresenta-se larga e com curvas bimodais (análogo ao que conhecem para o PS puro). A partir dos 20 minutos, observou-se que as curvas se estreitam, e no tempo de 90 minutos de reação observa-se que o diâmetro médio é de 93,68nm. A Figura 51 ilustra a distribuição do diâmetro de partícula durante a polimerização do estireno considerando 3% em massa da mesma argila (3%Kao-DMSO-PS). Notam-se semelhanças nos perfis de distribuição para o nanocompósito 1%Kao-DMSO-PS e para o poliestireno puro, pois as suas curvas iniciais apresentam-se bimodais. Porém, as curvas de distribuição para o látex 3%Kao-DMSO-PS são mais largas no início da reação do que as curvas para o látex 1%Kao-DMSO-PS (Figura 50) e do que as curvas do látex de poliestireno puro (Figura 47). Segundo Sedlákov *et al.* (2009), isto pode ter sido devido ao tamanho médio das partículas de PS ser menor que o diâmetro médio da caulinita que é de 11,75 μ m. Desta forma, provavelmente, podendo ser detectadas pelo equipamento no início da reação juntamente com as gotas de monômeros, o que resultou em uma curva larga e bimodal.

Observou-se pela Figura 50 que acrescentar 1% em massa de argila resultou em um crescimento do tamanho médio de partícula (93,68nm) em relação ao do poliestireno puro (90,39nm), para o tempo de 90 minutos de reação. Segundo Sedlákov *et al.* (2009), o aumento do

teor de argila levou a um aumento do tamanho da partícula do látex do nanocompósito. Provavelmente, a adição de 1% de argila organicamente modificada com dimetilsulfóxido DMSO pode ter influenciado o tamanho da partícula de poliestireno, aumentando-a.

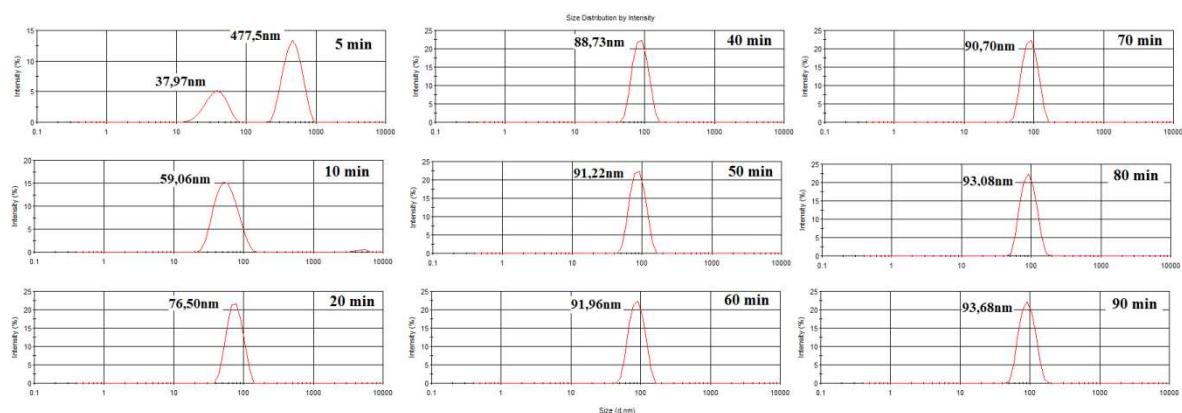


Figura 50. Distribuição de diâmetro de partícula na produção do nanocompósito com 1% da carga (1%Kao-DMSO-PS).

A Figura 51 mostra a distribuição de diâmetro de partícula do látex para o 3%Kao-DMSO-PS. No látex 3%Kao-DMSO-PS obteve-se uma média de diâmetro de partícula (82,11nm) (Figura 50), menor que o tamanho da média das partículas do látex do 1%Kao-DMSO-PS (93,68nm) e do poliestireno puro (90,39nm) para 90 minutos de reação. Segundo Zhang, Wang e Chai (2007), durante a reação de polimerização, o acréscimo de 3% de argila pode ter influenciado a solubilidade do emulsificante, afetando a concentração micelar crítica CMC. Provavelmente, esta influência na CMC pode ter reduzido o tamanho médio das partículas. Segundo Herrera-Alonso *et al.* (2010), Negrete-Herrera *et al.* (2006), Voorn *et al* (2006), esta redução do tamanho da partícula também pode ser atribuída à interação entre a superfície da argila e a partícula de polímero com o aumento de 3% de argila. Eles também afirmaram que a localização das partículas nas superfícies das lamelas de caulinita pode ter reduzido a interação entre as partículas de PS e a água e, assim, reduzindo o tamanho da partícula.

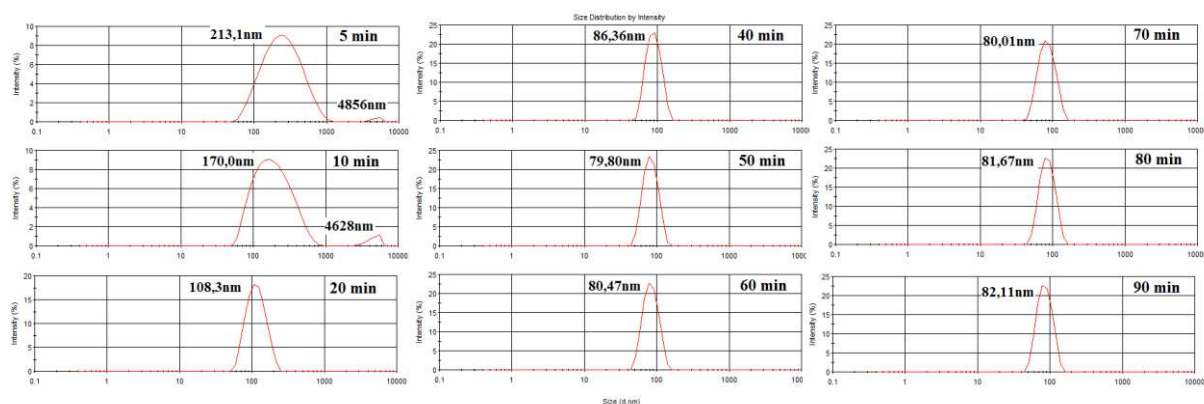


Figura 51. Distribuição de diâmetro de partícula na produção do nanocompósito com 3% da carga (3%Kao-DMSO-PS).

A Tabela 25 resume os diâmetros de partículas para os nanocompósitos produzidos com 1 e 3% de argila e do poliestireno puro a 90 minutos de reação.

Tabela 25. Diâmetros de partículas dos nanocompósitos com 1 e 3% de argila e do PS puro.

Material produzido	Dp (nm)	Tempo de reação (min)
PS puro	90,39	90
1%Kao-DMSO-PS	93,68	90
3%Kao-DMSO-PS	82,11	90

Observa-se pela Tabela 25 que o diâmetro médio do nanocompósito com 3% de argila apresenta um menor diâmetro de partícula em relação ao nanocompósito utilizando 1% de argila e ao PS puro. Cazzoti *et al.* (2011) trabalhando com poliacetato de vinila (PVA) produzido em emulsão contendo 3% de montmorilonita obtiveram um diâmetro 50% menor que o diâmetro da partícula de PVA sem argila. Eles afirmaram que a látex com menor diâmetro torna-se mais estável. Desta forma, o látex contendo 3% de argila foi mais estável que o látex com 1% e ao do poliestireno puro por apresentar um diâmetro menor.

4.3.3 Influência da interação mecânica partícula-argila na estabilidade do látex

A estabilidade do látex obtido em emulsão é uma propriedade importante na produção do poliestireno. Neste tópico discutiremos a influência da interação da argila com as partículas de látex na estabilidade do látex obtido em emulsão.

A Figura 52 ilustra a variação do potencial zeta (Z_p) com o pH para a caulinita em estudo. Observou-se que o potencial zeta da caulinita encontra-se entre os valores de -6 e -7mV para pH entre 2,3 e 2,5.

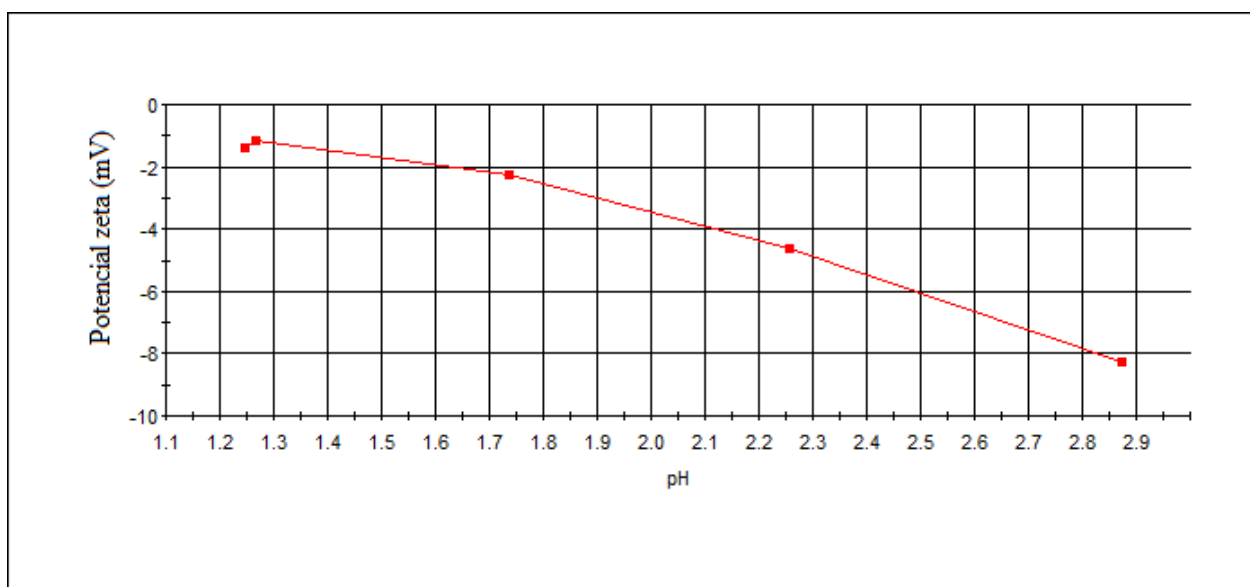


Figura 52. Variação do potencial zeta (Z_p) da caulinita com o pH.

A Tabela 26 ilustra os valores de conversão, pH e potencial zeta (Z_p) para o tempo de reação 90 minutos para os látices do poliestireno puro (PS) e dos nanocompósitos com 1 e 3% de argila modificada com DMSO (1%Kao-DMSO-PS e 3%Kao-DMSO-PS). Nota-se que os valores de pH, em que foi medido o potencial zeta da caulinita (-6 e -7mV), são próximos aos dos látices com 1 e 3% de argila, ou seja, pH iguais a 2,33 e 2,50, respectivamente. Logo, os valores menores do potencial zeta da caulinita foram suprimidos pelos valores maiores do potencial zeta das partículas de PS. Por isso não aparecem na Tabela 26.

O valor do Z_p para o PS é -36,6 mV em um pH de 2,45. Quando foi acrescentada argila, houve uma pequena redução do potencial zeta para -33,5, para a adição de 1% da argila modificada e um aumento para -51,2 mV para a adição de 3% da mesma argila.

Tabela 26. Tempo de reação, conversão, pH e potencial zeta para o látex PS e nanocompósitos.

Látex	Tempo de reação (min)	Conversões (%)	pH	Potencial Zeta (mV)
PS	90	90,23	2,45	-36,6
1%Kao-DMSO-PS	90	95,45	2,33	-33,5
3%Kao-DMSO-PS	90	84,68	2,50	-51,2

Segundo Yilmaz *et al.* (2010) a redução do potencial zeta do látex 1%Kao-DMSO-PS (-33,5mV) em relação ao valor do potencial zeta do poliestireno (-36,6mV) pode ter sido devido à atração entre as partículas e lamelas afetando a tensão superficial das partículas e, consequentemente, reduzindo o potencial zeta. As Figuras 53a e b ilustram a influência das lamelas, de caulinita na tensão superficial das partículas de PS. A Figura 53b mostra a condição de menor energia da partícula de PS quando se encontra sobre a superfície da lamela de caulinita. Segundo Alil *et al.* (2009) e Chern *et al.* (2008) as partículas de PS se podem estar localizadas superfície das lamelas, podendo, as mesmas reduzirem as suas cargas superficiais e, consequentemente, o potencial zeta do látex 1%Kao-DMSO-PS em relação ao do PS. As partículas de PS localizadas na superfície das lamelas podem também ter reduzido a área superficial das partículas que estão em contato com a água e, consequentemente, as cargas negativas superficiais das partículas de PS (Figura 53b). Isto explica também, provavelmente, a redução do potencial zeta para o látex 1%Kao-DMSO-PS em relação ao PS. Segundo Alil *et al.* (2009), Yilmaz *et al.* (2010), Chern *et al.* (2006), valores de potenciais zeta menores indicam que os látices são menos estáveis. Observa-se pela Tabela 19 um aumento do potencial zeta do látex 3%Kao-DMSO-PS (-51,2mV) em relação ao potencial zeta do PS (-36,6mV). Segundo Alil *et al.* (2009), Chern *et al.* (2008), Ianchis *et al.* (2009), o aumento do potencial do látex 3%Kao-DMSO-PS ocorreu, pois, provavelmente, além do acúmulo de partículas carregadas negativamente na superfície das lamelas da argila, as lamelas também são carregadas negativamente, aumentando o potencial zeta.

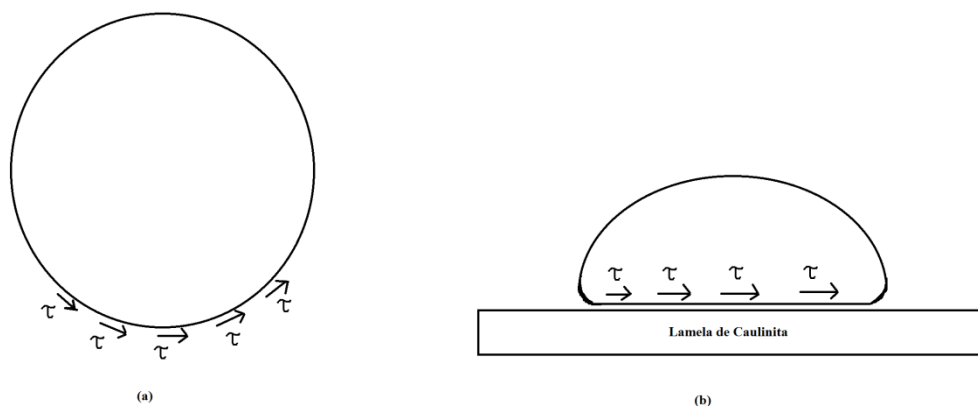


Figura 53. (a) Tensões superficiais (τ) da partícula de poliestireno (b) Partícula de poliestireno sobre a superfície da lamela de caulinita esfoliada, condição de menor tensão superficial.

Logo, o látex contendo 3% de argila apresentou maior potencial zeta (-51,2mV) em relação ao látex com 1% (-33,5mV) de argila e ao poliestireno puro (-36,6,V). Portanto, o látex com 3% de argila é mais estável que o látex com 1% de argila e poliestireno puro. O látex do poliestireno puro apresentou um potencial zeta maior (-36,6mV) maior que com 1% de argila (-33,5mV). Logo, o látex do poliestireno puro é mais estável que o com 1% de argila.

Estabilidade do látex híbrido após a reação

Os valores de potencial zeta dos nanocompósitos próximos do PS vistos pela Tabela 19 indicam que, provavelmente, as partículas de PS podem estar na superfície das lamelas de caulinita. Após a polimerização, as partículas podem ter permanecido na superfície das lamelas de caulinita devido à afinidade do poliestireno com as moléculas de DMSO, formando o conjunto lamela-partícula. Segundo Wang *et al.* (2006), Xu *et al.* (2003), Moraes (2007) o conjunto lamela-partícula pode ter permanecido rodeado por surfactante aniônico, os quais se organizaram com sua parte polar voltada para a fase aquosa e a parte apolar negativa para o conjunto lamela-partícula. Isto pode ser a causa da obtenção de um potencial zeta negativo pelo equipamento Zetasizer utilizado. Provavelmente, ele detectou a parte polar negativa do surfactante.

Para Cardoso (2007) os radicais ânions sulfato obtidos pela quebra da molécula do iniciador persulfato de potássio ligam-se, covalentemente, às extremidades de cadeias de

poliestireno como visto pela Figura 54. Desta forma o grupo negativo sulfato que fica na extremidade da molécula de estireno pode ter sido detectado pelo equipamento e resultado, também, em um potencial zeta negativo.

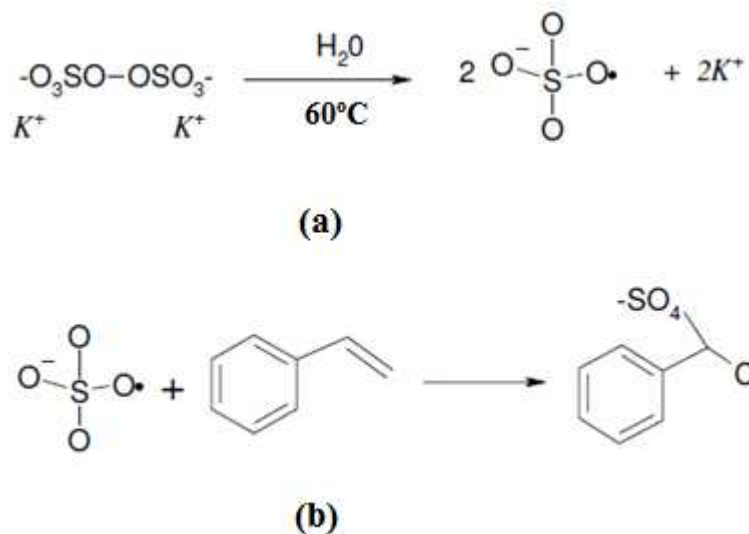


Figura 54. (a) Formação de radicais livres a partir de persulfato de potássio. (b) Início de polimerização de moléculas de estireno. Ânions sulfato são covalentemente ligados à extremidade de uma cadeia polimérica, e conferem cargas negativas à superfície das partículas de poliestireno formadas. Fonte: Adaptado de Cardoso (2007).

Após reação o conjunto lamela-partícula separa-se de outro igual por forças repulsivas ocasionadas por cargas de mesma polaridade localizadas na superfície do conjunto lamela-partícula. Estas forças repulsivas podem ter impedido a aglomeração da partícula, estabilizando o látex contendo a argila. Este comportamento pode ser observado pela Figura 55. Nela observamos a ação das forças repulsivas geradas pelas cargas negativas das partículas que se encontram na superfície das lamelas de caulinita esfoliadas.

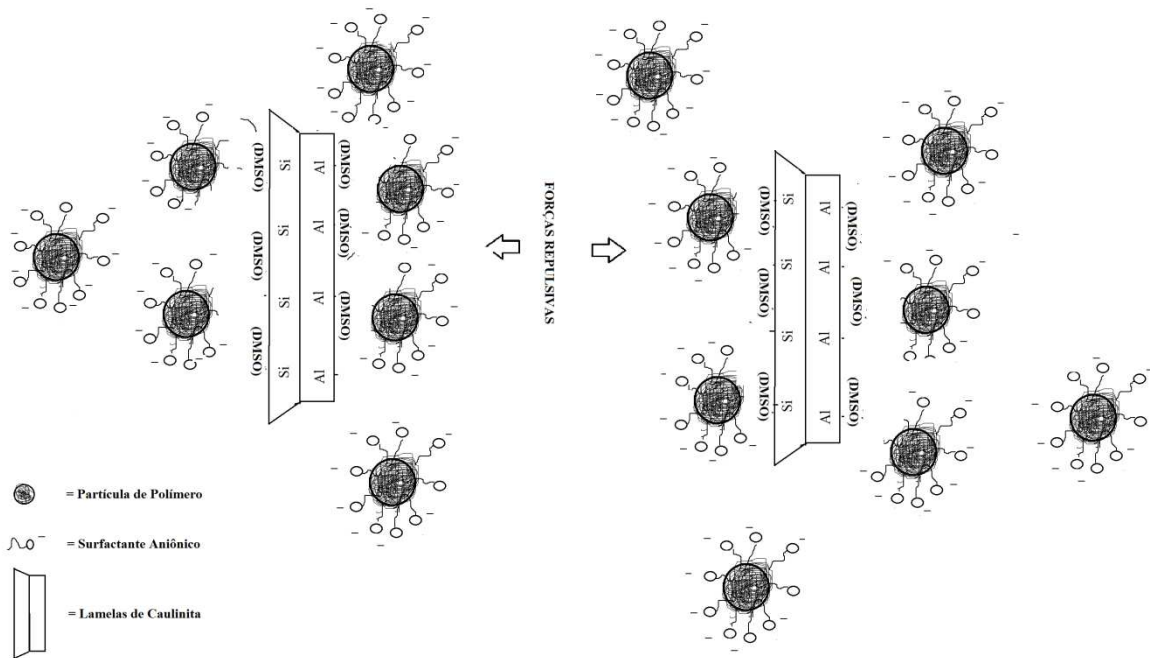


Figura 55. Lamelas de caulinita esfoliada ligadas a partículas de PS e estabilizadas. Este esquema foi baseado em Ham *et al.* (2006), Xu *et al.* (2003), Wang *et al.* (2006), Lin, Di, Lin (2008), Sun *et al.* (2010).

A Figura 55 mostra que há uma atração entre as partículas de poliestireno e as lamelas de caulinita. Segundo Ianchis *et al.* (2009), Park *et al.* (2008), Manoharan *et al.* (2003) e Tiarks *et al.* (2001) esta atração entre as lamelas de caulinita esfoliada e as partículas pode ter ocorrido por pontes de hidrogênio entre os grupos polares 2(-CH₃) do DMSO que se encontram na superfície e as moléculas de PS da partícula (Figura 55). Segundo Manoharan *et al.* (2003), outra possibilidade de atração entre as lamelas e as partículas de PS seria por tensão superficial. Durante a reação de polimerização pode ter ocorrido colisões mecânicas entre as partículas de poliestireno. Para Cardoso (2007) após as colisões, há a formação de ligações por forças de van der Waals entre as partículas e as lamelas de argila.

4.3.4 Influência da argila no potencial zeta, mobilidade eletroforética e condutividade elétrica

Potencial Zeta (ζ)

A Tabela 27 ilustra que com o látex com 1% de argila obteve-se uma redução do pH e Zp em relação ao valores do PS. Ao se adicionar a argila no sistema emulsivo de PS, o qual tem um pH 2,45 (ácido), a caulinita sofre deprotonação. As cargas não-permanentes localizadas na superfície e laterais da caulinita reagem com os íons presentes na solução. Ao se dissociar, a caulinita forma os complexos silanol (-SiOH) e aluminol (-AlOH). O grupamento silanol somente sofre deprotonação, e pode formar complexos aniônicos (AO^- , negativos) onde A=Al ou Si (em pHs altos). O grupamento aluminol é anfótero, isto é, sofre tanto protonação (em pH's baixo) como deprotonação (em pHs altos). Segundo Cunha *et al.*(2007) e Jiang *et al.*(2010), em pH's baixos, a protonação forma complexos catiônicos ($-\text{AOH}_2^+$, positivos) e em pHs altos forma complexos aniônicos (AO^- , negativos) onde A=Al ou Si. Observa-se na Figura 56 a curva de variação do potencial zeta com o pH da caulinita em estudo para uma solução de 0,01M de KCl. Observa-se que a caulinita, provavelmente, sofreu protonação e deprotonação, o que se comprova pela variação do potencial zeta. Na Figura 56 também observa-se a presença do ponto isoelétrico (PIE) na curva, ou seja, as partículas de caulinita contém carga nula para o pH de 1,68. Este ponto mostra que as partículas de caulinita são independentes da força iônica do cloreto de potássio na faixa de concentração utilizada e que os íons H^+ e OH^- da solução interagem mais intensamente com a superfície da caulinita que os íons K^+ e Cl^- .

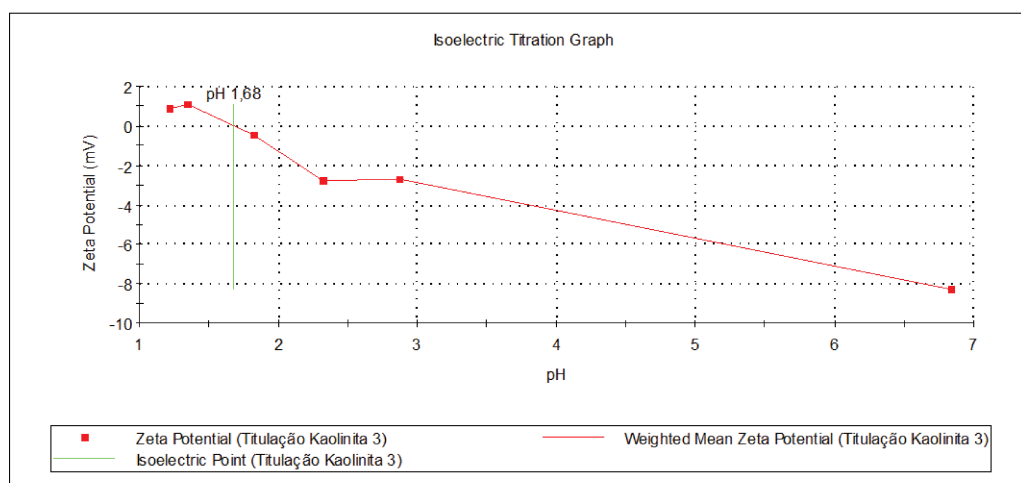


Figura 56. Variação do potencial zeta da caulinita com o pH de uma solução aquosa 0,01 M de KCl.

Para a argila inserida no sistema emulsivo de polimerização do poliestireno observa-se que o pH do látex com 1% de argila é ácido (2,45) e que a argila forma complexos catiônicos (deprotonação), os quais ligam-se à superfície negativa das partículas de PS e podem ter contribuído para a redução o potencial zeta, além dos fatores já citados no tópico que trata da estabilidade do látex. Este comportamento também reduziu mais um pouco o pH do látex com 1% de argila (2,33). Para o látex com 3% de argila observa-se, pela Tabela 27, um pH de 2,50. Observa-se que este pH é maior que o do látex com 1% de argila. Neste pH mais ácido a caulinita tende a formar uma quantidade maior de complexos aniônicos que catiônicos. Como a quantidade de cargas negativas é maior, provavelmente, não afetou o potencial zeta, ou seja, não houve adsorção de cargas positivas na superfície negativas das partículas de PS e sim houve um aumento na densidade de cargas na camada difusa da superfície das partículas de PS.

Tabela 27. Dados eletrocinéticos com tempo de reação.

Látices	Tempo de reação (min.)	Conversões (%)	pH	Potencial Zeta (mV)	Mobilidade ($\mu\text{mcm/Vs}$)	Condutividade (mS/cm)
PS	90	90,23	2,45	-36,60	-2,83	3,45
1%Kao-DMSO-PS	90	95,45	2,33	-33,50	-2,63	2,97
3%Kao-DMSO-PS	90	84,68	2,50	-51,20	-4,02	3,23

Mobilidade Eletroforética (μ)

Também observa-se na Tabela 27 que a mobilidade eletroforética para o látex com 1% de argila é menor que a do PS. Segundo Liet *al.* (2010), Yu *et al.* (2004), Amalvy, *et al.* (2005) e Schmid, Armes (2009), com a redução do pH para o látex com 1% de argila houve um aumento da quantidade de complexos catiônicos que podem ter sido atraídos pelas cargas negativas da superfície das partículas de PS, reduzindo a densidade de cargas negativas e, conseqüentemente, a mobilidade eletroforética das partículas de PS. Observa-se pela Tabela 27 que houve um

aumento na mobilidade eletroforética para o látex com 3% de argila. Com o aumento do pH, provavelmente, ocorreu um aumento da quantidade de complexos aniônicos liberados pela caulinita na solução e um aumento na densidade de carga negativa na superfície das partículas de PS, e, conseqüentemente, o aumento na mobilidade eletroforética.

4.3.5 Estudo da cinética da polimerização para a produção de nanocompósitos

Esta subseção aborda um estudo sobre a influência da quantidade de argila modificada com DMSO e com DMSO-Acetato de potássio na conversão do estireno durante a reação. Também é abordada a influência da argila no diâmetro e número de partículas durante a reação. O comportamento do Potencial Zeta durante a reação de polimerização também será abordado.

A Figura 57 ilustra as curvas de conversão com o tempo para estireno (PS) sem reforço (PS) e para os nanocompósitos com 1, 3 e 5% de argila, (1, 3 e 5%Kao-DMSO-PS).

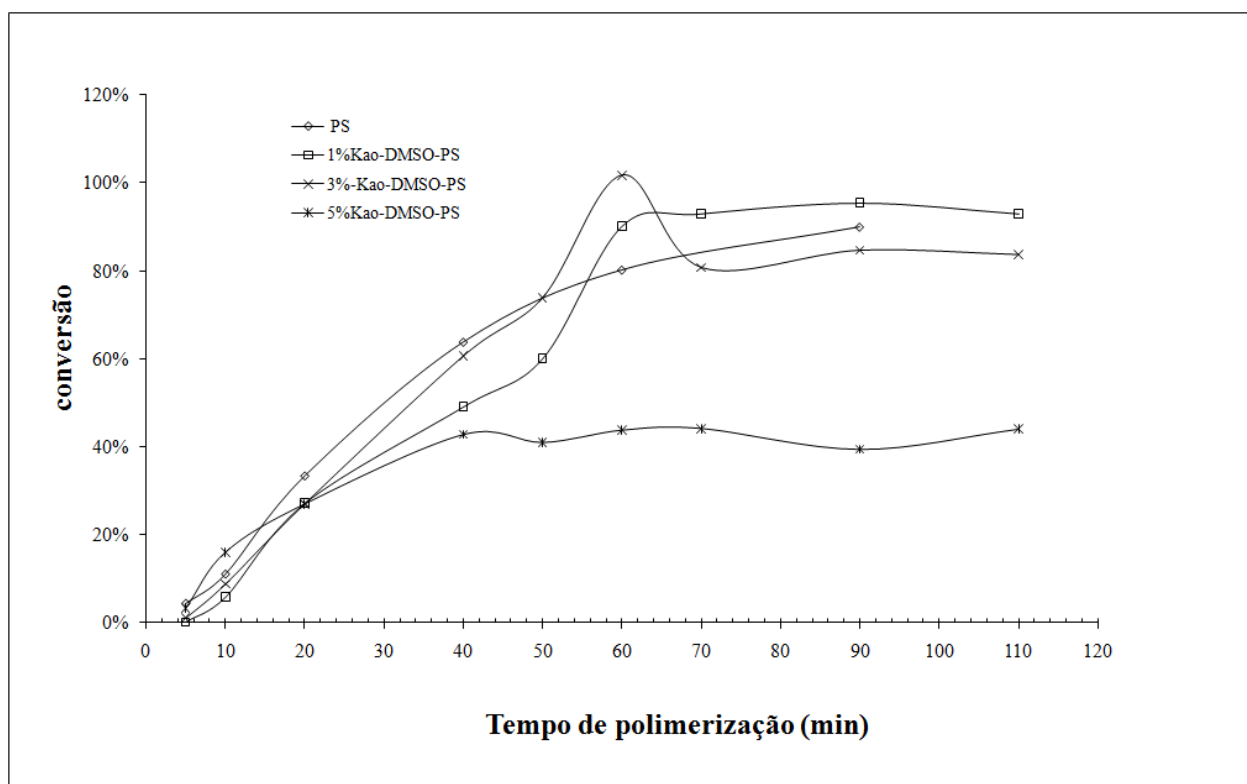


Figura 57. Perfil da conversão x tempo para a polimerização do estireno puro (PS) e com a adição de caulinita modificada (Kao-DMSO-PS) nas proporções de 1, 3 e 5% em massa.

Para o tempo de reação até 50 minutos observa-se, pela Figura 57, que o PS apresenta uma maior conversão que os nanocompósitos. Segundo Cazotti *et al.* (2010) e Zhanget *al.* (2007) neste intervalo inicial a difusão de radicais, formado na fase aquosa, pode ter tido seu fluxo em direção ao interior das micelas, dificultado pela presença de lamelas de caulinita. Eles também afirmam que as lamelas da caulinita podem ter atuado como uma barreira física para os monômeros que migram em direção às micelas e, desta forma, retardando a conversão para os nanocompositos 1%Kao-DMSO-OS, 3%Kao-DMSO-PS e 5%Kao-DMSO-PS na fase I da reação.

Observa-se que até 50 minutos de reação, o 3%Kao-DMSO-PSapresentou uma maior conversão que o 1%Kao-DMSO-PS. Linet *al.* (2008) e Chern *et al.* (2006) afirmaram em seus trabalhos que as lamelas de argila podem ter se tornado um locus de polimerização para os monômeros com a existência de várias micelas. Guimarães *et al.* (2009) também afirmaram que a argila contribuiu para a nucleação e estabilização das partículas de polímeros sintetizados nesta condições. Como o 3%Kao-DMSO-PS tem uma maior quantidade de argila, provavelmente, pode ter ocorrido uma maior taxa de nucleação se comparado com o 1%Kao-DMSO-PS.

A partir de 60 minutos, o 1%Kao-DMSO-PS apresentou uma maior conversão que o PS e 3%Kao-DMSO-PS. Este comportamento torna-se constante até o final da reação. Segundo Zhanget *al.* (2004) e Bonnefond *et al.* (2011) um aumento da quantidade de argila para o 3%Kao-DMSO-PS pode ter reduzido a solubilidade do emulsificante na água e, conseqüentemente, reduzido a concentração micelar crítica (CMC). Eles também afirmaram que o aumento na quantidade de argila proporciona uma CMC máxima, o que gera uma quantidade máxima de partícula de polímero. A partir de uma determinada quantidade de argila, que pode encontrar-se entre 1 e 3% no sistema, o emulsificante pode não mais cobrir toda a superfície das partículas, ocasionando um possível aumento de coágulos e redução da conversão.

Para o nanocompósito com 5% de argila (5%Kao-DMSO-PS) observa-se que a conversão foi menor em toda a reação em relação as de 1%Kao-DMSO-PS, 3%Kao-DMSO-PS e PS. Foi observado no final da reação uma grande formação de coágulos, que se precipitou no fundo do reator. Segundo Bonnefond *et al.* (2011) o aumento de quantidade da argila pode ter reduzido o CMC (Concentração Micelar Crítica) e aumentado o número de micelas. Desta forma pode ter havido um aumento na nucleação de partículas de polímero e assim, pode ter afetado a reação.

A Figura 57 mostra a evolução do número de partículas (Np) com a conversão durante a reação de polimerização. As curvas foram obtidas com o auxílio do equipamento Zetasizer

(Malvern, MPT-2 Multi Purpose Titrator, United Kingdom) para a medida do diâmetro da partícula (d_p).

Para o cálculo do número de partículas (N_p) utilizou-se a seguinte Equação 1 adaptado de Dubé (1994):

$$N_p = \frac{m \cdot \rho_w}{100 \cdot V_p \cdot \rho_p} \times C \quad (9)$$

Sendo m é a razão mássica de monômero para água na formulação, ρ_w é a densidade da água, V_p é o volume da partícula expressa por $V_p = 4/3 \cdot \pi \cdot (d_p/2)^3$, ρ_p é a densidade do polímero, d_p é o diâmetro de partícula de PS e C é a conversão medida durante a reação.

Pela Figura 58 observa-se que o látex de PS e os nanocompósitos com 1% e 3% de argila apresentaram um aumento no número de partícula com a conversão.

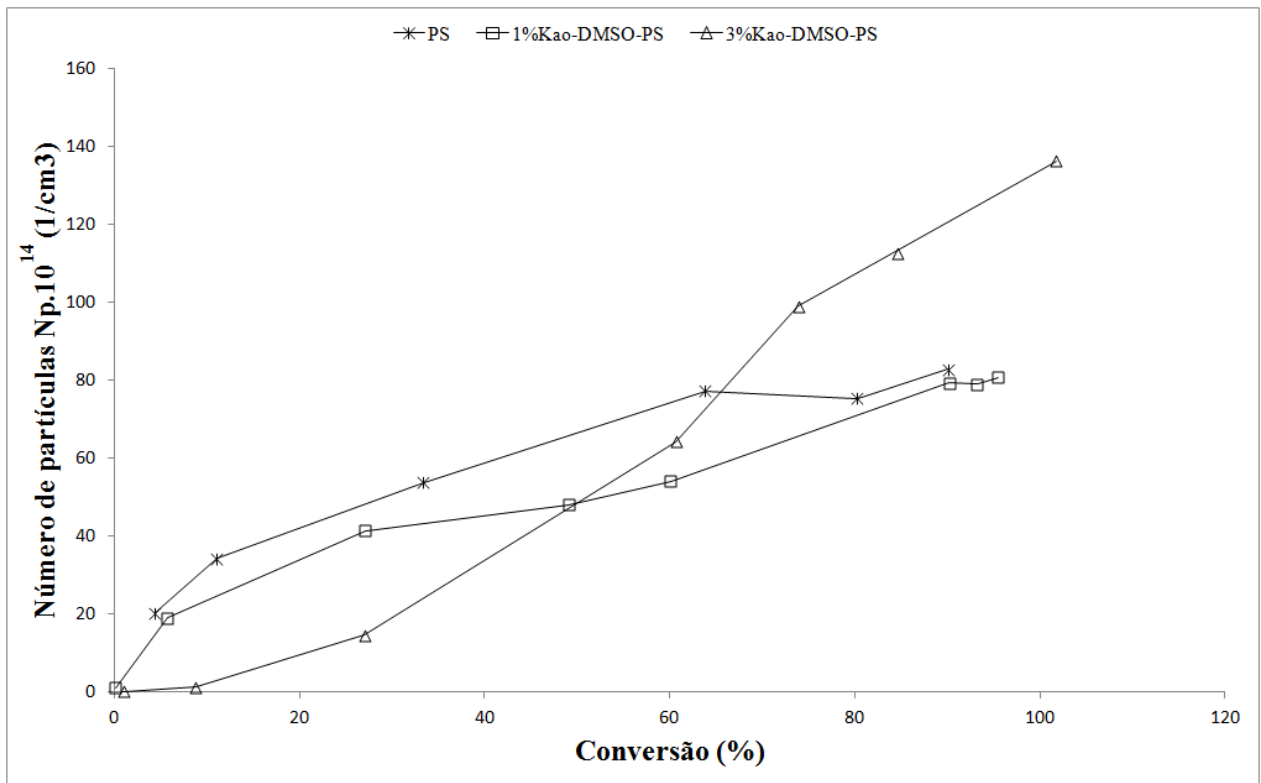


Figura 58. Número de partícula com a conversão.

Pela Figura 58 observa-se que até aproximadamente 60% de conversão o Np para o PS sem argila obteve um maior número de partícula que para os com 1 e 3% de argila. A nucleação de partículas, em sistemas de polimerização heterogênea, ocorre pela nucleação micelar e homogênea. Desta forma na nucleação micelar, a polimerização ocorre no interior da micela. De acordo com Coen *et al.* (1998) a adição de 1 e 3% de argila pode ter afetado a CMC ocasionando, provavelmente, o surgimento de coágulos no início da polimerização o que pode ter reduzido o Np até aproximadamente 60% de conversão. A partir de 60% houve um aumento no Np para o látex com 3% de argila. Neste caso a quantidade de 3% de argila pode ter influenciado no aumento do Np.

4.3.6 Estudo dos resíduos obtidos das reações

Após as reações de polimerização em presença de argila, foi observada a presença de resíduos. Esta subseção apresenta um estudo destes resíduos, bem como a sua formação. Para estas análises utilizou-se difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Também foi estudada a influência desses resíduos na cinética das reações.

4.3.6.1 Caracterização dos resíduos por DRX e MEV

A Tabela 28 lustra as quantidades de resíduos obtidos das reações de polimerizações. Estas quantidades foram secas em estufa por 48 horas a 70°C e pesadas em uma balança semi-analítica (Marte, AS1000C, Brasil) e os valores inseridos na tabela. Observa-se pela Tabela 28 que os nanocompósitos obtidos com a caulinita intercalada com dimetilsulfóxido e acetado de potássio (Kao-DMSO-AcK) apresentaram quantidades de resíduos em todos os nanocompósitos obtidos. Também é observado que a caulinita intercalada só com DMSO (Kao-DMSO) apresenta resíduo só para o nanocompósito com 5% de argila (5%Kao-DMSO).

Tabela 28. Resíduos obtidos após as reações de polimerização dos nanocompósitos.

Nanocompósitos	Quantidade(g)
1%Kao-DMSO-AcK-PS	3,15
3%Kao-DMSO-AcK-PS	0,59

5%Kao-DMSO-AcK-PS	6,06
1%Kao-DMSO-PS	Não houve
3%Kao-DMSO-PS	Não houve
5%Kao-DMSO-PS	11,06

Acredita-se que devido ao tratamento da argila com AcK tornou-a organofóbica já que o AcK é muito higroscópico. O tratamento da argila com DMSO tornou-a organofílica e isto pode explicar a ausência de resíduo na produção dos nanocompósitos 1%Kao-DMSO-PS e 3%Kao-DMSO-PS. Neste caso a argila tratada com DMSO pode ter ficado dispersa no monômero. A formação de resíduos para o nanocompósito com 5%Kao-DMSO-PS pode ser devido a formação de coágulos. A discussão com mais detalhes é feita mais adiante em que serão feitas análise de MEV e DRX dos resíduos obtidos.

A Figura 59 ilustra a fotografia obtida de uma câmera digital de parte dos resíduos das reações de polimerização. Pela Figura 59 observa-se parte dos resíduos em forma de um pó branco impregnado no agitador tipo âncora e nos sensores obtidos no final das reações de polimerização.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 59. Resíduo obtido após a polimerização dos nanocompósitos: (a) 5%caulinita-DMSO-PS, (b) 1%caulinita -DMSO-AcK-PS, (c) 3%caulinita -DMSO-AcK-OS, (d) 5%caulinita -DMSO-AcK-PS.

Para os nanocompósitos com 5%caulinita-DMSO-AcK e 5%Caulinita-DMSO além de se encontrar resíduo no agitador, também foi encontrado resíduo decantado no fundo do reator, como mostra a Figura 60.

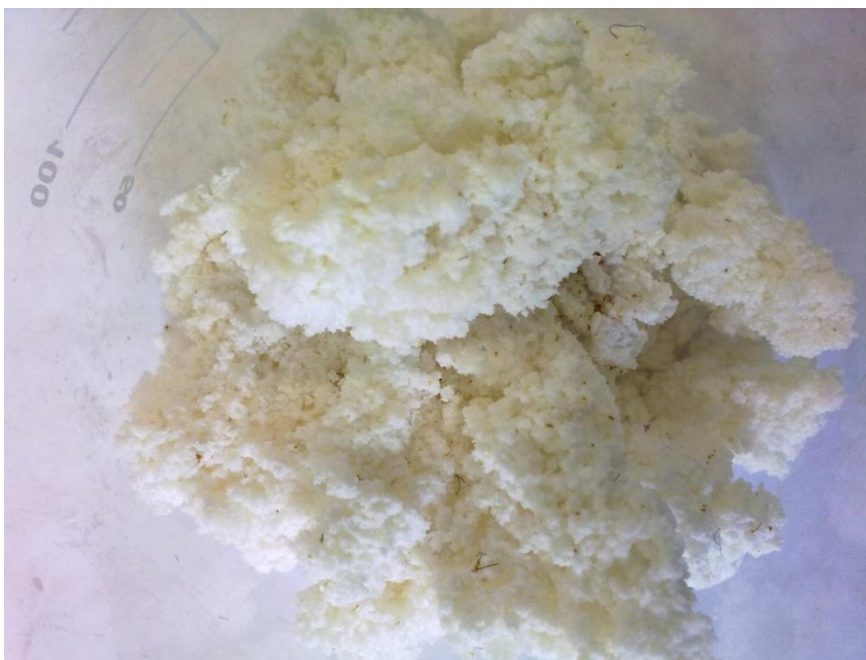


Figura 60. Resíduo obtido no fundo do reator após a polimerização para o 5%Caulinita-DMSO-PS.

A Figura 61 ilustra os DRX dos resíduos obtidos no final das reações dos nanocompósitos. Os DRX's dos resíduos foram obtidos pelo equipamento DRX (Philips Analytical X ray B.V., Amelo-Holanda). As Figuras 61a e b são os DRX dos resíduos obtidos dos nanocompósitos com 3 e 1% Kao-DSMSO-AcK-PS, respectivamente. A Figura 61c mostra o DRX para os resíduos do nanocompósito com 5% Kao-DMSO-PS. Pelas Figuras 61a e b são observados os picos em 12° e 24,78° característicos da caulinita, o que sugere que o resíduo seja um aglomerado de argila que saiu do sistema. Desta forma, provavelmente, o resíduo para 5% Kao-DSMSO-AcK-PS também seja um aglomerado de argila. Segundo Sedlákov *et al.* (2009) a argila intercalada com acetato de potássio pode ter se tornado hidrofílica, ocasionando a saída da argila para a fase aquosa. A argila localizada na fase aquosa pode ter se unido e aderida no agitador do reator (Figura 59a e b), formando os resíduos. A Figura 61c mostra o DRX do resíduo obtido da reação do nanocompósito com 5% Kao-DMSO-PS. Pela figura observa-se a ausência dos picos característicos da caulinita, porém a Figura 61c mostra a presença de um halo amorfo característico do poliestireno em 19,25°. Desta forma sugere que o resíduo obtido da polimerização do nanocompósito 5% Kao-DMSO-PS seja a formação de coágulo. Segundo Guimarães *et al.* (2009) a quantidade de coágulos aumenta, proporcionalmente com a quantidade de argila na polimerização em emulsão. Moraes (2007) também observou um aumento de coágulos com a adição de argila no sistema emulsivo. Segundo Bonnefondet *al.* (2011), o aumento de quantidade de argila pode ter reduzido a CMC (Concentração Micelar Crítica) e aumentado o número de micelas. Desta forma pode ter havido um aumento na nucleação de partículas de polímero, que pode ter afetado a reação.

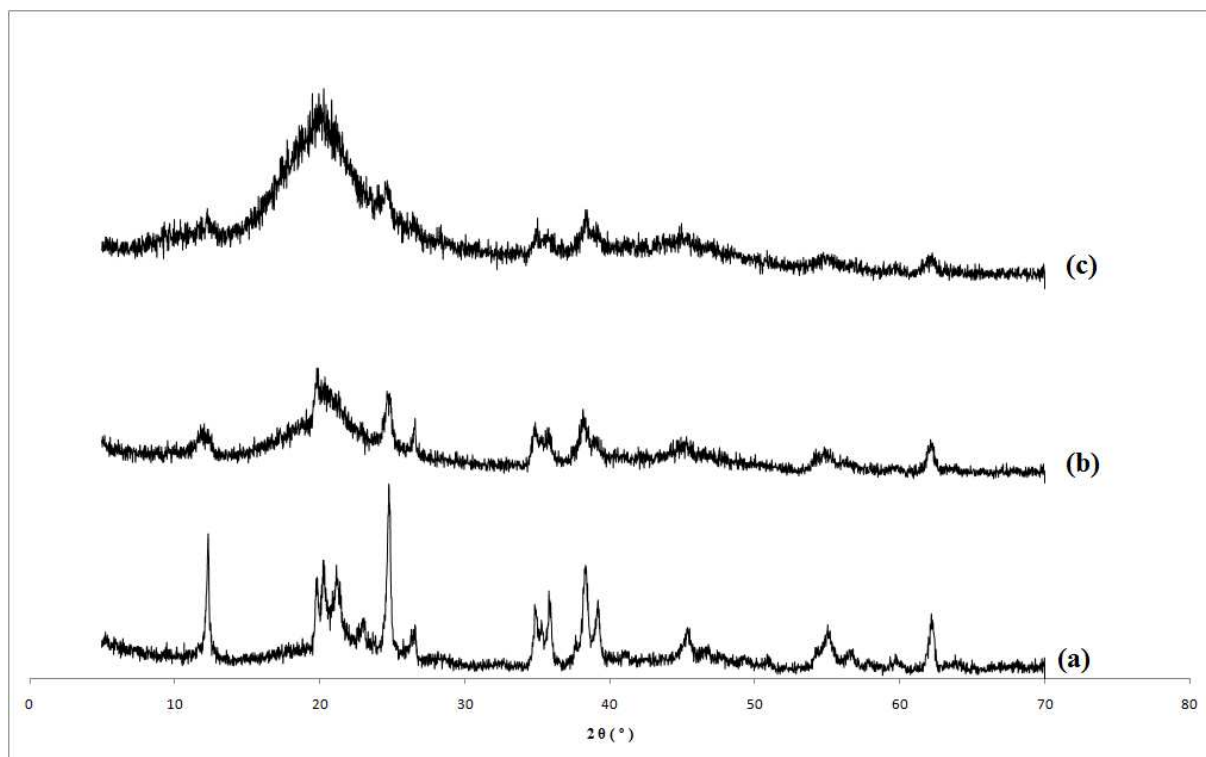


Figura 61. DRX dos resíduos obtidos das reações dos nanocompósitos (a) 3%Kao-DMSO-AcK-PS, (b) 1%Kao-DMSO-AcK-PS e (c) 5%Kao-DMSO-PS.

As Figuras 62a, b, c e d mostram as imagens de MEV obtidas, pelo MEV4 os resíduos das reações dos nanocompósitos. As Figuras 62a, b e c mostram as imagens do resíduo obtido do nanocompósito com 1%Kao-DMSO-AcK-PS, 3%Kao-DMSO-AcK-PS, 3%Kao-DMSO-AcK-PS, respectivamente. Observa-se pelas imagens a presença de plaquetas que, provavelmente, sejam da caulinita tratada com DMSO e acetato de potássio (Kao-DMSO-AcK). A Figura 62d mostra a imagem de resíduos obtido da reação do 5%Kao-DMSO-PS. Observa-se que os resíduos têm uma forma homogênea, o que sugere que seja devido aos coágulos formados.

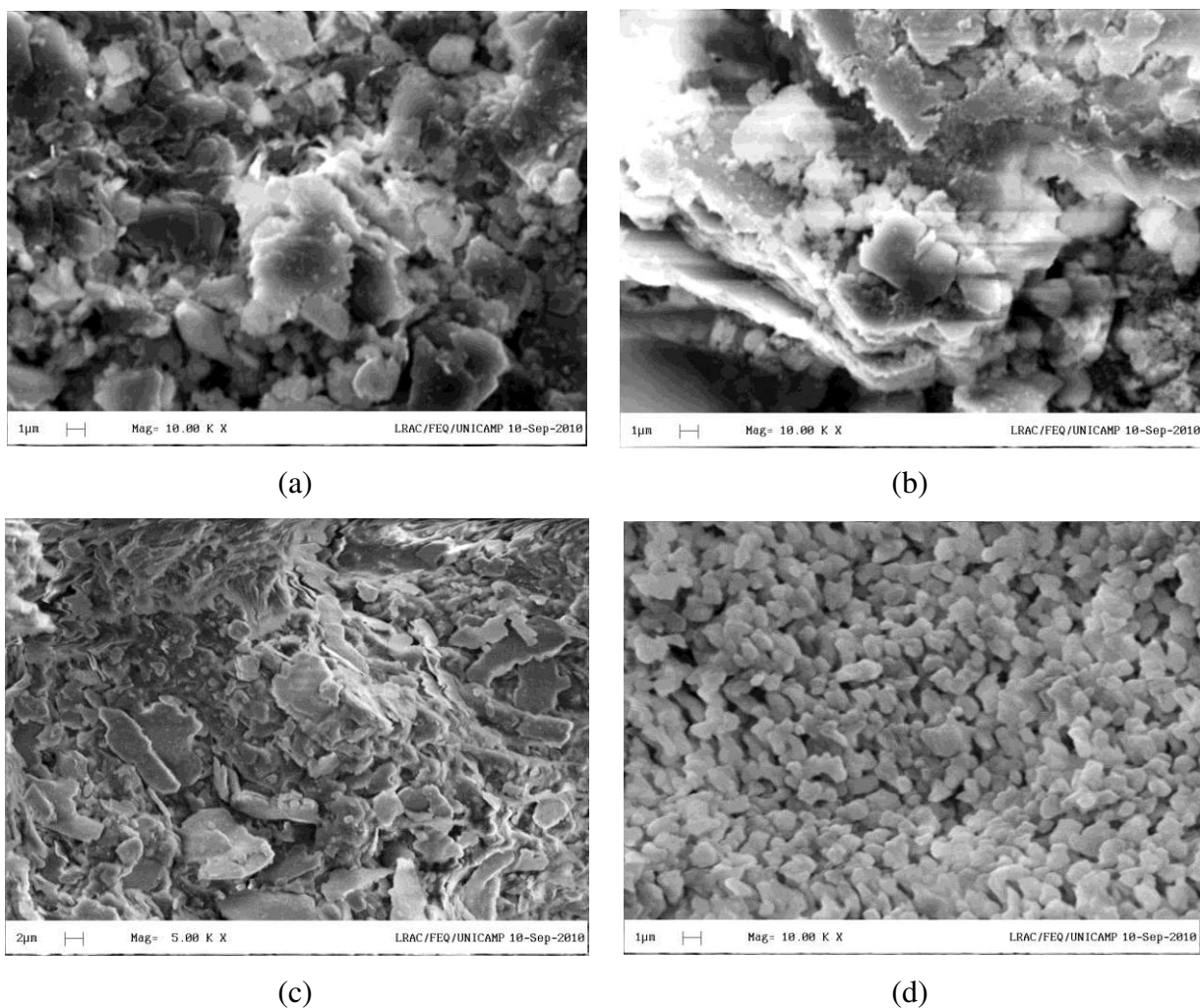


Figura 62. Microscopia eletrônica de varredura dos resíduos obtidos. (a) 1%Kao-DMSO-AcK-PS, (b) 3%Kao-DMSO-AcK-PS, (c) 5%Kao-DMSO-AcK-PS. (d) 5%Kao-DMSO-PS.

4.3.6.2 Influência dos resíduos na cinética da polimerização

Na Figura 63 podem ser observadas as curvas de conversões das reações de polimerização do poliestireno puro e com 1, 3 e 5% da argila modificada com DMSO e acetato de potássio (Kao-DMSO-AcK).

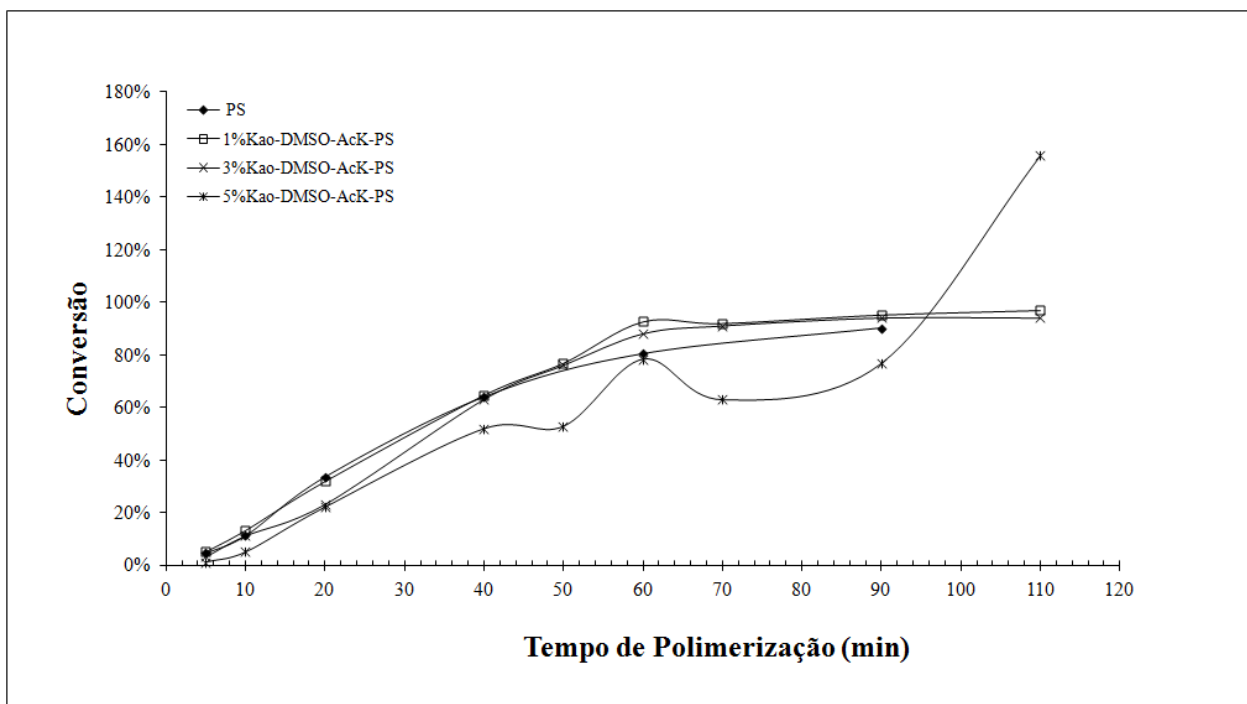


Figura 63. Conversões do PS e nanocompósitos com porcentagens de 1, 3 e 5%Kao-DMSO-AcK.

Pela Figura 63 observa-se que as curvas dos nanocompósitos foram pouco influenciadas pela presença da argila, exceto para o caso do nanocompósito 5%Kao-DMSO-AcK. Este comportamento, provavelmente, está atribuído à saída da argila dispersa no monômero para a água, ou seja, a argila é hidrofílica, influenciando, desta forma influenciou muito pouco a conversão. Observa-se que a curva do nanocompósito utilizando 5% de argila apresentou uma conversão menor em relação às outras curvas. Neste caso, pode ter ocorrido a saída da argila do monômero, como também uma grande quantidade de coágulos.

4.3.7 Conclusão

- Houve um estreitamento nas curvas de distribuição de tamanho de partícula durante o tempo de reação, resultando em um diâmetro final em torno de 100nm para o látex de PS com e sem argila. O diâmetro de partícula final para o 1%Kao-DMSO-PS foi maior que o do PS. O diâmetro de partícula final do látex 3%Kao-DMSO-PS foi menor que o do PS e do 1%Kao-DMSO-PS. O menor diâmetro de partícula para o látex com 3% de argila infere que o mesmo é mais estável.

- O potencial zeta das partículas do látex do 1%Kao-DMSO-PS foi maior que o do PS devido provavelmente à interação da argila com as partículas de PS, pois foram afetadas a sua tensão superficial e redução de área superficial. O potencial zeta do látex 3%Kao-DMSO-PS foi maior que o do PS e 1%Kao-DMSO-OS, isto ocorreu devido ao aumento de argila carregada negativamente, ocasionando um látex mais estável em relação ao do 1%Kao-DMSO-PS e PS.

- Houve uma redução do potencial zeta do 1%Kao-DMSO-PS em relação ao PS. A adição de 1% de argila em pH ácido contribuiu para a redução do pH. A adição de 3% de argila em pH mais ácido que o do látex 1%Kao-DMSO-PS produziu mais complexos aniônicos, e consequentemente, aumentos o potencial zeta. A menor mobilidade eletroforética para o 1%Kao-DMSO-PS em relação ao do PS deve-se à redução das densidade de cargas negativas na superfície das partículas, em função do aumento de complexos catiônicos. O aumento da mobilidade para o 3%Kao-DMSO-PS em relação ao PS deveu-se ao aumento da densidade de cargas negativas ocasionado pelo aumento de complexos aniônicos na solução.

- Para a polimerização em emulsão, concluiu-se que durante os primeiros 60 minutos de reação, obteve-se uma maior conversão do PS em relação aos nanocompósitos. Possivelmente a quantidade de argila impediu a difusão de monômero, retardando a reação para os nanocompósitos. A partir de 60 minutos de reação, a conversão para o nanocompósito com 1% de argila foi mais rápida que a conversão paraa do PS e dos nanocompósito com 3% e 5% de argila. A quantidade de 3 e 5% pode ter influenciado a CMC, retardando a polimerização. A quantidade de 1% pode ter catalisado a reação, aumentando a taxa de conversão. A conversão para o nanocompósito com 5% foi mais lenta se comparada com a do PS e dos nanocompósitos com 1 e 3% de argila. Possivelmente a quantidade de 5% pode ter afetado a CMC retardando a reação.

- O Np foi maior para o PS até 60% de conversão que para o látex com 1 e 3% de conversão. A adição de argila pode ter ocasionado o surgimento de coágulo e reduzido o Np.

- Os resíduos obtidos dos látices com 1 e 3%Kao-DMSO-AcK-PS são, provavelmente, aglomerados de argila que se tornaram ou hidrofílica com o tratamento por acetato de potássio.

Não houve a formação de resíduos para os látices com 1 e 3%Kao-DMSO-PS. Houve a formação de resíduo para 5%Kao-DMSO-PS. Este resíduo é provavelmente a formação de coágulo, tendo esta porcentagem de argila influenciado a CMC.

- Os resíduos gerados para os látices 1 e 3%Kao-DMSO-AcK-PS não influenciaram a conversão da reação devido, provavelmente, à saída dos resíduos para a fase aquosa. No látex 5%Kao-DMSO-AcK-PS houve pouca influência do resíduo reduzindo a curva de conversão. Neste caso pode ter ocorrido a saída da argila do monômero, como também uma quantidade de argila pode ter afetado a CMC formando uma grande quantidade de coágulos.

4.4 ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE NANOCOMPÓSITOS PRODUZIDOS EM EMULSÃO

Nesta subsecção foi discutido o estudo, por DRX, dos nanocompósitos com 1 e 3% de argila (1, 3%Kao-DMSO-PS). Também foi discutido o mecanismo de intercalação e esfoliação da caulinita na matriz polimérica durante a polimerização. Em seguida foram analisadas as morfologias dos nanocompósitos obtidas por HRTEM. A presença da argila na matriz também foi analisada por FT-IR. Outro estudo realizado foi o das propriedades térmicas TGA e DSC dos nanocompósitos. Nos estudos seguintes não foram realizados com os nanocompósitos que obtiveram obtenção de resíduos que foram 5%Kao-DMSO-PS e 1, 3e 5%Kao-DMSO-AcK-PS, pois os resíduos podem ter modificado as propriedades desses nanocompósitos.

4.4.1 Estudo dos nanocompósitos por difração de raios X (DRX)

Pela Figura 65a, b e c observamos os difratogramas de DRX do poliestireno puro (PS), e para os nanocompósitos reforçados com 1 e 3% de argila (1%Kao-DMSO-PS) e (3%Kao-DMSO-PS), respectivamente.

Pela Figura 64a, pode ser observado no difratograma do PS puro, a presença de picos alongados em ($2\theta = 10^\circ$), ($2\theta = 20^\circ$), o que Segundo Schlemme (2007), indica a presença de halos amorfos. Segundo Galhardo (2009) a forma do difratograma sugere que o PS possui uma estereoregularidade atática, ou seja, se dispõe em sua forma randômica ou amorfa.

Observamos pela Figura 64b e c, que os difratogramas dos nanocompósitos com 1 e 3% de argila são semelhantes ao difratograma do PS puro. Sun *et al.* (2010), esta semelhança sugere que a argila esfoliou na matriz polimérica, pois não apresenta nenhum pico indicando a presença da estrutura da argila. Segundo Zheng *et al.* (2005) a ausência de picos referente ao plano (001) indica que a estrutura lamelar foi destruída quando houve o crescimento das cadeias poliméricas entre as lamelas da caulinita. Segundo Tseng *et al.* (2003) o aumento do tamanho das cadeias poliméricas entre as lamelas de caulinita pode aumentar a distância interlamelar da argila desta forma não sendo mais detectados picos de DRX referentes aos espaçamento interlamelar. Para Wang *et al.* (2005c) a quebra da estrutura lamelar da caulinita pode ter sido facilitada com a intercalação do monômero de estireno entre as lamelas de caulinita após a etapa de inchamento e ultra-som, que forçou o monômero intercalar entre as lamelas na argila.

Embora DRX seja um método eficaz na determinação da intercalação e esfoliação para nanocompósito, nada se pode dizer sobre a distribuição da argila na matriz polimérica. Desta forma, é difícil chegar a uma conclusão sobre o mecanismo de formação do nanocompósito e sua morfologia baseada só no DRX. Assim faremos (vide secção 4.4.3) a análise em HRTEM, que segundo Yanget *al.* (2009), permite uma melhor compreensão da morfologia e dispersão da argila, através da imagem obtida. Segundo Diaconu, Paulis e Leiza (2008) as técnicas de TEM e DRX são complementares para a caracterização da morfologia dos nanocompósitos.

A Figura 64c mostra um leve estreitamento do pico para ($2\theta=20^\circ$) o que, segundo Xu e Cebe (2005) e Benson e Moore (2010), ao se adicionar 3% de argila no meio reacional, gerou o contato da argila com as moléculas de poliestireno o que pode ter reduzido a movimentação molecular, e desta forma ocasionado alguma cristalinidade no PS.

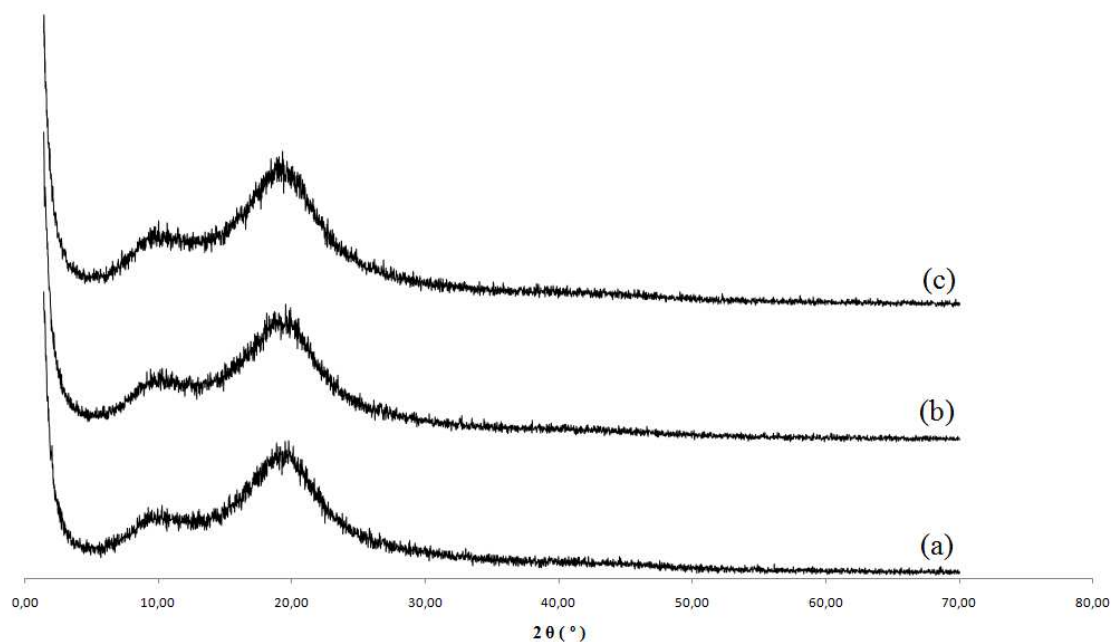


Figura 64. Curvas de DRX do (a) Poliestireno (PS) (b) Nanocompósitos 1%Kao-DMSO-PS (c) 3%Kao-DMSO-PS.

Antes da polimerização em emulsão, a caulinita tratada com DMSO foi submetida à etapa de inchamento. Nesta etapa a argila permaneceu duas horas sob agitação no monômero (estireno) e 30 minutos sob um banho com ultra-som. Segundo Wang, Wang e Cheng (2005) o banho ultra-som, provavelmente, forçou os monômeros de estireno penetrar entre as camadas lamelas organofílicas da caulinita. Segundo Wang, Wang e Cheng (2006) durante a polimerização, as cargas negativas do SDS impedem que a polimerização ocorra entre as lamelas.

Segundo Sun *et al.* (2010) e Gardolinski (2005), o monômero de estireno interagiu com a argila modificada com o DMSO, que se encontrava tanto na superfície quanto entre as lamelas. Segundo Essaway *et al.* (2009) a modificação da argila com DMSO foi essencial para a intercalação do monômero e o aumento do espaçamento basal. A molécula de (DMSO) contém dois radicais orgânicos polares ($-CH_3$), os quais tornam a argila organofílica.

A Figura 65 mostra o comprimento da molécula de estireno. As dimensões dos catetos 0,288 e 1,33nm do triângulo foram baseadas nos comprimento das ligações químicas conforme Shigue (2007) e Franchetti (2006). Essaway (2008) afirma que a aresta de 0,384nm foi calculada pela lei dos senos. Após a intercalação do DMSO entre as lamelas de caulinita houve um

aumento interlamelar de 0,72nm para 1,16nm. Este aumento do espaçamento interlamelar facilitou a intercalação do monômero de estireno. Observa-se pela Figura 65 que o comprimento da molécula de estireno é 0,384nm, ou seja, menor que o espaçamento interlamelar de 1,16nm obtido com a intercalação com DMSO. Desta forma, pode haver a intercalação do monômero entre as lamelas de caulinita durante a etapa de inchamento de Foster.

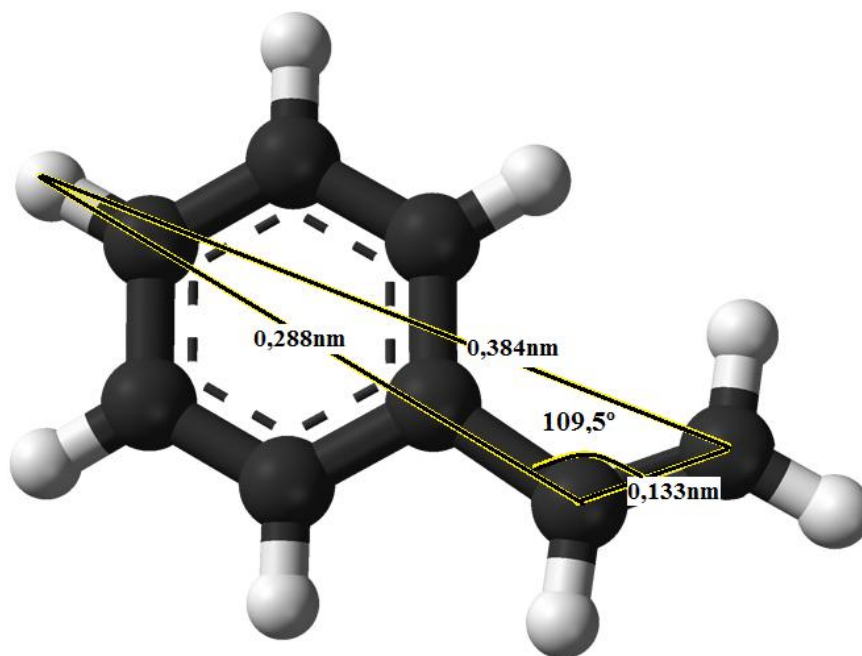


Figura 65. Comprimento do monômero estireno. Fonte: Adaptado de Wikipédia (2011).

4.4.1.1 Mecanismo de intercalação e esfoliação da caulinita durante a polimerização em emulsão

As Figuras 66i, ii e iii ilustram esquema do mecanismo de polimerização em emulsão do poliestireno na presença da caulinita modificada com DMSO. A Figura 66i mostra segundo Meneghetti e Qutubuddin (2002), a gota de monômero com argila em sua superfície e dentro da gota. Segundo Ianchis *et al.*, 2009; Sun *et al.*, 2010, a argila pode ter ficado na superfície das gotas de monômero, tornando-a semelhante a uma forma de poliedro ou pickering. Segundo Meneghetti e Qutubuddin (2002) devido à modificação da caulinita pelo DMSO, tornando-a

organofílica, a argila pode ter se localizado no interior da gota de monômero durante a polimerização. Pelas Figuras 66i e 66ii observa-se, segundo Lin, Di e Lin (2009) que os monômeros migram da gota para fase aquosa e em seguir difundem-se para dentro das micelas epolimerizando no interior das micelas.

A Figura 66ii mostra, segundo Lin *et al.* (2009), WANG *et al.* (2006), Meneghetti e Qutubuddin (2002), o monômero intercalado na argila e rodeada por surfactante com a parte hidrofóbica voltada para a argila. Segundo Lin *et al.* (2009), após ter iniciado a polimerização, os monômeros que encontravam-se na água penetram nas micelas dando continuidade à polimerização como observado pela Figura 66ii. Segundo Lin *et al.* (2009), o emulsificante encontrou-se na superfície da caulinita, tornando um locus de polimerização. Segundo Lin *et al.* (2009), Meneghetti e Qutubuddin (2004), Wang *et al.* (2006) à medida que a reação de polimerização ocorre, há o aumento do tamanho da molécula de poliestireno, causando a intercalação e esfoliação da caulinita, como observado pela Figura 66iii. Segundo Han *et al.* (2003) e Liu *et al.* (2007), após a polimerização as partículas de PS encontraram-se na superfície da argila, como observado pela Figura 66iii.

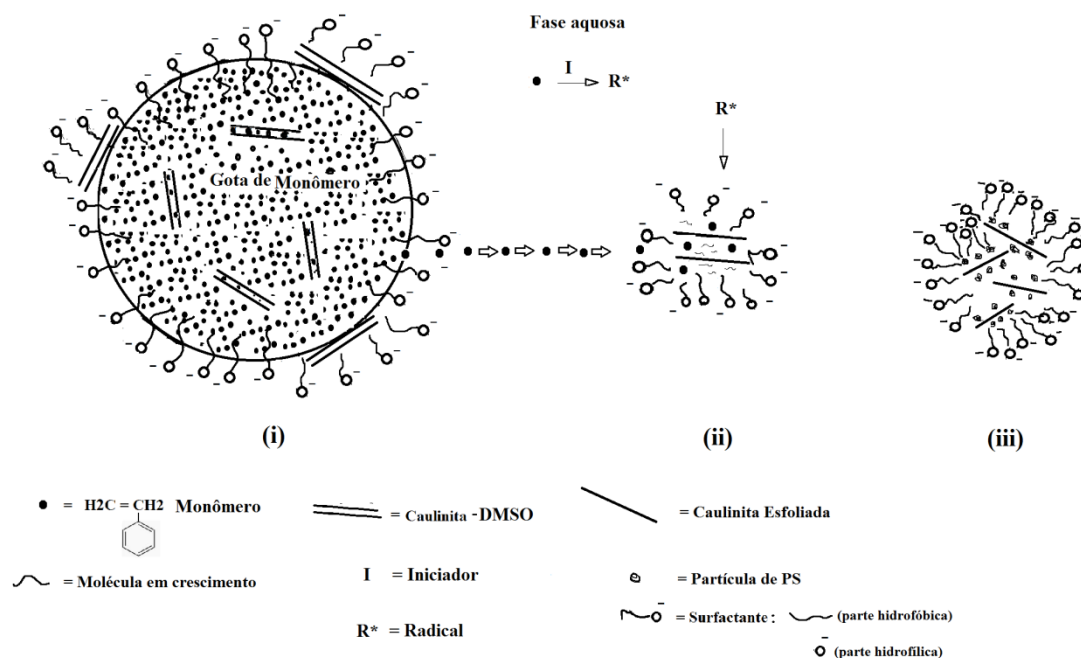


Figura 66. (i) gota de monômero com a caulinita modificada na superfície e em seu interior, (ii) Kao-DMSO intercalada com monômero. (iii) Lamelas de Kao-DMSO esfoliadas e partículas de polímero na superfície das lamelas. Este esquema foi baseado nos trabalhos de Ianchis *et al.* (2010), Sun *et al.* (2010), Yang *et al.* (2009), Lin, Di, Lin (2009), Wang *et al.* (2006), Liet *et al.* (2006), Tiarks, Landfester, Antonietti (2001), Hasegawa *et al.* (2003), Han *et al.* (2002), Meneghetti, Qutubuddin, (2004).

4.4.2 Estudo da morfologia de nanocompósitos por MEV

Observa-se pela Figura 67 a micrografia obtida pelo MEV4. A Figura 67 ilustra a imagem obtida do látex do nanocompósito contendo 3% de Kao-DMSO. Observa-se lamelas de caulinita (forma de planas hexagonais) juntamente com látex precipitado (formas aglomeradas) na superfície das lamelas. As imagens comprovam que as partículas precipitadas de poliestireno se localizam sobre a superfície das lamelas da caulinita, o que está de acordo com Sun *et al.* (2010). A análise química realizada pelo EDS-MEV mostra a presença de alumínio e silício oriundos da caulinita e do carbono oriundo do polímero. A presença de ouro foi devido a preparação da amostra para a microscopia de varredura. O filme de ouro depositado na amostra melhora a condução de elétrons.

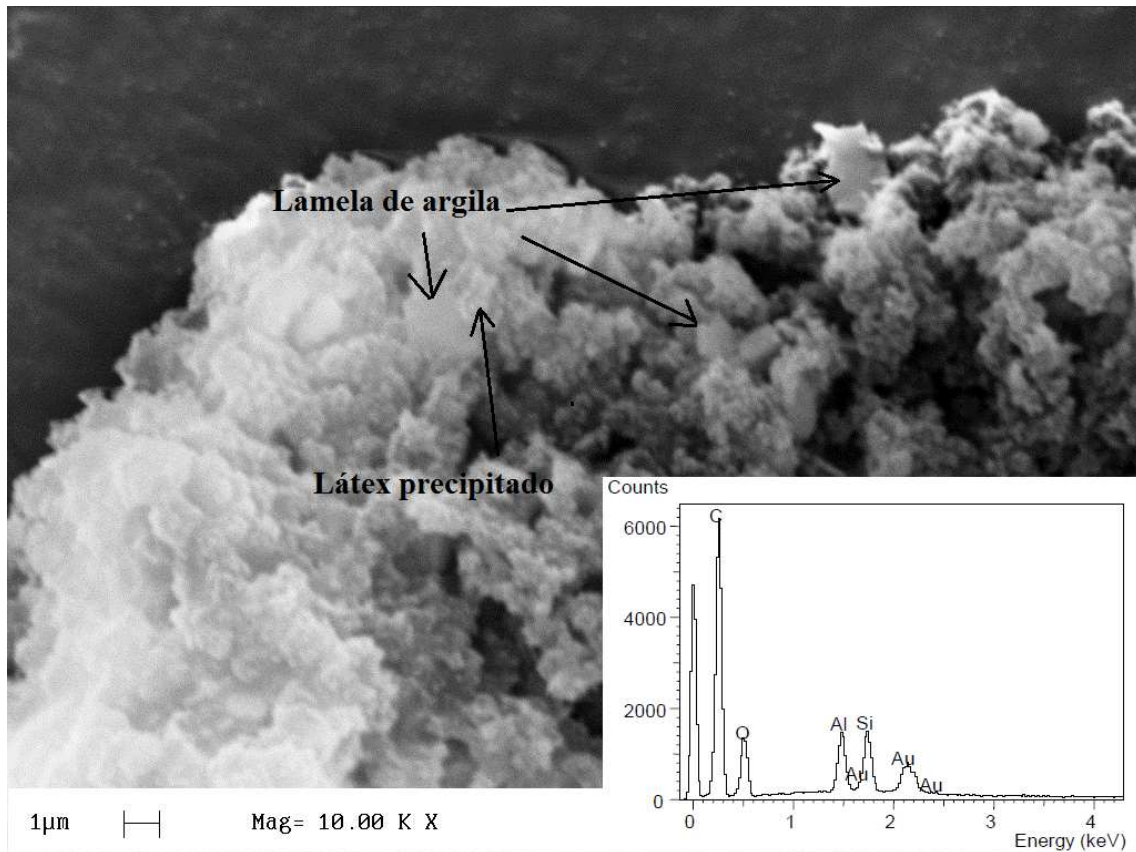


Figura 67. Precipitado de látex 3%kaol-DMSO-PS.

4.4.3 Estudo da morfologia de nanocompósitos por HRTEM

Esta subsecção irá abordar a morfologia obtida por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) marca JEOL, modelo JEM 3010 URP, Tókyo do nanocompósito 3%kaol-DMSO-PS produzido. A amostra vista nesta subsecção foi obtida pela técnica de embutimento mostrada do Apêndice C e os filmes finos foram obtidos por ultramicrotomo marca Leica, modelo ULTRA CUTUCT, Viena-Áustria, citados na secção Materiais e Métodos.

Pela Figura 68 observa-se a partícula de nanocompósito com diâmetro de 400nm rodeada pela resina epóxi obtida da técnica de embutimento. Observa-se também uma boa dispersão da argila na matriz de poliestireno. A boa distribuição da caulinita na matriz de poliestireno está de acordo com Sun *et al.* (2010) e Essway *et al.* (2009), que utilizaram a polimerização em emulsão da poliácridonitrila/caulinita e do polimetacrilato de metila/caulinita, respectivamente.

Segundo Yang *et al.* (2009), o método de “inchamento” (dispersão) utilizado pode ter contribuído para uma boa distribuição da argila. Segundo Yang *et al.*, (2008), a boa dispersão da argila também pode ser atribuída ao estado inicial da polimerização, na qual a viscosidade do meio reativo é relativamente baixa, facilitando a dispersão da argila. A agitação durante a polimerização e a obtenção de um látex estável também podem ter contribuído para uma boa dispersão da argila.

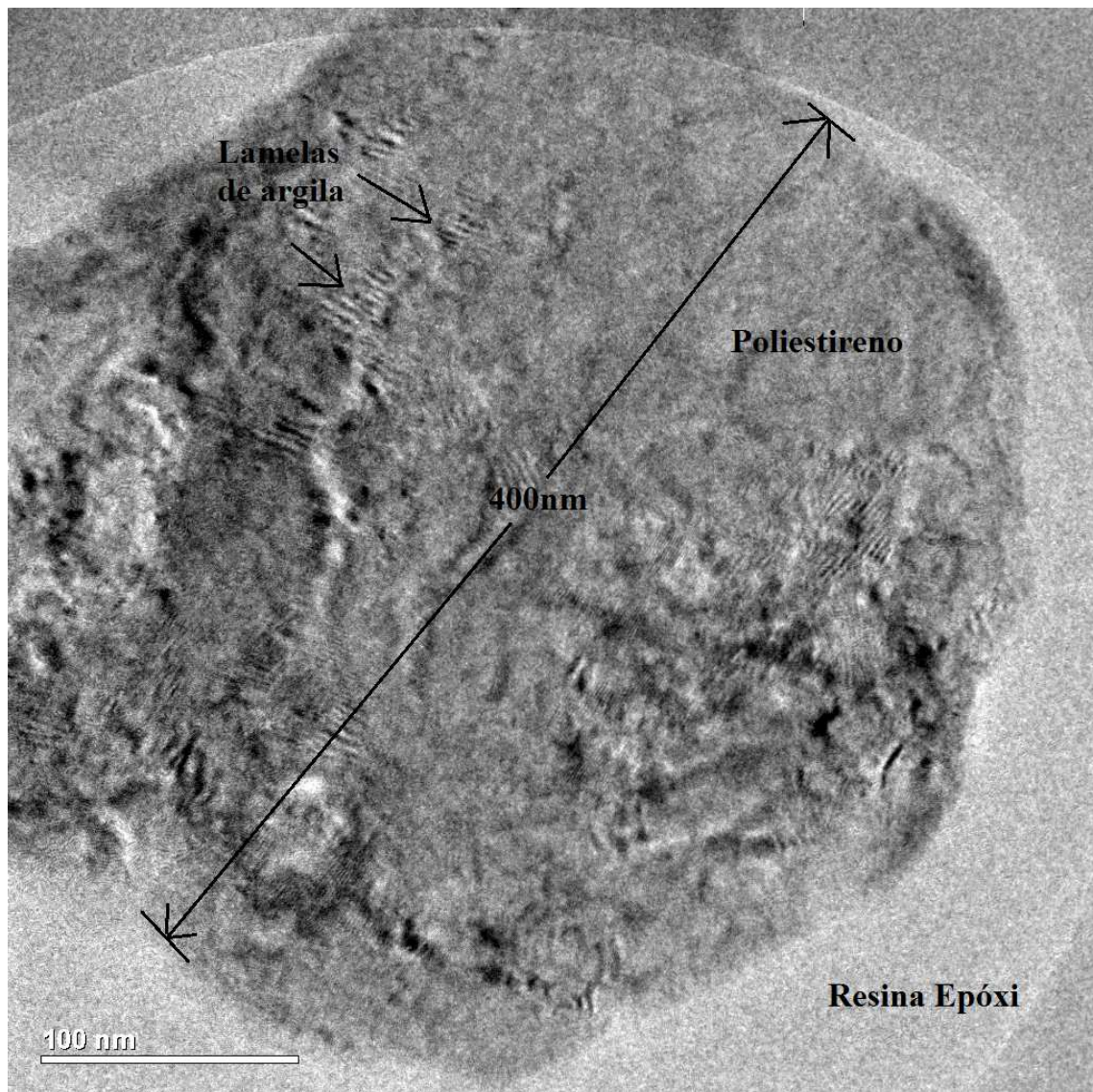


Figura 68. Principais componentes da amostra e disposição da argila na matriz polimérica. Aumento de 30.000X.

As Figuras 69 e 70 mostram as mesmas regiões com aumentos de 50.000 e 200.000X. Observa-se a argila disposta na forma intercalada com lamelas ordenadas e a presença de polímeros entre as lamelas. Segundo Zhang *et al.* (2007), Tu *et al.* (2008), Tseng *et al.* (2002), o monômero pode ter difundido entre as lamelas da argila e polimerizado ocasionando a intercalação. Porém, para Ammala *et al.* (2007), a alta energia de coesão entre as lamelas também, pode ter colaborado para uma morfologia intercalada e não esfoliada. Também observamos pelas Figuras 69 e 70 a argila na forma esfoliada. Segundo Sun *et al.* (2010) e Tseng *et al.* (2002) a morfologia da caulinita esfoliada aparece como linhas escuras distribuídas, aleatoriamente, na matriz polimérica. Pelas estruturas esfoliadas, vista nas Figuras 69 e 70, também observa-se, conforme Zheng *et al.* (2005), que a argila perdeu totalmente a ordem entre as lamelas.

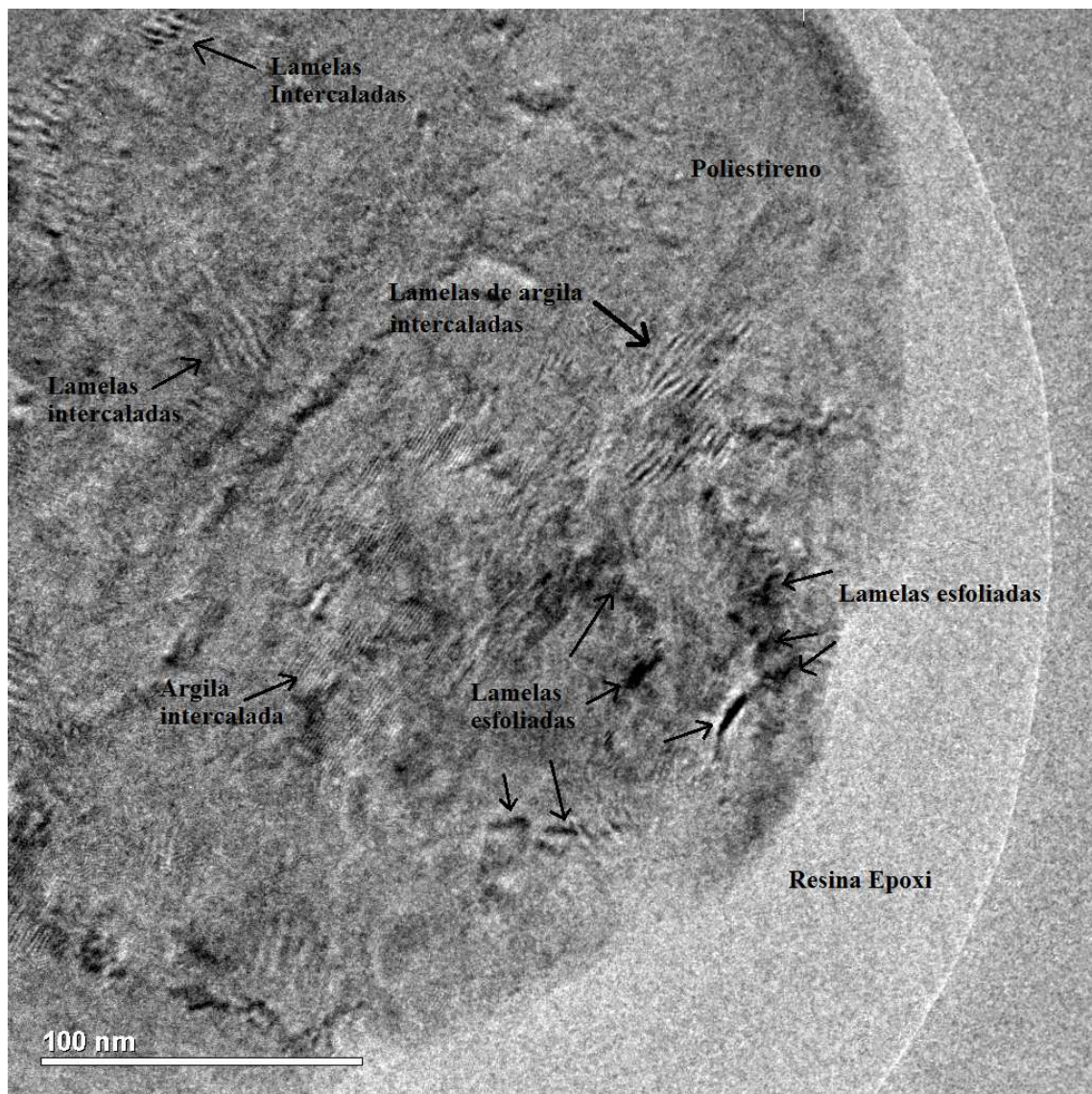


Figura 69. Lamelas de caulinita esfoliadas. Aumento de 50.000X.

Sun *et al.* (2010) também observaram em seu trabalho caulinita esfoliada e intercalada utilizando a polimerização em emulsão. Para Ammala *et al.* (2007) apesar da esfoliação da caulinita ser difícil devido à alta energia de coesão entre as lamelas foi possível obter uma quantidade razoável de caulinita esfoliada no poliestireno.

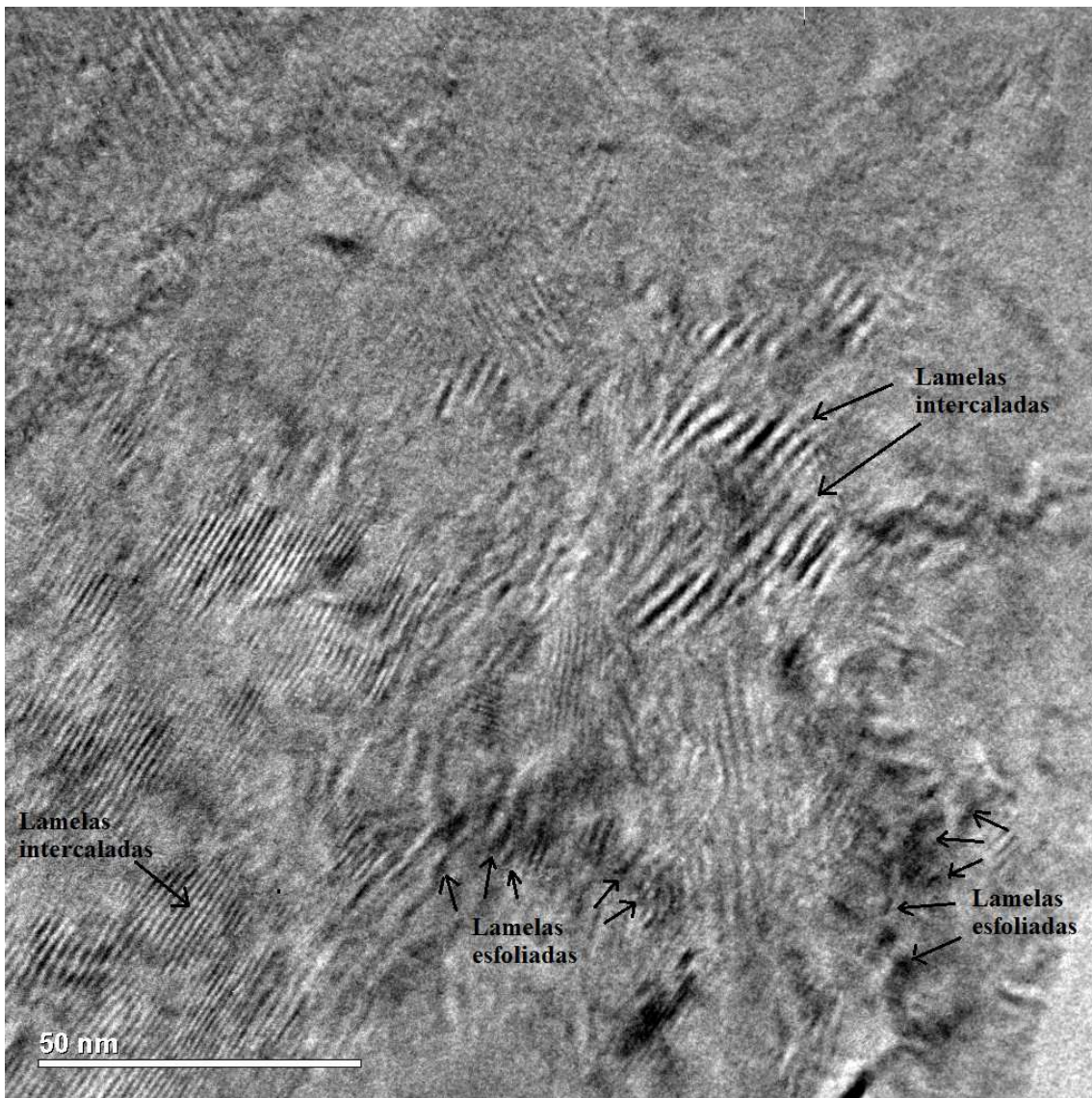


Figura 70. Lamelas de caulinita esfoliadas. Aumento de 200.000X.

A Figura 71 ilustra outra região com aumento de 200.000X. Pela Figura também observamos a argila na forma intercalada e esfoliada. A imagem está de acordo com as análises em DRX, vistas pela Figura 71, ou seja, não apresenta picos referentes ao espaçamento da caulinita não intercalada. A Figura 71 também mostra a ausência de tactóides. A imagem é coerente já que, segundo Moraes (2007), Coelho (2008), Yang *et al.* (2009), os tactóides são formas da argila não intercalada, que se apresentam na forma aglomerada na matriz e seria detectada pelo DRX. Observa-se pela Figura 71 que as lamelas esfoliadas se mostram na forma de arco. Segundo Gardolinski (2005), a deformação elástica da lamela induzida pela

polimerização do monômero intercalado entre as duas lamelas é transmitida a través de toda a lamela, causando a contração de uma das lamelas, resultando, desta forma, em uma morfologia em forma de arco ou âncora em uma das lamelas da argila.

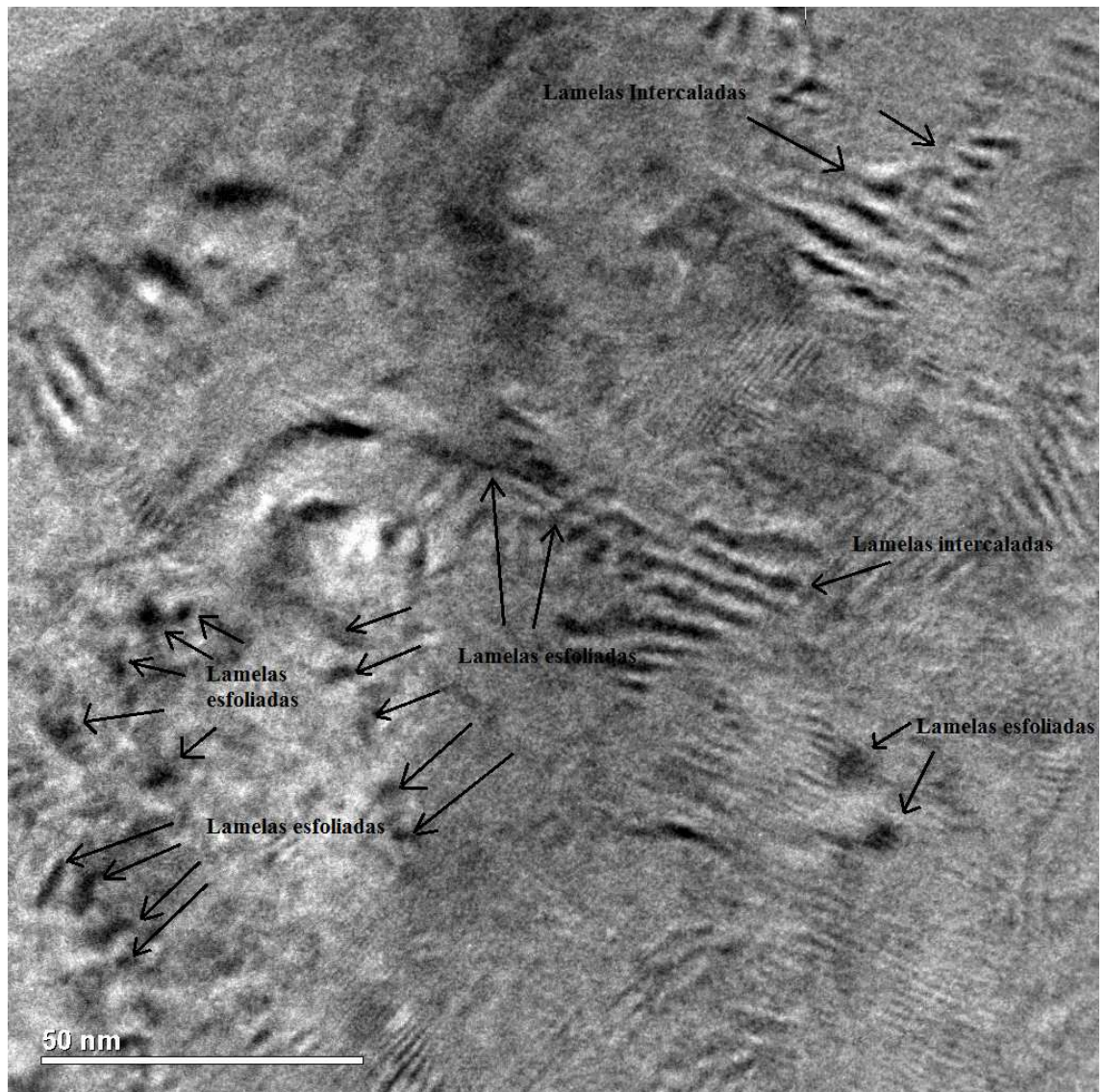


Figura 71. Lamelas de caulinita esfoliadas na forma de arco ou âncora. Aumento de 200.000X.

Na Figura 72 observa-se uma imagem com aumento de 400.000X. Nela observamos, com mais detalhes, a forma intercalada e esfoliada da caulinita na matriz polimérica. Também observamos pela Figura 72, como também pelas anteriores, que a lamelas esfoliadas têm comprimentos, aproximadamente, entre 0,4 e 6,5nm. A argila, com comprimentos maiores que

este intervalo, apresenta-se, em sua maioria, na forma intercalada. Esta observação, provavelmente, deve-se à maior dificuldade de difusão de monômero em argilas com comprimentos maiores que 6,5nm. Neste caso a quantidade maior de ligações químicas existentes entre as lamelas é maior, o que dificulta a esfoliação durante a polimerização do monômero intercalado.

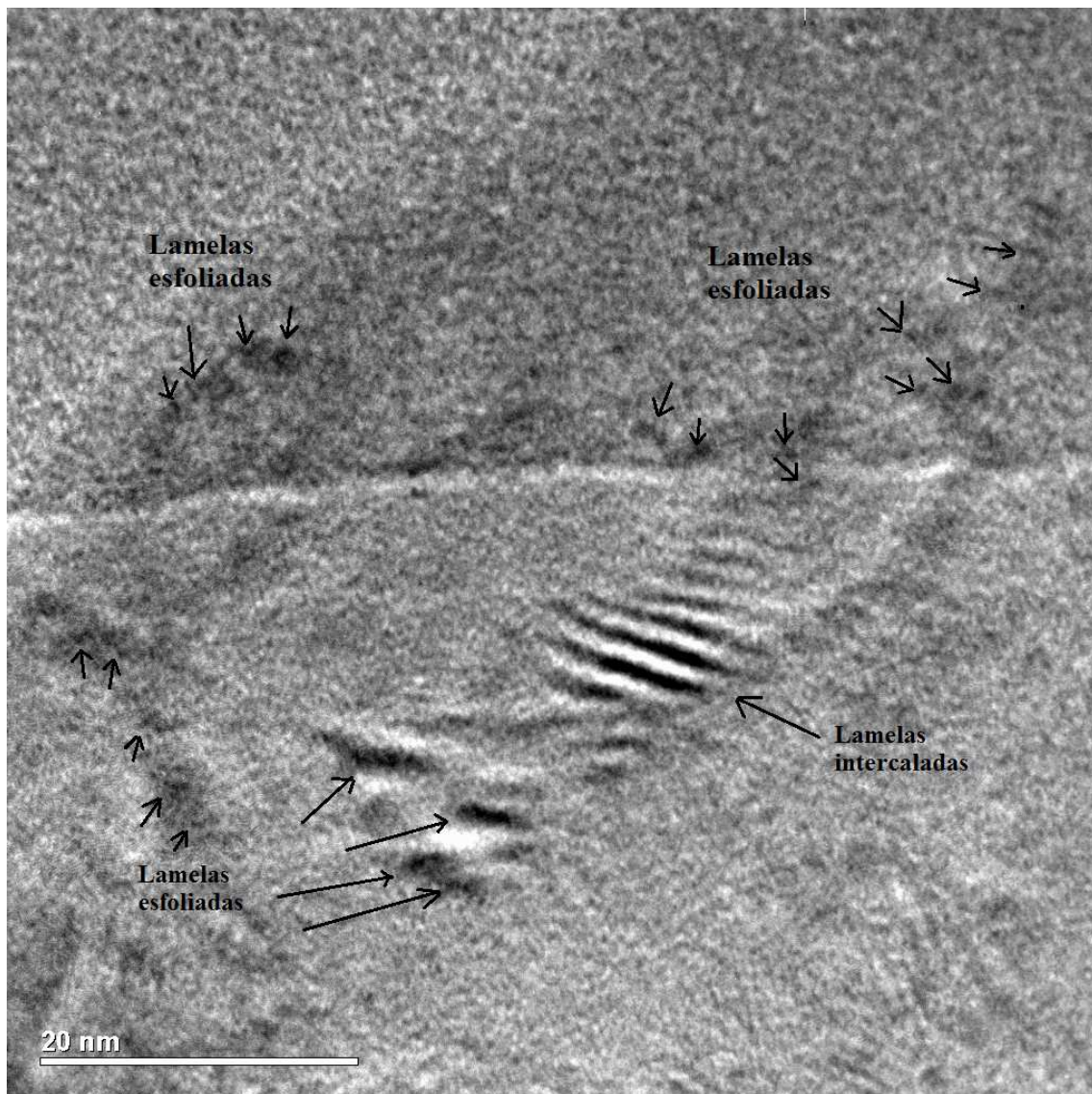


Figura 72. Lamelas de caulinita esfoliadas e intercaladas. Aumento de 400.000X.

4.4.4 Estudo por FT-IR dos nanocompósitos produzidos

Pelas Figuras 73a, b, c e d, observam-se os espectros de absorção no infravermelho referentes aos nanocompósitos com 1 e 3% de argila modificada, (1%Kao-DMSO-PS e 3%Kao-DMSO-PS), caulinita modificada com DMSO (Kao-DMSO) e poliestireno (PS), respectivamente.

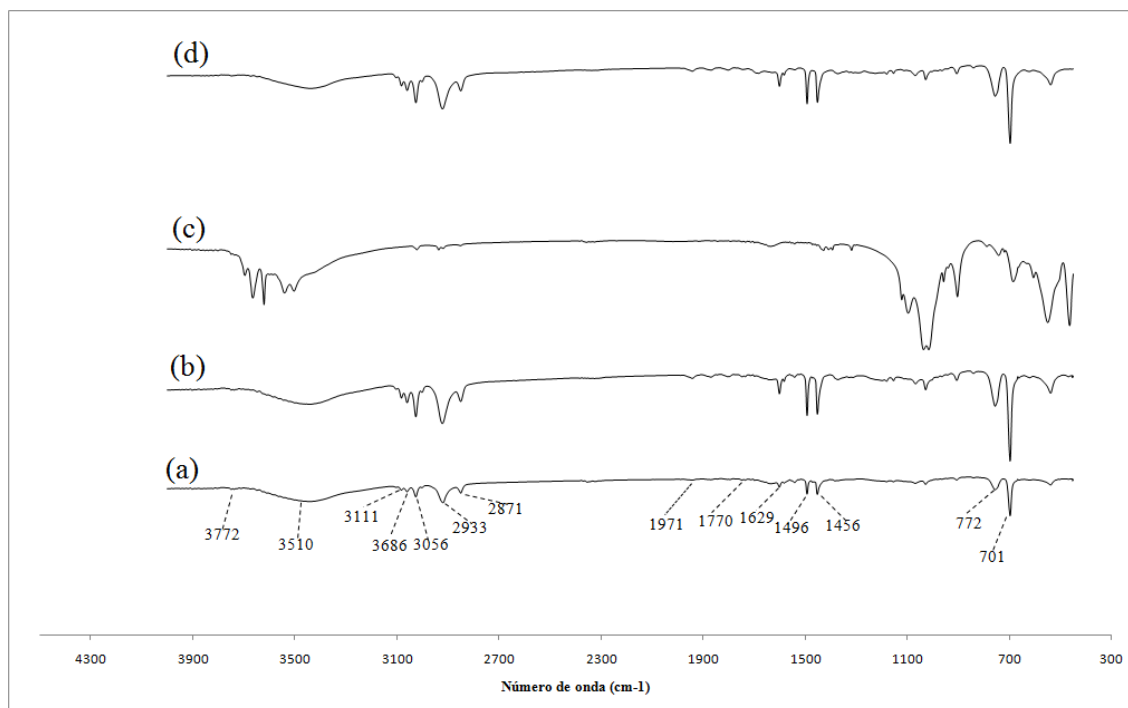


Figura 73. FT-IR de (a) 1%Kao-DMSO-PS (b) 3%Kao-DMSO-PS, (c) Caulinita-DMSO (Kao-DMSO), (d) Poliestireno (PS).

Pela Figura 74a, referente ao FT-IR do nanocompósito 1%Kao-DMSO-OS, observa-se que picos são características do poliestireno, vista na Figura 74d. Segundo Elbokl e Detellier (2006), os picos 3056, 2871, 2833 e 2871, vistas pela Figura 74a, são característica do poliestireno. Segundo Shi *et al.* (2010), os picos 3111, 3186, 305,6cm⁻¹ são referentes às ligações C-H do PS. Segundo Shi *et al.* (2010) os picos 2933, 2871 são referentes às ligações C-H assimétricas. Segundo Qiu *et al.* (2006) e Ding, Qu (2005) os picos entre 1971 e 1770cm⁻¹ são referentes às ligações (combinações) encontradas no anel aromático. Segundo Shi *et al.* (2010), Aparecida *et al.* (2011), YEH, *et al* (2004), os picos 1629, 1573cm⁻¹ é referente às ligações C=C do anel benzênico. Segundo Shi *et al.* (2010) e Aparecida *et al.* (2011), os picos 1496, 1456cm⁻¹

são devidas à flexão dos grupos assimétricos CH_3 , CH_2 , ao radical alquil do poliestireno. Segundo Aparecida *et al.* (2010), os picos 1097 , 939cm^{-1} ; 772 , 701cm^{-1} ; 651 , 566cm^{-1} são referentes aos grupos C-H fora do plano do anel aromático, 772 , 701cm^{-1} indicam as ligações C=C fora do plano do anel aromático e os picos 651 , 566cm^{-1} à vibração de torção do grupo C=C-H.

A Figura 74 mostra a ampliação da região dos espectros dos nanocompósitos, da argila modificada e poliestireno, entre as bandas 3772 e 3510cm^{-1} .

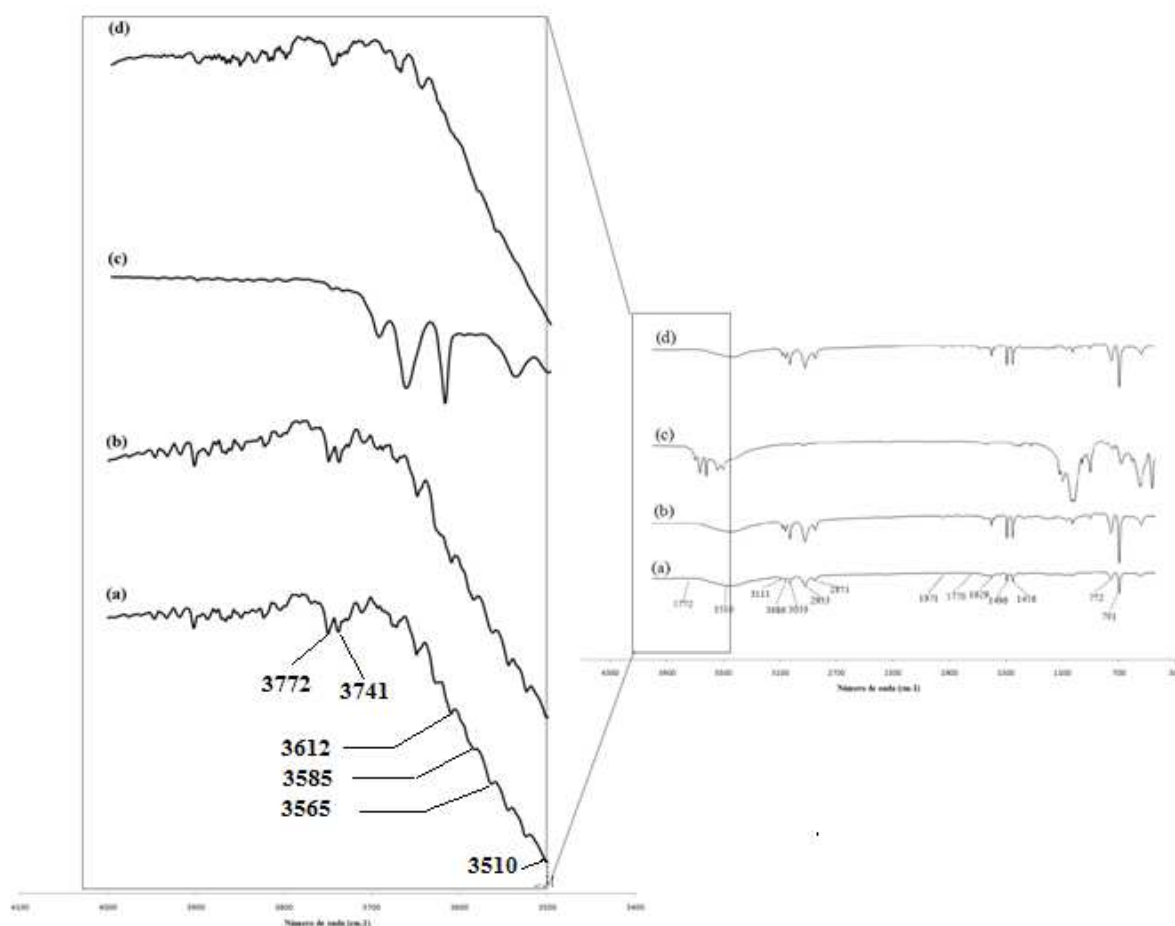


Figura 74. Região ampliada dos espectros de FT-IR para: (a) 1%Kao-DMSO-PS (b) 3%Kao-DMSO-PS, (c) Caulinita-DMSO (Kao-DMSO), (d) Poliestireno (PS).

Pela ampliação mostrada na Figura 74 observamos que as regiões entre os picos 3772 - 3510cm^{-1} apresentam várias bandas 3741 , 3612 , 3585 e 3565cm^{-1} em relação ao espectro do PS puro. Estes vários picos, provavelmente, indicam a presença da argila modificada.

4.4.5 Estudo das propriedades térmicas de nanocompósitos via polimerização produzida *in situ*

Nesta subseção serão analisadas as propriedades térmicas dos nanocompósitos produzidos reforçados com 1 e 3% de argila e do poliestireno puro. Será iniciada a discussão pela análise termogravimétrica (TGA) e em seguida será discutida os resultados obtidos da calorimetria exploratória diferencial (DSC).

4.4.5.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A Figura 75 ilustra curvas referentes à TGA do poliestireno (PS) e dos nanocompósitos com 1% e 3% de argila (1%Kao-DMSO-PS) e (3%Kao-DMSO-PS). Observa-se pela Figura 75 que no intervalo de 40-100°C que as curvas do PS e no 1%Kao-DMSO-PS contém inflexões. A curva do 3%Kao-DMSO-PS contém uma pequena inflexão do mesmo intervalo de temperatura. Observa-se neste intervalo de temperatura (40-100°C) uma perda em massa de 26% para o PS, de 16% para o nanocompósito 1%Kao-DMSO-PS e 2% para o 3%Kao-DMSO-PS. Segundo Elbokl, Detellier (2006) e Santos (2007) estas variações iniciais de massa indicam, provavelmente, perdas de água e desagregação das moléculas de PS localizado na superfície e intercalado na caulinita. Segundo Karim *et al.* (2010) e Gardolinski *et al.* (2003), a água perdida inicialmente, poderia estar entre as moléculas de polímero, como também adsorvida na superfície ou intercalada na caulinita.

Também observa-se no intervalo de 40-100°C, mostrado pela Figura 75, que a curva do nanocompósito com 1 e 3% de reforço deslocou-se para cima em relação à curva de PS. Segundo Li *et al.* (2008) este deslocamento das curvas para cima em relação ao PS indica que houve uma maior energia de estabilidade térmica no nanocompósitos 1%Kao-DMSO-PS e 3%Kao-DMSO-PS. Observa-se um maior deslocamento para o 1%Kao-DMSO-PS em relação ao 3%Kao-DMSO-PS. Para eles este deslocamento é devido à maior interação de caulinita intercalada pelo PS para o 1%Kao-DMSO-PS em relação ao 3%Kao-DMSO-PS. Elbokl e Detellier (2008) a caulinita tem a temperatura inicial de degradação alta e pode ter influenciado o aumento da estabilidade térmica.

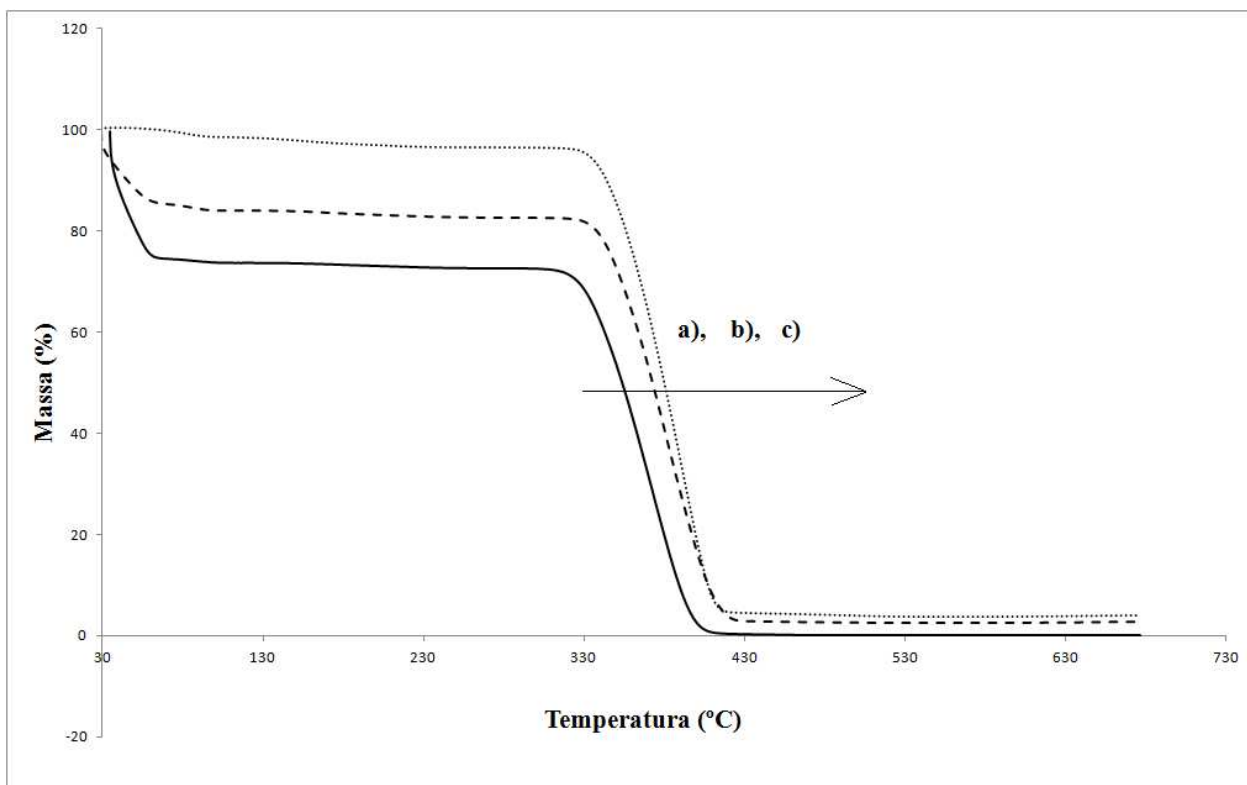


Figura 75. Curvas de análise termogravimétrica do (a) poliestireno (PS) e dos nanocompósitos (b) Com 1% de caulinita-dimetilsulfóxido (1%Kao-DMSO-PS), (c) Com 3% de caulinita-dimetilsulfóxido (3%Kao-DMSO-PS).

Entre 100-300°C não houve variação nas massas para todos os nanocompósitos e PS. Entre 320-420°C houve uma redução de massa de, aproximadamente, 72; 84 e 93% para PS, 1%Kao-DMSO-PS e 3%Kao-DMSO-PS, respectivamente. Segundo Elbokl, Detellier (2008), Li, Zhang, Pan (2008), Detellier e Letaief (2008), Faria *et al.* (2009) esta redução de massa é correspondente à decomposição da fração orgânica referente ao poliestireno e às moléculas de DMSO intercaladas na caulinita. Para Ding *et al.*, (2003) durante a degradação do PS, primeiramente, ocorreu a degradação da cadeia principal seguida da degradação dos anéis aromáticos. Segundo Elbokl, Detellier (2006) neste intervalo de temperatura, também pode ter ocorrido a desidroxilação da caulinita. Entre 450-700°C não houve variação de massa.

A partir da temperatura de 420°C observa-se que a curva torna-se constante e segundo Elbokl, Detellier (2008) e Li, Zhang, Pan, (2008) isto indica a quantidade de resíduo. Na temperatura de 420°C observamos que as quantidades de resíduos são, aproximadamente, 0; 3 e 5%, e para o PS, 1%Kao-DMSO-PS e 3%Kao-DMSO-PS, respectivamente. Segundo Li, Zhang,

Pan (2008) os resíduos 4,5 e 14% podem ser relativos à fração inorgânica (argila) do nanocompósito. Segundo Wang *et al.*, (2010) e Cheng *et al.* (2010) a fração de resíduo baixa de 0,3% é referente à decomposição completa do PS nesta temperatura. Segundo Qiu, Qu (2006) o resíduo de 0,3% gerado pelo PS pode ser referente ao grupo sulfato do iniciador.

A Tabela 29 resume as quantidades de perdas de massas e resíduos obtidos nos intervalos de temperatura durante o aquecimento para o PS, 1%Kao-DMSO-PS e 3%Kao-DMSO-PS.

Tabela 29. Perda de massa e resíduos nos respectivos intervalos de temperatura.

Intervalo de Temperatura (°C)	40-100°C		
Material	PS	1%Kao-DMSO-PS	3%Kao-DMSO-PS
Perda de massa (%)	26	16	2
Intervalo de Temperatura (°C)	100-320°C		
Material	PS	1%Kao-DMSO-PS	3%Kao-DMSO-PS
Perda de massa (%)	Não houve	Não houve	Não houve
Intervalo de Temperatura (°C)	320-420°C		
Material	PS	1%Kao-DMSO-PS	3%Kao-DMSO-PS
Perda de massa (%)	74	84	93
Intervalo de Temperatura (°C)	420°C-700°C		
Material	PS	1%Kao-DMSO-PS	3%Kao-DMSO-PS
Resíduo (%)	0	3	5

A Tabela 30 ilustra a temperatura do início da degradação (T_{onset}), para a decomposição de 50% ($T_{50\%}$) e 20% ($T_{20\%}$). Observa-se que as temperaturas T_{onset} , $T_{50\%}$, $T_{20\%}$, são maiores para os nanocompósitos em relação ao PS. Segundo Liu *et al.* (2005) este comportamento pode ser devido à porcentagem de caulinita que proporciona uma maior estabilidade térmica ao nanocompósito. As temperaturas T_{onset} e $T_{20\%}$ são muito próximas para os 1%Kao-DMSO-PS e 3%Kao-DMSO-PS. Logo, o aumento na quantidade de argila 3%Kao-DMSO-PS não influenciou de forma significativa nas T_{onset} , $T_{50\%}$ e $T_{20\%}$.

Conforme San *et al.* (2010) a maior T_{onset} para os nanocompósitos pode ser devido à caulinita intercalada pelo PS como também à boa dispersão da caulinita na matriz polimérica.

Para Sun *et al.* (2010), Li *et al.* (2010) e Herrera-Alonso *et al.* (2010) a interação da caulinita modificada com o PS pode ter causado um efeito barreira, dificultando a difusão de produtos voláteis oriundos da decomposição do polímero como também a transmissão de calor gerado, desta forma, proporcionando uma maior estabilidade aos nanocompósitos. No trabalho de Sun *et al.* (2010) e Li *et al.* (2010) observaram que a interação da caulinita com o PS pode ter dificultado a movimentação das cadeias de PS, evitando a propagação do calor.

Tabela 30. Temperaturas de decomposição para o PS, 1%Kao-DMSO-PS e 3%Kao-DMSO-PS.

TGA	T_{onset} (°C)	T_{50%} (°C)	T_{20%} (°C)
PS	335	355	380
1% Kao-DMSO-PS	355	372	396
3% Kao-DMSO-PS	360	381	398

4.4.5.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A temperatura de transição vítrea do poliestireno (PS) e dos nanocompósitos com 1 e 3% de reforço (1%Kao-DMSO-PS e 3%Kao-DMSO-PS) é observada pelas curvas de DSC ilustrada pela Figura 76.

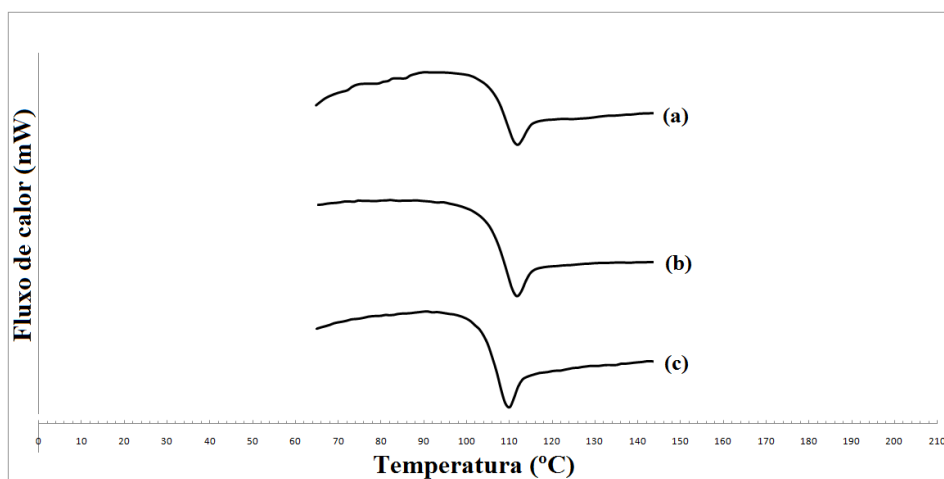


Figura 76. Curvas de DSC do poliestireno e nanocompósitos. (a) PS, (b) 1%Kao-DMSO-PS, (c) 3%Kao-DMSO-PS.

A Tabela 29 resume as temperaturas de transição vítrea (T_g) do PS, 1%Kao-DMSO-PS e 3%Kao-DMSO-PS. Observamos que a T_g dos nanocompósitos são um pouco maiores que o do PS puro. Dentre os nanocompósitos observamos que o 3%Kao-DMSO-PS apresenta uma T_g maior que a do 1%Kao-DMSO-PS. O valor da T_g do PS está de acordo com Tseng *et al.* (2002). Segundo Sun *et al.* (2010) a indicação de uma T_g maior para os nanocompósitos que para o PS puro sugere que a fração argila impediu a movimentação dos segmentos das cadeias polimérica durante o aquecimento da amostra na análise em DSC. Segundo Essawy *et al.* (2009), Yang *et al.*, (2009) a interação entre a argila e o polímero deve-se às ligações químicas entre as lamelas de caulinita dispersas na matriz polimérica e também pode ter aumentado a T_g dos nanocompósitos em relação ao PS. Para Sun *et al.* (2010) uma maior T_g para o 3%Kao-DMSO-PS sugere que uma quantidade maior de caulinita pode ter provocado uma maior intercalação e interação do polímero entre as lamelas de silicato da caulinita, impedindo a movimentação das moléculas poliméricas. Também observamos pela Tabela 31 uma pequena diferença entre as T_g 's dos nanocompósitos em relação ao PS. Este resultado está de acordo com Wang, Wang, Chen, 2006 e Tseng *et al.* (2001). Segundo Essawy (2008) a baixa influência da argila na T_g dos nanocompósitos em relação ao PS, 2 e 3°C para o 1%Kao-DMSO-PS e 3%Kao-DMSO-PS, deve influenciar muito pouco durante o seu processamento. Logo, as T_g 's do PS e nanocompósitos praticamente não se alteram.

Tabela 31. Temperatura de transição vítrea (T_g) do PS, 1%Kao-DMSO-PS e 3%Kao-DMSO-PS.

Material	T_g (°C)
PS	105
1% Kao-DMSO-PS	107
3% Kao-DMSO-PS	108

4.4.5.3 Estudo por MEV da morfologia da amostra de nanocompósitos após análise de DSC

As Figuras 77 e 78 ilustram as imagens obtidas pelo MEV4 e pela metodologia vista no Apêndice D (D3). Pela Figura 77 observa-se o látex do nanocompósito com 3% de argila modificada. Nesta Figura observam-se as lamelas de caulinita e o poliestireno precipitado na

superfície. Também é observada a composição química da mostra. Nela, observa-se a presença de carbono, característica do poliestireno, silício e oxigênio, característico da caulinita e o ouro oriundo da preparação da amostra.

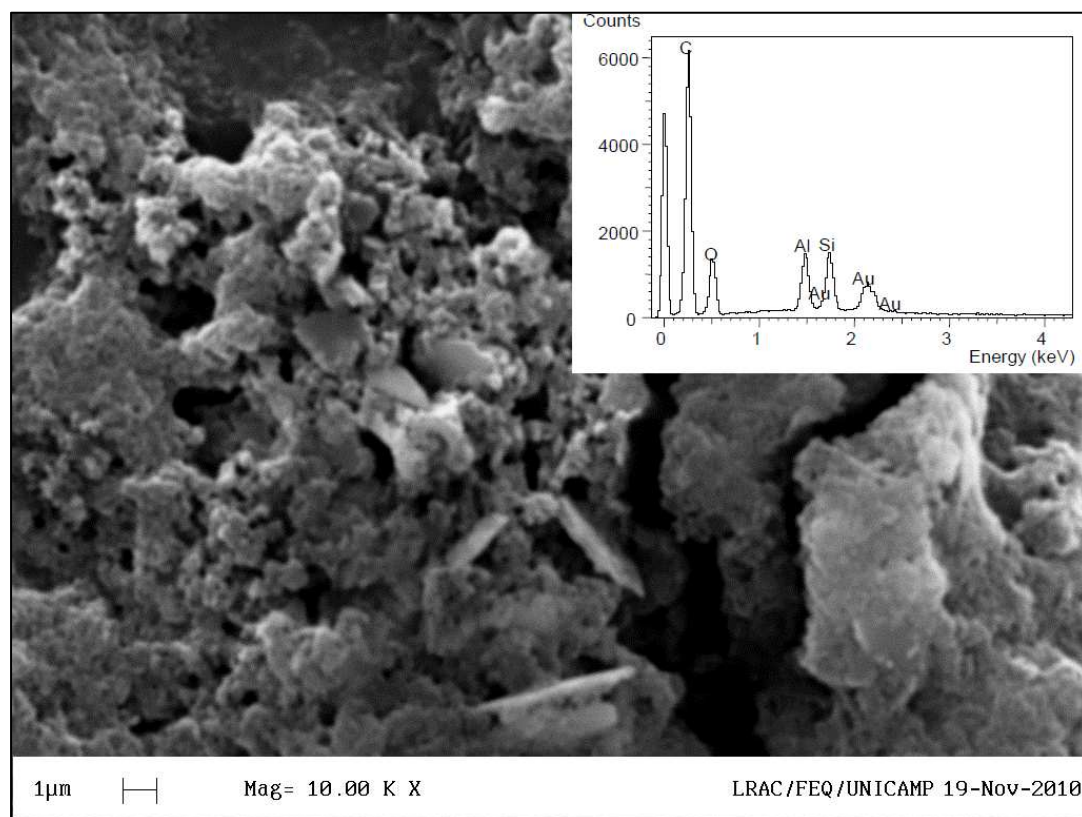


Figura 77. MEV e EDS da amostra do nanocompósito com 3%Kao-DMSO precipitado.

A Figura 78 ilustra a mesma amostra de nanocompósito com 3% de argila modificada após o ensaio por DSC. Observa-se que a argila foi totalmente coberta pelo poliestireno quando se encontrava no estado de *melt*. Na análise por DSC a amostra foi aquecida de 40-200°C. A imagem em MEV confirma que apesar da interação direta do PS com a argila, esta não influenciou da Tg do PS. As formas arredondadas sugerem que seja as lamelas de caulinita que preservou a sua forma durante o aquecimento. A manutenção de sua morfologia após o aquecimento sugere que a argila melhora a estabilidade térmica do nanocompósito.

A análise da composição química mostra que não foi identificado o alumínio e nem o silício, características da argila, mas foi identificado o oxigênio, que é intrínseco da argila.

Também é possível observar a presença de Ca, que pode ser oriundo do cloreto de cálcio utilizado para a conservação durante estocagem do poliestireno lavado.

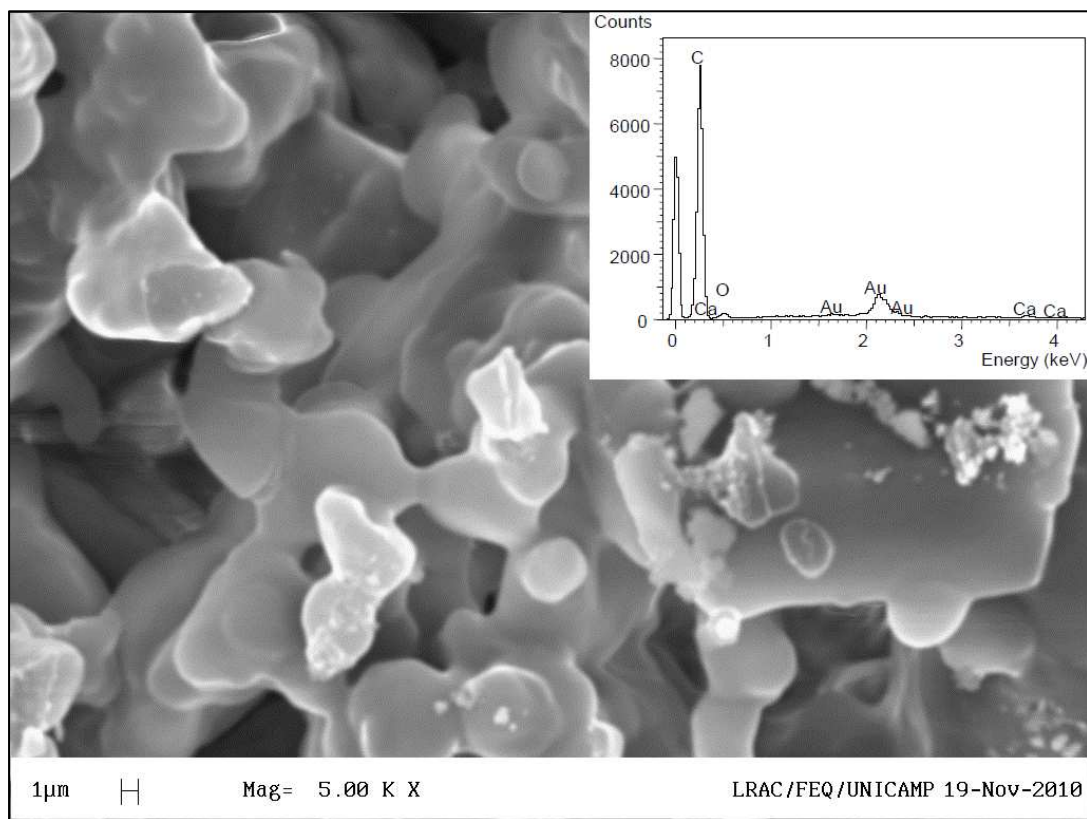
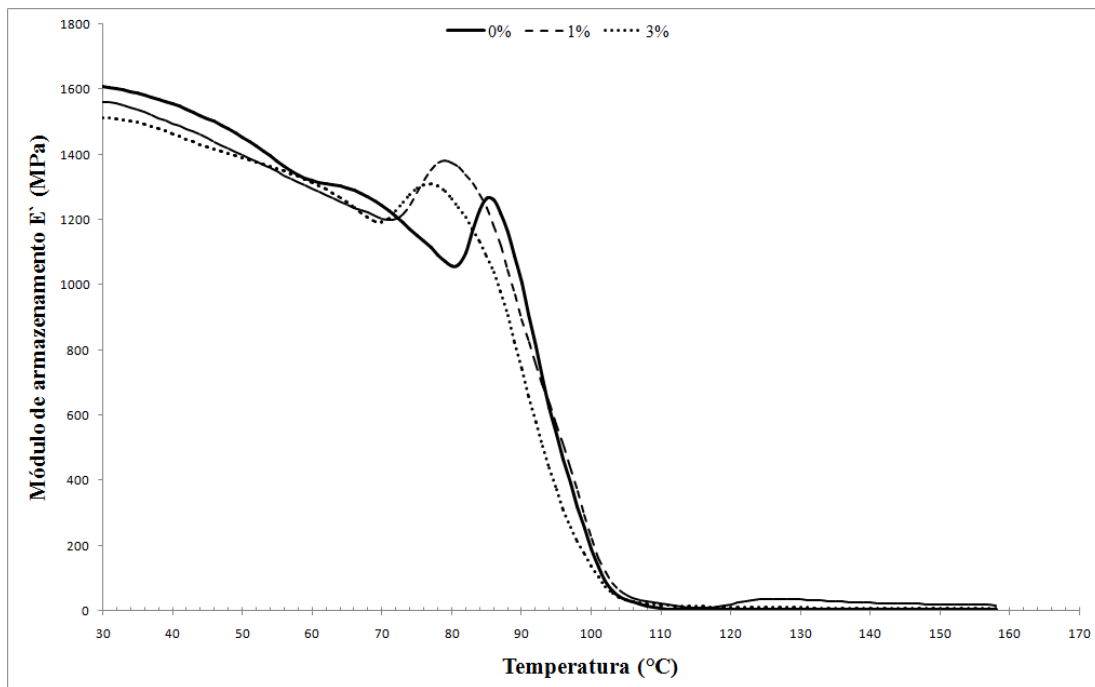


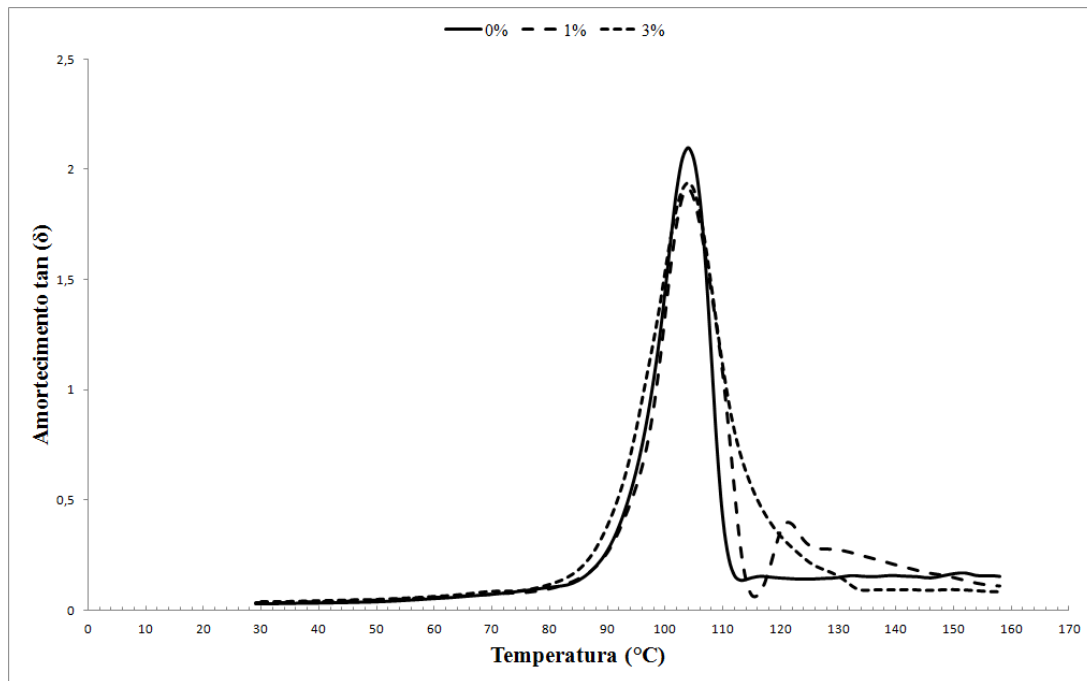
Figura 78. MEV e EDS da amostra do nanocompósito com 3% Kao-DMSO precipitado após a caracterização por DSC.

4.4.6 Análise termica dinâmico-mecânica

Pelas Figuras 79a e b observa-se as curvas obtidas da análise térmica dinâmico-mecânica para o poliestireno sem (0%) e com (1 e 3%) de argila. Pela Figura 79a observa-se a variação do módulo de armazenamento (E') com a temperatura. A Figura 79b mostra a variação do amortecimento ($\tan(\delta)$) com a temperatura.



(a)



(b)

Figura 79. Comportamento do (a) Armazenamento e (b) Amortecimento do poliestireno sem reforço 0% e com reforço de 1 e 3% de argila.

A Tabela 30 ilustra os valores dos módulos e temperaturas de transição vítrea (T_g) obtidos das curvas mostradas das Figuras 79a e 79b. Pela Tabela 32 observa-se que os módulos para o poliesireno (PS) sem reforço (0%) obteve um módulo um pouco maior que os dos nanocompósitos com 1 e 3% de argila, durante o aquecimento. Também são observadas as temperaturas de transições vítreas para o PS com e sem argila.

Tabela 32. Módulo de armazenamento (E') obtido em diferentes temperaturas durante o ensaio e as temperaturas de transições vítreas obtidas dos gráficos de amortecimento $\tan(\delta)$.

Amostra	E' (GPa)						(Tg) (°C)
	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	90°C	
0%	1,60	1,55	1,45	1,31	1,24	1,00	104
1%	1,56	1,49	1,40	1,31	1,19	0,89	104
3%	1,51	1,46	1,39	1,30	1,19	0,74	104

Pela Tabela 32 observa-se que as quantidades de argila de 1 e 3% influenciou com uma leve redução no módulo de armazenamento nas temperaturas indicadas. Conforme Yeom *et al.* (2004) e Xu *et al.* (2003) a adição de uma quantidade de até 3% de argila influenciou pouco no E' em relação ao do polímero puro até uma temperatura de 80°C. Também observa-se pela tabela que a adição de 1 e 3% de argila não influenciou a T_g em relação ao PS sem argila (0%).

Logo, a adição das quantidades de 1 e 3% de argila não influenciou o E' bem como a T_g dos nanocompósitos obtidos em relação ao PS sem argila.

4.4.7 Ensaio de inflamabilidade horizontal

A Figura 80 ilustra as taxas de queima para o PS puro e com argila. O teste foi realizado em triplicata. Observa-se pela figura que a taxa de queima para o PS e reforçado com 1% foram próximos. Para o nanocompósito com 3% de argila observa-se que houve uma redução na taxa de queima.

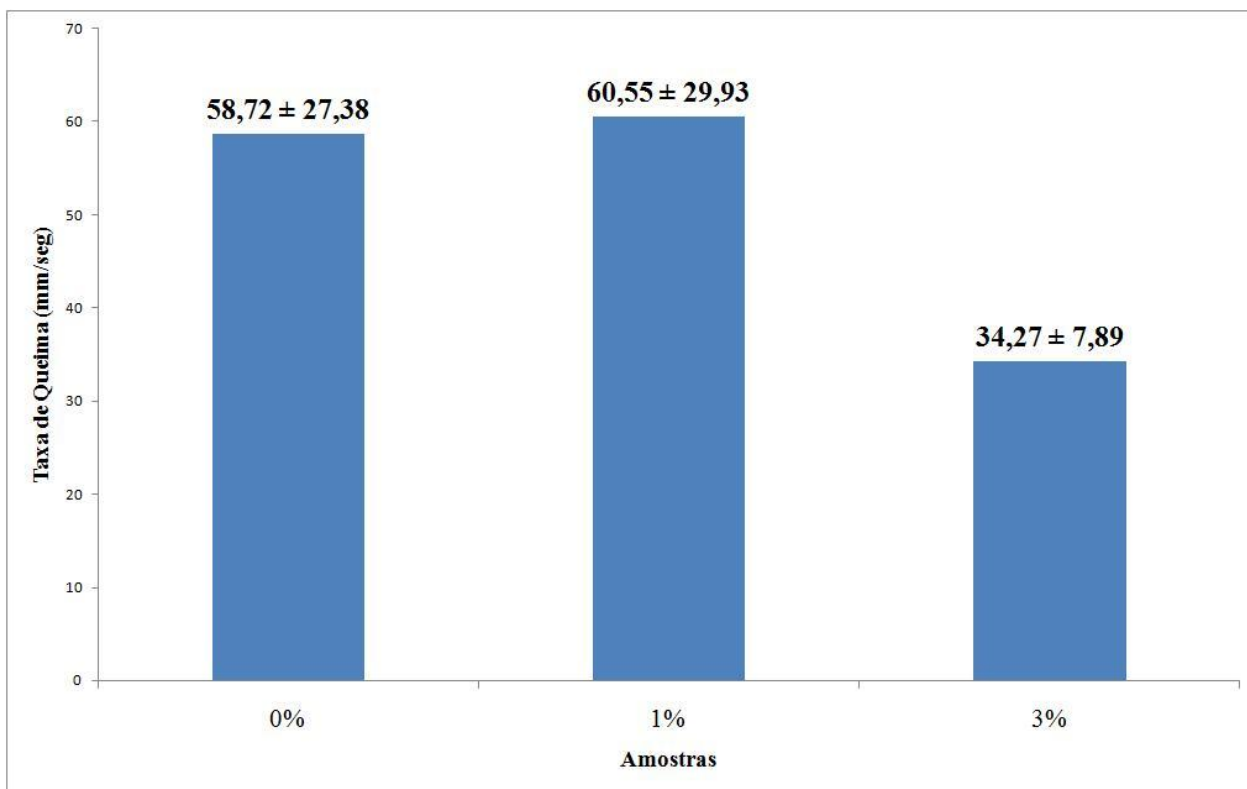


Figura 80. Taxa de queima para o PS sem argila e para os nanocompósitos com 1 e 3% de argila.

As taxa de queima para o nanocompósito com 1% de argila foi próxima a do poliestireno puro, o que sugere que a quantidade de argila não influenciou significativamente. Para Chang *et al.* (2007) a menor taxa de queima para o nanocompósito com 3% de argila foi devido ao efeito sinérgico da argila com o poliestireno. De acordo Preston *et al.* (2004) a argila pode ter atuado com uma barreira para proteger a matriz polimérica. Conforme Unnikrishnan *et al.* (2011) pode ter se formado um resíduo carbonizado rico em sílica o que pode ter protegido o polímero do oxigênio do ambiente e reduzindo a taxa de queima.

A Figura 81 ilustra os corpos de prova após o ensaio de taxa de queima horizontal. Pela figura observa-se que houve um empenamento dos corpos de prova para a esquerda durante a queima para todos os corpos de prova. Também observa-se pela figura que houve um pequeno gotejamento para o nanocompósito com 1% de argila no terceiro ensaio do experimento 2.

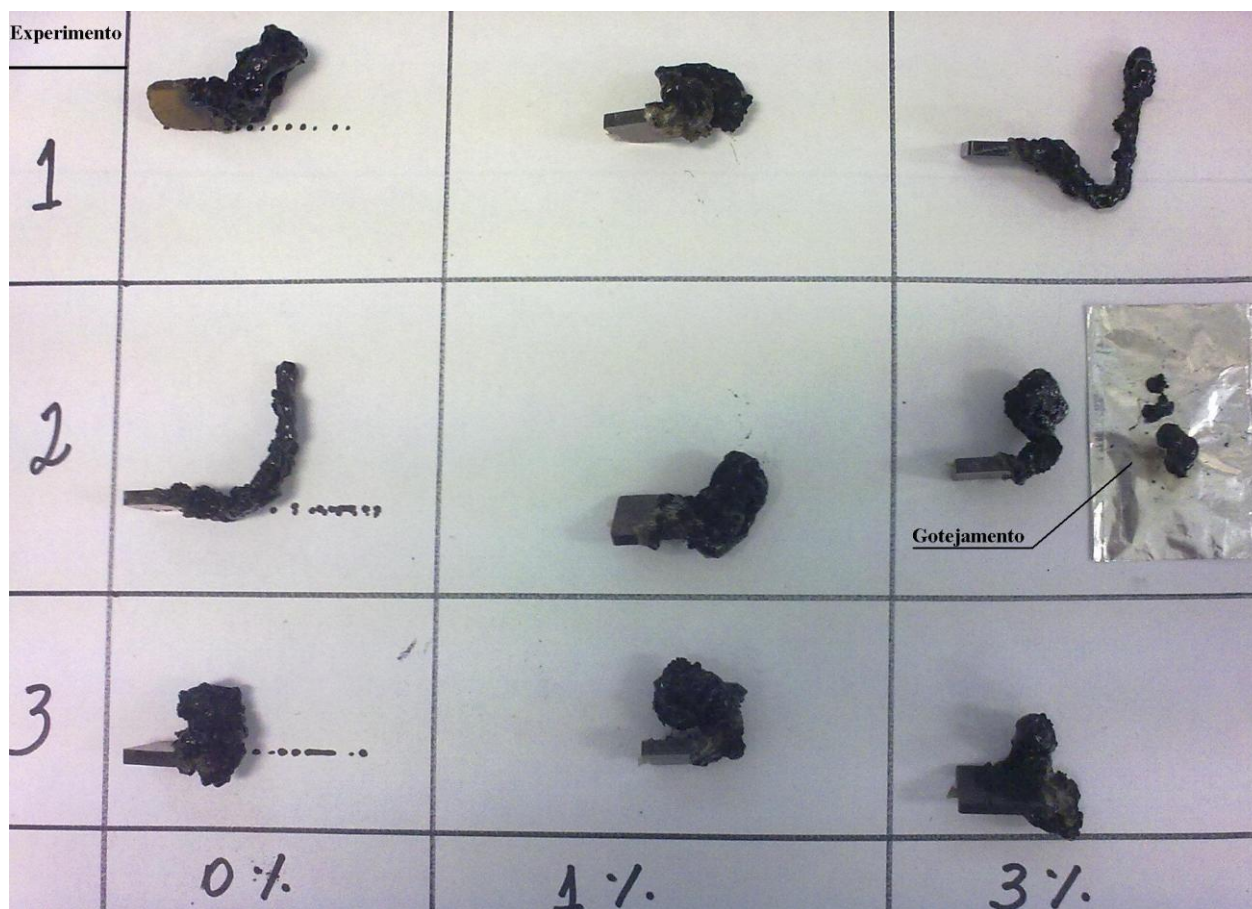


Figura 81. Formas dos corpos de prova obtidas após o ensaio de inflamabilidade.

Logo, pelo ensaio de inflamabilidade horizontal a quantidade de 1% de argila não influenciou na taxa de queima. A quantidade de 3% de argila reduziu a taxa de queima o que seria uma vantagem em relação ao PS sem argila e com 1% de argila.

4.4.6 Conclusão

- A análise em DRX dos nanocompósitos com 1 e 3% de argila (1, 3%Kao-DMSO -PS) não apresentou picos de DRX referentes à presença da argila. Este resultado indica que, provavelmente, os nanocompósitos encontram-se esfoliados ou intercalados e que, provavelmente, ocorreu o crescimento de cadeias poliméricas entre as lamelas da argila, destruindo a sua ordem estrutural.

-A análise em HRTEM confirmou que a argila encontra-se intercalada e esfoliada na matriz polimérica.

- Pelo mecanismo proposto de polimerização conclui-se que a polimerização do monômero que se encontra entre as lamelas da caulinita foi responsável pela esfoliação e/ou intercalação da argila na matriz polimérica. O mecanismo proposto afirma que as partículas de PS encontram-se na superfície da argila após a polimerização do PS. A análise em pelo MEV4 confirmou que as partículas de PS encontram-se na superfície da argila.

- A análise em HRTEM mostrou a existências de argilas esfoliadas e intercaladas. Observou-se que lamelas de argilas menores, com dimensões em torno de 7nm, esfoliaram mais que as com dimensões maiores. A maior quantidade de ligações químicas entre nas lamelas da caulinita de tamanho maiores que as de 7nm podem ter dificultado a esfoliação.

- Pela análise em FT-IR observou-se que a presença de bandas entre $3772\text{-}3510\text{cm}^{-1}$ apresentam vários picos em relação ao espectro do PS puro o que indica que a presença da argila.

- Para o ensaio de TGA durante o aquecimento houve perdas de massa maior para o 1%Kao-DMSO-PS e 3%Kao-DMSO-PS referente ao PS puro. A boa distribuição da argila na matriz, interação da argila como PS e a estabilidade térmica da argila proporcionaram uma maior estabilidade térmica aos nanocompósitos em relação ao PS puro. No ensaio de DSC observou-se que as temperaturas de Tg para PS e nanocompósitos não variaram muito, o que indica que a argila não influenciou, significativamente, na Tg. A imagem em MEV do nanocompósito 3%Kao-DMSO-PS antes e após o DSC mostra apesar da interação das lamelas da argila com o poliestireno a argila não influenciou na Tg.

- A análise em DMA mostrou que os nanocompósitos com 1 e 3% de argila não influenciou, significativamente, o E' como também a Tg em relação ao PS sem reforço.

- O nanocompósito com 3% de argila obteve uma menor taxa de queima em relação ao com 1% e ao PS puro. Uma menor taxa para o nanocompósito com 3% de argila pode ser devido à argila que atuou como uma barreira protegendo o polímero contra o oxigênio do meio ambiente.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES GERAIS

Neste trabalho foi produzido e caracterizado nanocompósitos poliméricos reforçados por caulinita. Para isto foi feita a coleta e caracterização da argila por DRX, HRSEM, FTIR, TGA, DSC, fluorescência de raios X (FRX), tratamento da argila, a produção de nanocompósitos em emulsão utilizando quantidades diferentes da argila. O látex obtido foi caracterizado medindo-se o diâmetro de partícula, número de partícula, potencial zeta, também foi feito MEV. A cinética das reações como também a formação de resíduos foram avaliadas. Os nanocompósitos obtidos foram caracterizados por DRX, HRTEM, DSC, FTIR, TGA, MEV. Assim, em seguida serão apresentadas as principais conclusões deste trabalho como também algumas sugestões para trabalhos futuros.

5.1 CONCLUSÕES

- A caracterização da argila (o caulim) utilizada como nanopartícula neste trabalho apresentou propriedades como alta razão de aspecto, alta estabilidade térmica, estrutura lamelar, capacidade de intercalação e alta cristalinidade, o torna esta argila uma alternativa para ser utilizada como reforço em nanocompósitos poliméricos.
- A intercalação da argila com dimetilsulfóxido tornou-a organofílica e capaz de intercalar monômero como o estireno, possibilitando a utilização desta argila como reforço em nanocompósitos polimérico. A intercalação da argila com acetato de potássio tornou a argila organofóbica, impossibilitando-a para usos em nanocompósitos poliméricos.
- A adição de argila em 1 e 3% não teve influência significativa no diâmetro das partículas dos látexes em relação ao látex do poliestireno sem reforço.
- A adição de argila em quantidades 1% reduziu o potencial zeta do látex em relação ao do poliestireno puro, reduzindo a estabilidade do látex em relação ao do poliestireno puro. A adição de 3% de argila aumentou o potencial zeta do látex em relação à adição de 1% de argila e do poliestireno puro, resultando em um látex mais estável.

- A conversão alcançada na produção do nanocompósito com 1% Kao-DMSO foi 95,45%, para 3% Kao-DMSO foi 90,23% e com 5% Kao-DMSO de 84,68%.
- O Np para o PS foi maior que para os látex com 1 e 3% de argila até 60% de conversão. A partir de 60% de conversão houve um maior Np para o látex com 3% de argila. A quantidade de 3% de argila pode ter influenciado neste aumento.
- A adição de argila tratada com DMSO em quantidades de 1 e 3% ao monômero não resíduos após a polimerização. A adição de 5% de argila tratada com DMSO ao monômero formou coágulo. A análise de DRX do coágulo formado com 5% de argila sugere que apesar de formar coágulo produziu nanocompósito. Desta forma, o nanocompósito que utiliza uma quantidade de 1% de argila é melhor.
- A adição de argila tratada com DMSO e acetato de potássio em quantidades de 1, 3 e 5% ao monômero formaram resíduos após as reações. A análise de DRX dos resíduos formados com a adição de 1 e 3% mostraram picos característicos da caulinita. Consequentemente o resíduo formado na reação com 5% de argila, provavelmente, é de argila. Logo, o resíduo formado com a adição de argila em quantidades de 1, 3 e 5%, provavelmente, é a argila que saiu do sistema por se tornar organofóbica quando tratada com acetato de potássio.
- A análise em DRX dos nanocompósitos mostraram que adição de 1 e 3% de argila intercalada com DMSO foram as quantidades ideais para a obtenção de nanocompósitos. As imagens obtidas por HRTEM do nanocompósito com 3% de argila mostraram que a argila encontra-se intercalada e esfoliada na matriz polimérica.
- As análises térmicas por TGA dos nanocompósitos reforçados com 1 e 3% de argila melhoraram a estabilidade térmica em relação ao poliestireno sem reforço. A análise em DSC mostrou que não houve influência na temperatura de transição vítrea.
- A análise em DMA mostrou que os nanocompósitos com 1 e 3% de argila não influenciou, significativamente, o E' como também a Tg em relação ao PS sem reforço.

- O nanocompósito com 3% de argila obteve menor taxa de queima em relação ao reforçado com 1% e ao poliestireno puro.

Logo, pelo trabalho conclui-se que:

- Pelas caracterizações da argila foi possível observar que ela pode ser utilizada em nanocompósitos poliméricos e que poderá melhorar algumas propriedades como térmicas, de barreira e mecânicas.
- Os tratamentos da argila com DMSO e AcK foi possível intercalar a argila por essas moléculas.
- A adição de 3% de argila tornou o látex mais estável em relação ao látex com 1% de argila e ao PS sem argila.
- A análise por DRX e HRTEM da argila mostrou que a mesma encontra-se na forma intercalada e esfoliada na matriz polimérica após a polimerização.
- A análise por TGA e DSC mostrou que os nanocompósitos produzidos apresentaram melhores propriedades térmicas em relação ao poliestireno puro.

5.2 TRABALHOS FUTUROS

- Realizar polimerizações com caulinita em várias condições de pHe observar a sua influência sobre a estabilidade do látex;
- Realizar polimerizações com caulinita em várias condições de pH e fazer com essas mesmas condições com outras argilas naturais e sintéticas como, MMT, HDL's e comparar os mesmos estudos utilizando a caulinita;
- Realizar um estudo comparativo do comportamento do potencial zeta em vários tipos de argilas naturais e sintéticas;
- Comparar as propriedades de nano compósito produzido com caulinita em emulsão em massa e solução utilizando a mesma matriz.

- Estudar a influência do diâmetro da argila na quantidade de esfoliação na polimerização *in situ*;
- Estudar a influência da argila na cristalinidade do nanocompósito produzido *in situ*. Neste caso utilizando as caracterizações por HRTEM, DRX;
- Estudo da influência da porcentagem de argila e de surfactante na formação de coágulos e estabilidade do látex.
- Estudar a Influência do tamanho da caulinita no índice de reação (%IR).
- Intercalar a caulinita com fármacos com a finalidade de ser utilizada como *drug delivery*.
- Utilizar esta argila na obtenção de nanocompósitos obtidos por intercalação por fusão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, J. M.; WALTL, G.. Thermal decomposition of a kaolinite: dimethylsulfoxide intercalate. **Clays and Clay Minerals**, v, 28, n. 2, p. 130-134, 1980.

ALEXANDRE, Michael; DUBOIS, Philippe. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v. 28, p. 1-6, 2000.

ALI, Syed Imran; HEUTS, Johan P. A.; Hawzett, Brian S.; HERK, Alex M. van. Polymer Encapsulated Gibbsite Nanoparticles: Efficient Preparation of Anisotropic Composite Latex Particles by RAFT-Based Starved Feed Emulsion Polymerization. **Langmuir**, v. 25, n. 18, p. 10523–10533, 2009.

ALMEIDA, Michelly Patrícia de. **Síntese e caracterização de nanopartículas de maguemita recobertas com sílicas funcionalizadas com grupos amina**. (2008). 82p. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia-GO, 2008.

AMMALA, Anne; HILL, Anita J.; LAWRENCE, Kelly A.; TRAN, Thuy. Poly(m-xylene adipamide)-kaolinite and poly(m-xylene adipamide)-montmorillonite nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 104, p. 1377-1381, 2007.

AMALVYA, J. I.; ASUA, J. M.; LEITE, C. A. P.; GALEMBECK, F. Elemental mapping by ESI-TEM, during styrene emulsion polymerization. **Polymer**, v. 42, p. 2479-2489, 2001.

AMALVY, J. I.; Percy, M. J.; ARMES, S. P.; LEITE, C. A. P.; GALEMBECK, F.. Characterization of the nanomorphology of polymer-silica colloidal nanocomposites using electron spectroscopy imaging. **Langmuir**, v.21, p. 1175-1179, 2005.

ANNABI-BERGAYA, Farza. Layered clay minerals. Basic research and innovative composite applications. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 107, p.141-148, 2008.

ARAÚJO, S.S.; ARAÚJO, P.E.R.; RAPOSO, C.M.; CARVALHO, L. H., SILVA, S. M. L.. Influência da purificação e organofilização da argila nas propriedades de nanocompósitos PP/bentonita. In: 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006, Foz do Iguaçu. **Anais**, p. 3616-3527.

ARAÚJO, Sidnei R.. **Ultramicrotomo RMC boeckeler. Manual de operação**. Laboratório de Microscopia Eletrônica-LME do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS. Campinas - SP: Associação Brasileira de Tecnologia de Luz Síncrotron - ABTLuS, 2008.

ARAUJO, Odair; GIUDICI, Reinaldo; SALDIVAR, Enrique; RAY, W. Harmon. Modeling and experimental studies of emulsion copolymerization systems. I. Experimental results. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 79, p. 2360–2379 2001.

ARORA, Amit; PADUA, G. W.. Review: Nanocomposites in Food Packaging. **Journal of Food Science**, v. 75, n. 1, p. R43-R49, 2010.

APARECIDA, Kátia da S. Aquino, SILVA, Flávio Ferreira da, ARAÚJO, Elmo S.. Investigation of poly(vinyl chloride)/polystyrene mixture miscibility: comparison of viscometry criteria with fourier transform infrared spectroscopy and refractive index measurements. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 119, p. 2770-2777, 2011.

APARICIO, P.; PÉREZ-BERNAL J. L.; GALÁN, E.; BELLO, M. A.. Kaolin fractal dimension. Comparison with other properties. **Clay Minerals**, v. 39, p. 75-84, 2004.

APARICIO, Patric; GALAN, Emilio. Mineralogical interference on kaolinite crystallinity index measurements. **Clays and Clay Minerals**, v. 47, n. 1, p. 12-27, 1999.

ARMENTANO, I.; DOTTORI, M.; FORTUNATI, E.; MATTIOLI, S.; KENNY J. M. Biodegradable polymer matrix nanocomposites for tissue engineering: a review. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p. 2126-2146, 2009.

AZEVEDO, W. M.; SCHWARTZ, M. O. E.; NASCIMENTO, G. C.; SILVA Jr., E. F.. Synthesis and characterization of polyaniline/clay nanocomposite. **Physica Status Solid**, v. 2, n. S2, p. 249-255, 2004.

AZEVEDO, Ricardo Bentes de. Microscopia eletrônica. In: DURAN, Nelson; MATTOSO, Luiz Henrique Capparelli; MORAIS, Paulo Cezar. **Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. Artliber Editora: São Paulo-SP, 2006.

BALAN, Etienne; FRITSCH, Emmanuel; ALLARD, Thierry; CALAS, Georges. Inheritance vs. Neoformation of kaolinite during lateritic soil Formation: a case study in the middle Amazon Basin. **Clays and Clay Minerals**, v. 55, n. 3, p. 253-259, 2007.

BEECHER, James. Development of the metrology and imaging of cellulose nanocrystals. **Measurement Science and Technology**, v. 22, p. 1-11, 2011.

BENSON, Sonya D.; MOORE, Robert B.. Isothermal crystallization of lightly sulfonated syndiotactic polystyrene/montmorillonite clay nanocompósitos. **Polymer**, v. 51, p. 5462-5472, 2010.

BERRY, Vinod K.. Transmission electron microscopy and related techniques in the structure and morphological characterization of polymer nanocompósitos. In: GUPTA, Rakesh K.; KENNEL, Elliot; KIM, Kwang-Jea. **Polymer Nanocomposites Handbook**, 2010.

BERTOLINO, Luiz Carlos *et al.*. Caracterização Mineralógica e Tecnológica do Caulim de Silvânia, Estado de Goiás. **Anuário do Instituto de Geociências - UFRJ**, v. 32, n. 2, p. 26-32, 2009.

Bcc Research. NANOTECHNOLOGY: Nanocomposites, Nanoparticles, Nanoclays, and Nanotubes. 2010. Disponível em <<http://www.bccresearch.com/report/nano-composites-particles-clays-tubes-nan021d.html>>. Acesso em: 19 de jul. de 2011.

BONNEFOND, A.; PAULIS, M., LEIZA, J.R.. Kinetics of the emulsion copolymerization of MMA/BA in the presence of sodium montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 51, p.110-116, 2011.

BOTAN, R., NOGUEIRA T. R., WYPYCH F., LONA L. M. F.. Synthesis and characterization of exfoliated polystyrene-layered double hydroxide nanocomposites via *in situ* polymerization. **Polímeros - Ciência e Tecnologia**, v. 21, p. 34, 2011.

BOTAN, Rodrigo. **Síntese e Caracterização de Nanocompósitos de Poliestireno - Hidróxido Duplo Lamelar Via Polimerização *In situ***. 2010. 113p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2010.

BOURGEAT, Elodie. **Nanoparticles: synthesis, functionalization and elaboration of new materials. Organic-based nanostructured materials**. Florianópolis, Santa Catarina: Arcus Thematic School, 2011.156 slides.

BORSCHIVER, Suzana; GUIMARÃES, Maria José O. C.; SANTOS, Taís N. dos; SILVA, Flávio C. da; BRUM, Paulo Roberto C. Patenteamento em nanotecnologia: estudo do setor de materiais poliméricos nanoestruturados. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 4, p. 245-248, 2005.

BRANDT, Kerstin B.; ELBOKL, Tamer A.; DETELLIER, Christian. Intercalation and interlamellar grafting of polyols in layered aluminosilicates. D-Sorbitol and adonitol derivatives of kaolinite. **Journal Materials Chemichal**, v. 13, p. 2566-2572, 2003.

BRYDSON, J. A.. **Plastics materials**. 7 ed., Butterwarth-Heinemann: Oxford, UK, 2000.

CABEDO, L.; PLACKETT, D.; GIMENEZ, E.; LAGARON, J. M.. Studying the degradation of polyhydroxybutyrate-covalerate during processing with clay-based nanofillers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, p. 3669-3676, 2009.

CABEDO, Lluís; GIMÉNEZ, Enrique; LAGARON, José M., GAVARA, Rafael; SAURA, Juan J..Development of EVOH-kaolinite nanocomposites. **Polymer**, v. 45, p. 5233-5238, 2004.

CAMARGO, Pedro Henrique Cury; SATYANARAYANA, Kestur Gundappa; WYPYCH Fernando. Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities. **Materials Research**, v. 12, n. 1, p. 1-39, 2009.

CANEVAROLO Jr., Sebastião V.. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2007, p. 167.

CARASTAN, Danilo Justino. **Obtenção e caracterização reológica de nancompósitos de polímeros estirênicos**. 2007. 117p. Tese (Doutorado em Engenharia). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Área de Concentração em Engenharia de Materiais, 2007.

CARDOSO, Atílio de Oliveira.**Heterocoagulação entre crisotilae látex de poliestireno**. 2007. 92p. Tese (Doutorado em Ciências), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas,Campinas – SP, 2007.

CARISSIMI, Elvis. **Desenvolvimento de reator gerador de flocos (RGF): Aspectos teóricos e aplicações no tratamento e reuso de águas e efluentes**. (2007). 180p. Tese (Doutorado em Engenharia), Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais (PPGEM), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Rio Grande do Sul, 2007.

CARRADO, Kathleen A.; XU, Langqiu. *In situ* Synthesis of Polymer-Clay Nanocomposites from Silicate Gels. **Journal Mateialr Chemistry**.v. 10, n. 5, p. 1440-1445, 1998.

CASTELLANO, Maila; TURTURRO, Antonio; RIANI, Paola; MONTANARI, Tania; FINOCCHIO, Elisabetta; RAMIS, Gianguido; BUSCA, Guido. Bulk and surface properties of commercial kaolins. **Applied Clay Science**, v. 48, p. 446-454, 2010.

CASTELEIN, O.; SOULESTIN, B.; BONNET, J.P.; BLANCHART, P. The influence of heating rate on the thermal behavior and mullite formation from a kaolin raw material. **Ceramics International**, v. 27, p. 517-522, 2001.

CAZZOTI, J. C.; MORAES, R. M. de; MOREIRA, J. C.; SANTOS, A. M.. Síntese de látices híbridos de Poli(Acetato de Vinila)/Montmorilonita (PVAC/MMt) via polimerização em emulsão. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ, XVIII, 2010, Foz do Iguaçu. **Anais**. Foz do Iguaçu: UNICAMP, 2010. 626-635.

CAZZOTI, J. C.; MOREIRA, J. C.; SANTOS, A. M.. Synthesis and characterization of Poly(vinyl acetate)/montmorillonite clay hybrid materials prepared via emulsion polymerization. In: FBPOL2011-French Brazilian Meeting on Polymer, 2011, Florianópolis. **Abstracts**, Santa Catarina: UFSC, 2011, p. 9A.

CHANG, Zhi-Hong; GUO, Fen; CHEN, Jian-Feng; YU, Jiang-Hua; WANG, Guo-Quan. Synergistic flame retardant effects of nano-kaolin and nano-HAO on LDPE/EPDM composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, p. 1204-1212, 2007.

CHANDA, Manas; ROY, Salil K. **Plastics Technology Handbook**, ed. 4, Taylor & Francis Group: New York, 2007.

CHEN, Yan; SAJJADI, Shahriar. Particle formation and growth in ab initio emulsifier-free emulsion polymerization under monomer-starved conditions. **Polymer**, v. 50, p. 357-365, 2009.

CHEN, Pei-Yuan; LIN, Meh-Ling; ZHENG, Zhi. On the origin of the name kaolin and the kaolin deposits of the Kauling and Dazhou areas, Kiangsi, China. **Applied Clay Science**, v. 12, p. 1-25, 1997.

CHENG, Hongfei; LIU, QinFu; ZHANG, Jinshan; YANG, Jing; FROST, Ray L.. Delamination of kaolinite-potassium acetate intercalates by ball-milling. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 348, p. 355-359, 2010a.

CHENG, Hongfei; LIU, Qinfu; YANG, Jing; ZHANG, Qian; FROST, Ray L. Thermal behavior and decomposition of kaolinite-potassium acetate intercalation composite. **Thermochimica Acta**, v. 503–504, p. 16-20, 2010b.

CHENG, Hongfei; LIU, Qinfu; YANG, Jing; FROST, Ray L. Thermogravimetric analysis of selected coal-bearing strata kaolinite. **Thermochimica Acta**, v. 507-508, p. 84-90, 2010c.

CHENG, Xinjian; ZHAO, Qiang; YANG, Yingkui; TJONG, Sie Chin; LI, Robert K. Y. A facile method for the synthesis of ZnS/polystyrene composite particles and ZnS hollow micro-spheres. **Journal Materials Science**, v. 45, p. 777-782, 2010.

CHENG, Hsiu Yu; JIANG, George J.; HUNG, Jui-Yi. Enhanced mechanical and thermal properties of PS/mica and PMMA/mica nanocomposites by emulsion polymerization. DOI 10.1002/pc.20315, **Polymer Composites**, 2009.

CHERN, Chorng-Shyan. **Principles and applications of emulsion polymerization**. John Wiley & Sons: New Jersey, 2008.

CHERN, C.; LIN, J.; LIN, Y.; LAI, S. Kinetics of styrene emulsion polymerization in the presence of montmorillonite. **European Polymer Journal**, v. 42, 1033-1042, 2006.

CHERN, C. S.. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. **Progress Polymer Science**, v. 31, p. 443-486, 2006.

CHIU, Chih-Wei, LIN, Jiang-Jen. Self-assembly behavior of polymer-assisted clays. **Progress in Polymer Science**, doi:10.1016/j.progpolymsci.2011.07.007, 2011.

CHOO, Chang Oh; KIM, Soo Jin. Dickite and other kaolin polymorphs from an al-rich clay deposit formed in volcanic tuff, southeastern Korea. **Clays and Clay Minerals**, v. 52, n. 6, p. 749-759, 2004.

CHOUDALAKIS, G.; GOTSIS, A.D.. Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review. **European Polymer Journal**, v. 45, p. 967–984, 2009.

CHUDEJ, J.; CAPEK, I.. Winsor I-like (micro)emulsion polymerization of styrene initiated by oil-soluble initiator. *Polymer*, v. 43, p. 1681 - 1690, 2002.

CHU, Hou-Hsein; YEO, Yee-Shern; CHUANG, Kaun Shang. Entry in emulsion polymerization using a mixture of sodium polystyrenesulfonate and sodium dodecyl sulfate as the surfactant. **Polymer**, v. 48, p. 2298-2305, 2007.

COELHO, Antonio C. Vieira; SANTOS, Pêrsio de Souza, SANTOS, Helena de Souza. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 146-152, 2007a.

COELHO, Antonio Carlos Vieira; SANTOS, Pêrsio de Souza; SANTOS, Helena de Souza. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas: Uma revisão. **Química Nova**, v. 30, v. 5, p. 1282-1294, 2007b.

COELHO, Caio Parra Dantas. **Obtenção e caracterização de nanocompósitos de poliestireno e argilas esmectitas**. 2008. 107p. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Área de Concentração: Engenharia de Materiais, Escola Politécnica da USP, 2008.

COEN, Emma M; GILBERT, Robert G; MORRISON, Bradley R; LEUBE, Hartman; PEACH, Sarah. Modelling particle size distributions and secondary particle formation in emulsion polymerization. **Polymer**, v. 39, n. 26, p. 7099-7112, 1998.

COLARD, Catheline A. L.; TEIXEIRA, Roberto F. A.; BON, Stefan A. F.. Unraveling Mechanistic Events in Solids-Stabilized Emulsion Polymerization by Monitoring the Concentration of Nanoparticles in the Water Phase. **Langmuir**, v. 26, n. 1, p. 7915–7921, 2010.

CONTANT, Sheila. **Modelagem de Reatores de Polimerização: Determinística e por Redes Neurais**. 2007. 291p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Desenvolvimento de Processos Químicos, Campinas, São Paulo, 2007.

CORREA, Carlos Alberto. Microscopia eletrônica de transmissão. In: CANEVAROLO Jr., Sebastião V.. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2007, p. 188.

COSTA, M. L. da; MORAES, E. L.. Mineralogy, geochemistry and genesis of kaolins from the Amazon region. **Mineralium Deposita**, v. 33, p. 283-297, 1998.

COUCEIRO, Paulo Rogério da Costa; SANTANA, Genilson Pereira. Caulinita em solo da Amazônia: Caracterização e permutabilidade. **Acta Amazonica**, v. 26, n. 2, p. 267-275, 1999.

CUNHA, Fabíola Oliveira da; TOREM, Mauricio Leonardo; D'ABREU; José Carlos. A influência do pH na reologia de polpas de caulim. **Revista Escola de Minas**, v. 60, n. 3, p. 505-511, 2007.

DE PAOLI, Marco-Aurelio. Estabilização e degradação de polímeros. 2005. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, São Paulo.

DIACONU, Gabriela, PAULIS, Maria, LEIZA, Jose R.. Towards the synthesis of high solids content waterborne poly(methylmethacrylate-co-butyl acrylate)/montmorillonite nanocomposites. **Polymer**, v. 49, p. 2444–2454, 2008.

DING, Rongfang; HU, Yuan; GUI, Zhou; ZONG, Ruowen; CHEN, Zuyao; FAN, Weicheng. Preparation and characterization of polystyrene/graphite oxide nanocomposite by emulsion polymerization. **Polymer Degradation and Stability**, v. 81, p. 473-476, 2003.

DING, Peng; QU, Baojun. Synthesis and characterization of exfoliated polystyrene/ZnAl layered double hydroxide nanocomposite via emulsion polymerization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.291, 13-18, 2005.

DOLDER, Mary Anne Heidi. **Instrução para desbaste outrimming de amostras utilizadas em ultramicrotomia**. Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Instituto de Biologia (IB) da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 199?.

DU, Mingliang; GUO, Baochun ; LEI, Yanda ; LIU, Mingxian; JIA, Demin. Carboxylated Butadiene-Styrene rubber/halloysite nanotube nanocomposites: interfacial interaction and performance. **Polymer**, v. 49, p. 4871-4876, 2008.

DU, Jianhua; MORRIS, Gayle; PUSHKAROVA, Rada A.; SMART, Roger St. C.. Effect of Surface Structure of Kaolinite on Aggregation, Settling Rate, and Bed Density. *Langmuir*, v. 26, n. 16, p. 13227-13235, 2010.

DUBÉ, Marc Arnold. **A systematic approach to the study of multicomponent polymerization kinetics**. 1994, ?p. Tese (Doctor of Philosophy in Chemical Engineering). University of Waterloo. Waterloo, Ontário, Canadá, 1994.

DUER, Melinda J.; ROCHA, JoHo; KLINOWSKI, Jacek. Solid-state NMR studies of the molecular motion in the kaolinite: DMSO intercalate. **Journal of the American Chemical Society**. v. 114, n. 17, 1992.

ELBOKL, Tamer A.; DETELLIER, Christian. Aluminosilicate nanohybrid materials. Intercalation of polystyrene in kaolinite. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 67, p. 950–955, 2006.

ELBOKL, Tamer A.; DETELLIER, Christian. Kaolinite–poly(methacrylamide) intercalated nanocomposite via *in situ* polymerization. **Canadian Journal of Chemistry**, v.87, p. 272-279, 2009.

ELBOKL, Tamer A.; DETELLIER, Christian. Intercalation of cyclic imides in kaolinite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 323, p. 338-348, 2008.

ELECTRON MICROSCOPY SCIENCE EMS. **Specimen Preparation and Embedding Supplies**. Disponível em:

<<http://www.emsdiasum.com/microscopy/products/preparation/ultramicrotomy.aspx>> Acesso em: 06 de dez., 2010.

ELECTRON MICROSCOPY SCIENCE. **C-flat Holey Carbon Grids for Cryo-TEM**. Pennsylvania - USA, 2006.

EHRENSTEIN, Gottfried W.. **Polymeric Materials: Structure, properties, applications**. Hanser Gardner: USA, [s.v.], [s.p.], 2001.

ERBAY, Erol; BILGIC, Tulin. Polystyrene (by suspension polymerization). **Petkim Petrochemicals Holding Incorporated Research and Development Centre**, [s. v.], [s. p.], 1992.

ERMOLINA, Irina; MORGAN, Hywel. The electrokinetic properties of latex particles: comparison of electrophoresis and dielectrophoresis. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 285, 419-428, 2005.

ESSAWY, H. A.. Poly(methyl methacrylate)-kaolinite nanocomposites prepared by interfacial polymerization with redox initiator system. **Colloid Polymer Science**, v. 286, p. 795-803, 2008.

ESSAWY, H. A.; YOUSSEF, A. M.; EL-HAKIM, A. A. Abd; RABIE, A. M.. Exfoliation of kaolinite nanolayers in poly(methylmethacrylate) using redox initiator system involving intercalating component. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 48, p. 177-184, 2009.

EPOFIX™, Cold-Setting Embedding Resin. **Technical data sheet**: is a cold-setting resin based on two fluid epoxy components and low viscosity. Hatfield, PA (USA), 200?.

FARIA, Emerson H. de; LIMA, Omar J.; CIUFFI, Katia J.; NASSAR, Eduardo J.; VICENTE, Miguel A.; TRUJILLANO, Raquel; CALEFI, Paulo S.. Hybrid materials prepared by interlayer functionalization of kaolinite with pyridine-carboxylic acids. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 335, p. 210-215, 2009.

ELBOKL, Tamer A.; DETELLIER, Christian. Intercalation of cyclic imides in kaolinite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 335, p. 210–215, 2009.

FARRA, S. O. DAL; MACHADO, R. A. F. Estudo do efeito do pH na polimerização da acrilamida em solução aquosa usando sistema redox. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ, XVIII, 2010, Foz do Iguaçu. **Anais**. Foz do Iguaçu: UNICAMP, 2010. 2324-29.

FEREZ, David. **Fisiologia Respiratória**. Escola Paulista de Medicina (UNIFESP). Disponível em: <http://www.unifesp.br/dcir/anestesia/fisio_resp.pdf>. Acesso em 09 de jun. 2011.

FIALIPS, C. I., PETIT, S., DECARREAU, A. Hydrothermal formation of kaolinite from various metakaolins. **Clay Minerals**, v. 35, p. 559-572, 2000.

FIGUEIREDO, Eduardo S. **Nanocompósitos Poliméricos**. ORBYS Altaperformance em Materiais, 2007.

FINEGAN I. C.; TIBBETTS, G. G.; GLASGOW D. G. Surface treatments for improving the mechanical properties of carbon nanofiber/thermoplastic composites. **Journal Materials Science**, v. 38, n.16, p. 3485-90, 2003.

FIEDLER,Bodo; GOJNY,Florian H.; WICHMANN,Malte H.G.; NOLTE,Mathias C.M.; SCHULTE,Karl. Fundamental aspects of nano-reinforced composites. **Composites Science and Technology**, v. 66, p. 3115-3125, 2006.

FRASÉS, Susana. **Nanoparticle characterization using light scattering technologies**. New York: Albert Einstein College of Medicine, 2008. 48 slides, branco, 22 x 30 cm.

FRANCO, F.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; PÉREZ-RODRÍGUEZ, J. L.. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 274, p. 107–117, 2004.

FRANCO, F.; CRUZ, M. D. Ruiz.Bhigh-temperature x-ray diffraction, differential thermal analysis and thermogravimetry of the kaolinitedimethylsulfoxide intercalation complex. **Clays and Clay Minerals**, v. 50, n. 1, p. 47–55, 2002.

FRANCO, F.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; PÉREZ-RODRÍGUEZ, J. L.. The effect of ultrasound on the particle size and structural disorder of a well-ordered kaolinite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 274, p. 107-117, 2004.

FRANCHETTI, Sandra Mara Martins. **Ligações Químicas**. São Paulo, São Paulo 2006. Disponível em:
<www.rc.unesp.br/ib/bioquimica/aula5ligacoes.pdf>. Acesso em: 20 de fev. 2011.

FROST, Ray L.; JÁNOS, Kristóf; Mako, Éva; HORVÁTH, Erzsébet. DRIFT spectroscopic study of potassium acetate intercalated mechanochemically activated kaolinite. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 59, p.1183-1194, 2003.

FROST R. L.; KRISTÓF, J.; MAKÓ, E.; HORVÁTH, E. .A DRIFT spectroscopic study of potassium acetate intercalated mechanochemically activated kaolinite. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 59, p. 1183-1194, 2003.

FROST, Ray L.; KRISTOF, Janos; KLOPROGGE, J. Theo; RINTOUL, Llew. Raman spectroscopy of urea and urea-intercalated kaolinites at 77 K. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 56, p. 1681–1691, 2000.

FROST, R.L; KRISTOF, J.; HORVATH, E.; KLOPROGGE, J. T..Vibrational spectroscopy of formamide-intercalated kaolinites. **Spectrochimica Acta Part A**. v. 56, p. 1191–1204, 2000.

FROST, Ray L.; MAKO, Eva; KRISTOF, Janos; HORVATH, Erzsebet; KLOPROGGE, J. Theo. Mechanochemical treatment of kaolinite. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 239, p.458–466, 2001.

FROST, Ray L.; KRISTOF, Janos; HORVATH, Elisabeth; KLOPROGGE, J. Theo. Modification of kaolinite surfaces through intercalation with potassium acetate, II. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 214, p. 109–117, 1999.

FROST, Ray L.; KRISTOF, Janos; PAROZ, Gina N.; KLOPROGGE, J. T.. Role of Water in the Intercalation of Kaolinite with Hydrazine. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 208, p. 216–225, 1998.

FU, Sun; YUEJIN, Pan; ING, Wang; ZI, Wang; CHUNPU, Hu; QINGZHI, Dong. Synthesis of conducting polyaniline-montmorillonite nanocomposites via inverse emulsion polymerization in supercritical carbon dioxide. **Polymer Composites**, [S.v.], [S.p.], 2010.

GAO, J.; PENLIDIS, A.. Mathematical modeling and computer simulator/database for emulsion polymerization. **Progress Polymer Science**, v. 27, p. 403-535, 2002.

GARAY, Ana Lazuen; PICHON, Anne; JAMES, Stuart L.. Solvent-free synthesis of metal complexes. **Chemical Society Reviews**, v. 36, p. 846–855, 2007.

GAUTHIER, Catherine. **Nanostructure polyners: characterization of the microstructure by microscopy**. Florianópolis, Santa Catarina: Arcus Thematic School, 2011. 28 slides

GALHARDO, Eduardo. **Polimerização de estireno via radical livre mediada por nitróxidos usando iniciador trifuncional**. 2009. 131p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2009.

GARDOLINSKI, José Eduardo Ferreira da Costa. **Interlayer grafting and delamination of kaolinite**. 2005. 249p, Tese (Doutor em Rerum Naturalium), Faculdade de Matemática e Ciências Naturais, Christian-Albrechts-University, Kiel – Alemanha, 2005.

GARDOLINSKI, J. E. F. C.; LAGALY, G.. Grafted organic derivatives of kaolinite: II. Intercalation of primary n-alkylamines and delamination. **Clay Minerals**, v. 40, p. 547-556, 2005.

GARDOLINSKI, José Eduardo; FILHO, Harley Paiva Martins; WYPYCH, Fernando. Comportamento térmico da caulinita hidratada. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 30-35, 2003.

GARDOLINSKI, José E.; WYPYCH, Fernando; CANTÃO, Maurício P.. Esfoliação e hidratação da caulinita após intercalação com uréia. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 761-767, 2001.

GARDOLINSKI, J. E.; CARRERA, L. C. M.; CANTÃO, M. P.; WYPYCH, F. Layered polymer-kaolinite nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 35, p. 3113-3119, 2000.

GARDOLINSKI, José Eduardo; RAMOS, Luiz Pereira; SOUZA, Gabriel Pinto de; WYPYCH, Fernando. Intercalation of benzamide into kaolinite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 221, p. 284-290, 2000.

GARDOLINSKI, José Eduardo; PERALTA-ZAMORA, Patricio; WYPYCH, Fernando. Preparation and characterization of a kaolinite-1-methyl-2-pyrrolidone intercalation compound. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 211, p. 137-141, 1999.

GE, Daibin; GOGOTSI, Yury. Transmission electron microscopy. In: DOMNICH, Adislav; GOGOTSI, Yury. **High Pressure Surface Science and Engineering**, 2003.

GILMAN, Jeffrey W.. Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 15, p. 31–49, 1999.

GNAEGI, H.; BOS, E.; PIERSON, J.; PETRES, P. J.. Cryo-ultramicrotomy of vitreous for electron tomography. (2010), In: International Microscopy Congress, 17th, 2010, Rio de Janeiro, Brasil. **Proceedings**, p. 186-187.

GNAEGI, H.; VASTENHOUT, B.. Ultramicrotomy for materials science. (2010), In: International Microscopy Congress, 17th, 2010, Rio de Janeiro, Brasil. **Proceedings**, p. 332-333.

GIANNELIS, Emmanuel P.. Polymer-layered silicate nanocomposites: synthesis, properties and applications. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 12, p. 675–680, 1998.

GIANNELIS, Emmanuel P.. Polymer Layered Silicate Nanocomposites. **Advanced Materials**, v. 8, n.1, p. 29-35, 1996.

GONÇALVES, Maria do Carmo. Microscopia eletrônica de varredura. In: CANEVAROLO Jr., Sebastião V.. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2007, p. 167.

GREENWOOD, R.; LAPČÍKOVÁ, B.; SURÝNEK, M.; WATERS, K.; LAPČÍK, L.. The zeta potential of kaolin suspensions measured by electrophoresis and electroacoustics. **Chemical Papers - Chemické Zvesti**, v. 61, n.2, 83-92, 2007.

GUERRA D. L.; LEIDENS V. L.; VIANA R. R.; AIROLDI. C.. Amazon kaolinite functionalized with diethylenetriamine moieties for U(VI) removal: Thermodynamic of cation-basic interactions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, p. 683–692, 2010.

GUGLIOTTA, L. M.; A Salazar; J.R Vega; G.R Meira GUGLIOTTA, L. M. *et al.*. Emulsion polymerization of styrene. Use of n-nonyl mercaptan for molecular weight control. **Polymer**, v. 42, p. 2719-2726, 2001.

GUIMARÃES, Thiago R.; MOREIRA, José Carlos; ALVES, Gizelda Maria; SANTOS, Amilton Martins dos. Síntese de látices híbridos de estireno reforçados com laponita RD pela técnica de polimerização em emulsão. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, VIII, 2009, Uberlândia, MG, 2009. **Anais COBEQ-IC**, [s.p.].

GUIMARÃES, José Luis; CUNHA, Carlos Jorge da; WYPYCH, Fernando. Intercalation of hexylamine into hydrated kaolinite phenylphosphonate. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 218, p. 211–216, 1999.

GUIMARÃES, José Luis, PERALTA-ZAMORA, Patrício, WYPYCH, Fernando. Covalent grafting of phenylphosphonate groups onto the interlamellar aluminol surface of kaolinite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 206, p. 281–287, 1998.

GUPTA, Vishal ; HAMPTON, Marc A.; JSTOKES, Jason R.; NGUYEN, Anh V.; MILLER, Jan D.. Particle interactions in kaolinite suspensions and corresponding aggregate structures. **Journal of Colloid and Interface Science**. DOI:10.1016/j.jcis.2011.03.043, 2011.

HAM, Hyeon Taek; CHOI, Yeong Suk; CHEE, Mu Guen; CHUNG, In Jae. Singlewall carbon nanotubes covered with polystyrene nanoparticles by in-situ miniemulsion polymerization. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 44, p. 573-584, 2006.

HANSEN, Tara J.; LOYE, Zur Hans-Conrad. Polymer-layered oxide nanocomposites. **Journal of the South Carolina Academy of Science**, v. 6, p. 33-48, 2008.

HAQ, Anwarul; IQBAL Yaseen. Historical developments in the definition of clays and clay minerals. **Pakistan Materials Society**, v.1, p. 2, 2007.

HART, R. D., WIRIYAKITNATEEKUL, W., GILKES R. J.. Properties of soil kaolins from Thailand. **Clay Minerals**, v. 38, 71-94, 2003.

HASEGAWA, Naoki *et al.*. Preparation and mechanical properties of polystyrene-clay hybrids. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 74, p. 3359–3364, 1999.

HAYASHI, Shigenobu. NMR Study of Dynamics of Dimethyl Sulfoxide Molecules in Kaolinite/Dimethyl Sulfoxide Intercalation Compound. **Russian Journal of Physical Chemistry**, v. 99, p. 7120-7129, 1995.

HERK, A. M. van. **Chemistry and technology of emulsion polymerisation**. Blackwell Publishing: UK, USA, Australia, 2005.

HERRERA-ALONSO, Jose M.; SEDLAKOVA, Zdenka, MARANDA, Eva. Gas transport properties of polyacrylate/clay nanocomposites prepared via emulsion polymerization. **Journal of Membrane Science**, v.363, p. 48–56, 2010.

HORVÁTH, Erzsébet; FROST, Ray L; MAKÓ, Éva; KRISTÓF, János Cseh Tamás. Thermal treatment of mechanochemically activated kaolinite. **Thermochimica Acta**, v. 404, p. 227–234, 2003.

HUANG, Zheng-Ming; -Z. ZHANG, Y.; KOTAKI, M.; RAMAKRISHNA, S.. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocompósitos. **Composites Science and Technology**, v. 63, p. 2223-2253, 2003.

HUSKIC, Miroslav; ZIGON, Majda. PMMA/MMT nanocomposites prepared by one-step *in situ* intercalative solution polymerization. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 4891-4897, 2007.

HUSSAIN, Farzana; HOJJATI, Mehdi; OKAMOTO, Masami; GORGA, Russel E.. Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview. **Journal of Composite Materials**, v. 40, n. 17, 2006.

IANCHIS, R.; DONESCU, D.; PETCU, C.; GHIUREA, M.; ANGHEL. D. F.; STANGA, G.; MARCU, A..Surfactant-free emulsion polymerization of styrene in the presence of silylated montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 45, p. 164-170, 2009.

ISHIDA, Hatsuo, CAMPBELL, Sandi; BLACKWELL, John. General Approach to Nanocomposite Preparation. **Chemichal Materials**, v. 12, p. 1260 - 1267, 2000.

ILIĆ Biljana R.; MITROVIĆ, Aleksandra A.; MILIČIĆ, Ljiljana R.. Thermal treatment of kaolin clay to obtain metakaolin. **Hemind Indian.**, v. 64, v.4, p. 351-356, 2010.

ITAGAKI, Tetsuro; KOMORI, Yoshihiko; SUGAHARA, Yoshiyuki; KURODA, Kazuyuki Synthesis of a kaolinite-poly (β -alanine) intercalation compound. **Journal Mateialr Chemistry**, v. 11, p. 3291-3295, 2001a.

ITAGAKI, T.; MATSUMURA, A.; KATO, M.; USUKI, A.; KURODA, K.. Preparation of kaolinite–nylon6 composites by blending nylon6 and a kaolinite-nylon6 intercalation compound. **Journal of Materials Science Letters**, v. 20, p. 1483-1484, 2001b.

ITAGAKI, Tetsuro. **Interlayer Organic Modification of 1:1 Type Clay Mineral Kaolinite**. 2003. 128p. Tese (Doutorado em Ciências). Waseda University, Japão, 2003.

ITAGAKIA, Tetsuro; KURODA, Kazuyuki. Organic modification of the interlayer surface of kaolinite with propanediols by transesterification. **Journal Materials. Chemichal**, v. 13, p. 1064-1068, 2003.

JANCAR, J.; DOUGLAS, J. F.; STARR, F.W.; KUMAR, S. K.; CASSAGNAU, P.; LESSER, A. J.;STERNSTEIN, S. S.; BUEHLER,M.J.. Current issues in research on structure-property relationships in polymer nanocomposites. **Polymer**, 51, p. 3321-3343, 2010.

JACKSON, M. L.; ABDEL-KADER, F. H.. Kaolinite intercalation procedure for all sizes and types with x-ray diffraction spacing distinctive from other phyllosilicates. **Clays and Clay Minerals**, v. 26, n. 2, p. 81-87, 1978.

JIA,Xin; LI, Yanfeng; ZHANG, Bo; CHENG, Qiong; ZHANG, Shujiang. Preparation of poly(vinyl alcohol)/kaolinite nanocomposites via *in situ* polymerization. **Materials Research Bulletin**, v. 43, p. 611-617, 2008.

JIANG, Tianmin; HIRASAKI, George J.; MILLER, Clarence A.. Characterization of kaolinite ζ potential for interpretation of wettability alteration in diluted bitumen emulsion separation. **Energy Fuels**, v. 24, p. 2350-2360, 2010.

JOACHIM, Christian; PLÉVERT, Laurence. **Nanociências: a revolução do invisível**. Rio de Janeiro: Jorge Zahar, 2009.

JOHNSTON, Cliff T.; BISH, David L.; ECKERT, Juergen; BROWN, Lori A.. Infrared and inelastic neutron scattering study of the 1.03- and 0.95-nm kaolinite-hydrazine intercalation complexes. **Journal of Physical Chemistry B**, v.104, 8080-8088, 2000.

JOHNSTON, Cliff T.; KOGEL, Jessica Elzea; BISH, David L.; KOGURE, Toshihiro; MURRAY, Haydn H.. Low-temperature ftir study of kaolin-group minerals. **Clays and Clay Minerals**, v. 56, n. 4, p. 470-485, 2008.

JOHNSTON, Cliff T. *et al.*. Infrared and inelastic neutron scattering study of the 1.03- and 0.95-nm kaolinite-hydrazine intercalation complexes. **Journal of Chemical Physics**, v. 104, p. 8080-8088, 2000.

JONOBI, Mehdi; HARUN, Jalaluddin; MATHEW, Aji P; OKSMAN, Kristiina. Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion. **Composites Science and Technology**, v. 70, p. 1742–1747, 2010.

JULABO. **Operating manual ME**. Alemanha, 2010.

KARIM, Mohammad Rezaul; LEE, Hyun Woo; CHEONG, In Woo; PARK, Sung Min; OH, Weontae; YEUM, Jeong Hyun. Conducting polyaniline-titanium dioxide nanocomposites prepared by inverted emulsion polymerization. DOI 10.1002/pc.20769, **Polymer Composites**, 2010.

KAMEDA, Jun; SARUWATARI, KAZUKO; BEAUFORT, Daniel; KOGURE, Toshihiro. Textures and polytypes in vermiform kaolins diagenetically formed in a sandstone reservoir: a FIB-TEM investigation. **European Journal Minerals**, v. 20, p. 199-204, 2008.

KAWANO, Yoshido. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho. In: CANEVAROLO Jr., Sebastião V.. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2007, p. 17.

KEY, Francis S.; MAASS, George. Ions, atoms and charged particles. **Silver Colloids**, [S.v.], p. 1-6, 2001.

KELLEHER, B. P.; O'DWYER, T. F.. Intercalation of benzamide into expanded kaolinite under ambient environmental conditions. **Clays and Clay Minerals**, v. 50, n. 3, p. 331–335, 2002.

KOMORI, Yoshihiko; ENOTO, Hiroyuki; TAKENAWA, Ryoji; HAYASHI, Shigenobu; SUGAHARA, Yoshiyuki; KURODA, Kazuyuki. Modification of the interlayer surface of kaolinite with methoxy groups. **Langmuir**, v. 16, p.5506-5508, 2000.

KOMORI, Yoshihiko; SUGAHARA, Yoshiyuki, KURODA, Kazuyuki. Direct intercalation of poly(vinylpyrrolidone) into kaolinite by a refined guest displacement method. **Journal Materials Chemichal**, v. 11, n. 1, p. 3-6, 1999a.

KOMORI, Yoshihiko, A, B; SUGAHARAA Yoshiyuki; KURODA, Kazuyuki. Thermal transformation of a kaolinite-poly(acrylamide) intercalation compound. **Journal Materials Chemical**. v. 9, p. 3081-3085, 1999b.

KOMORI, Yoshihiko; SUGAHARA, Yoshiyuki; KURODA, Kazuyuki. Intercalation of alkylamines and water into kaolinite with methanol kaolinite as an intermediate. **Applied Clay Science**, v. 15, p.241–252, 1999c.

KREVELEN, D. W. Van; NIJENHUIS, K. Te. **Properties of polymers: Their correlation with chemical structure: their numerical estimation and prediction from additive group contributions**. 4 ed., Elsevier: Netherland, 2009.

KUHN, Maria Cristina Araújo. **Novos sistemas catalíticos aplicados à polimerização de olefinas utilizando catalizadores de Ni(II) e Zr(IV)**. 2006. 70p. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

KURAMOTO, Masahiko. Polystyrene, Syndiotactic. **Polymer Research Laboratory Idemitsu Petrochemical Company**, [s.v.], [s.p.], 1992.

KYU, T.; ZHOU, Z. L.; ZHU, G. C.; TAJUDDIN, Y.; QUTUBUDDIN, S.. Novel filled polymer composites prepared from *in situ* polymerization via a colloidal approach. I.kaolin/nylon-6 *in situ* composites. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 34, p. 1761-1768, 1996.

LEBARON, Peter C.; WANG Zhen; PINNAVAIA, Thomas J.. Polymer-layered silicate nanocomposites: na overview. **Applied Clay Science**, v. 15. P. 11-29, 1999.

LEBEDEVA, Evgenia V.; FOGDEN, Andrew. Wettability alteration of kaolinite exposed to crude oil in salt solutions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, v. 377, p. 115–122, 2011.

LEE, L. James; ZENG, Changchun; CAO, Xia; HAN, Xiangming; SHEN, Jiong; XU, Guojun. Polymer nanocomposite foams. **Composites Science and Technology**, v. 65, p. 2344–2363, 2005.

LEMOES, Alice Machado; NOBLE, Aline Paiva; SEGAT, Hecson Jesser; ALEXANDRE, Isabel Daronco; PAPPIS, Lauren; NUNES, Teixeira Letícia; NEVES, Louise Vignoles. **Espectroscopia visível e ultravioleta**. Santa Maria, RS, Brasil, 2009.

LETAIEF, Sadok; DETELLIER, Christian. Clay-polymer nanocomposite material from the delamination of kaolinite in the presence of sodium polyacrylate. **Langmuir**, v. 25, n. 18, p. 10975-10979, 2009a.

LETAIEF, Sadok; DETELLIER, Christian. Ionic liquids-kaolinite nanostructured materialsintercalation of pyrrolidinium salts. **Clays and Clay Minerals**, v. 56, n. 1, p. 82-89, 2008b.

LETAIEF, Sadok; DETELLIER, Christian. Functionalization of the interlayer surfaces of kaolinite by alkylammonium groups from ionic liquids. **Clays and Clay Minerals**, v. 57, n. 5, p. 638-648, 2009c.

LIMPANART, S.; KHUNTHON, S.; TAEPAIBOON, P.; SUPAPHOL, P.; SRIKHIRIN, T.; UDOMKICHDECHA, W.; BOONTONGKONG, Y.. Effect of Surfactant Coverage on Preparation of Melt-Intercalated Polystyrene-Clay Nanocomposites. **Materials Letters**, v. 59, p. 2292 - 2295, 2005.

LI, Hong-Qiang; ZENG, Xing-Rong; DENG, Hui-Ping. Study on the synthesis, structure, and properties of polydimethylsiloxane-acrylate/organophilicmontmorillonite nanocomposite emulsions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 118, p. 63-68, 2010.

LI, Yanfeng; ZHANG, Bo; PAN, Xiaobing. Preparation and characterization of PMMA–kaolinite intercalation composites. **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 1954-1961, 2008.

LI, Yanfeng; SUN, Dewen; PAN, Xiaobing; ZHANG, Bo. Kaolinite intercalation precursors. **Clays and Clay Minerals**, v. 57, n. 6, p. 779–786, 2009.

LI, Hua; ZHOU, Shu-xue; YOUA, Bo; WU, Li-min. Morphology evolution of poly(St-co-BUA)/silica nanocomposite particles synthesized by emulsion polymerization. **Chinese Journal of Polymer Science**, v. 24, n. 3, p. 323–331, 2006.

LI, Jian; HITCHCOCK, Adam P.; STOVER, Harald D. H.. Pickering emulsion templated interfacial atom transfer radical polymerization for microencapsulation. **Langmuir**, [S. v.], [S. p.], 2010.

LIN, Keng-Jen; DAI, Chi-An; LIN, King-Fu. Revisit to the formation mechanism of exfoliated montmorillonite/pmma nanocomposite latex through soap-free emulsion polymerization. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 47, p. 459–466, 2009.

LIN, King-Fu; HSU, Chi-Yi; HUANG, Tzyy-Shyan; CHIU, Wen-Yen; LEE, Yuang-Haun; YOUNG, Tai-Horng. A novel method to prepare chitosan/montmorillonite nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 98, p. 2042–2047, 2005.

LIN, Shi-Yow; CHERN, Chorng-Shyan; HSU, Tien-Jung; HSU, Ching-Tien; CAPEK, I.. Emulsion polymerization of styrene: double emulsion effect. **Polymer**, v. 42, p. 1481–1491, 2001.

LIU, Xuening; ZHANG, Hongtao; YANG, Zhizhong; HA.Chengyong. Preparation and characterization of poly (styrene/maleic anhydride)/ kaolin nanocompósitos. **Chinese Science Bulletin**, v. 50, n. 13, p. 1320–1325, 2005.

LI, Hong-Qiang, ZENG, Xing-Rong, DENG, Hui-Ping. Study on the synthesis, structure, and properties of polydimethylsiloxane-acrylate/organophilic montmorillonite nanocomposite emulsions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 118, p. 63–68, 2010.

LIU, Yushan, LIU, Peng; SU, Zhixing. Morphological analysis of bead-string shaped and core-shell attapulgitic@polystyrene (ATP@PS) particles via emulsion polymerization. **Polymers for Advanced Technological**, v. 18, p. 433–438, 2007.

LIU, J.; CHEW, C. H.; GAN, L. M.; TEO, W. K.; GAN, L. H. Synthesis of monodisperse polystyrene microlatexes by emulsion polymerization using a polymerizable surfactant. **Langmuir**, v. 13, p. 4988-4994, 1997.

LI, Yanfeng; ZHANG, Bo; PAN, Xiaobing. Preparation and characterization of PMMA kaolinite intercalation composites. **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 1954-1961, 2008.

LÓPEZ-GALINDO, A.; VISERAS, C.; CEREZO, P.. Compositional, technical and safety specifications of clays to be used as pharmaceutical and cosmetic products. **Applied Clay Science**, v. 36, p. 51-63, 2007.

LUNA-XAVIER, José Luiz; GUYOT, Alain; BOURGEAT-LAMI, Elodie. Synthesis and characterization of silica/poly (methyl methacrylate) nanocomposite latex particles through emulsion polymerization using a cationic azo initiator. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 250, p. 82–92, 2002.

LUZ, Adão Benvindo da; CAMPOS, Antonio Rodrigues de; CARVALHO, Eduardo Augusto de; BERTOLINO, Luis Carlos. Caulim: Capítulo 11. **Rochas e Minerais Industriais**, Centro de Tecnologia Mineral do Ministério da Ciência e Tecnologia - CETEM, 2005. Relatório.

LUZ, Adão Benvindo da; ALMEIDA, Salvador Luiz Matos de. Estudos de beneficiamento de caulins brasileiros. In: VII Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales. Buenos Aires, Argentina. **Anais**, p. 244-254, 2004.

LU, Chunsheng; MAI, Yiu-Wing. Influence of aspect ratio on barrier properties of polymer-clay nanocomposites. **Physical Review Letters**, v. 19, p. 1-4, 2005.

MA, Jun; XIANG, Ping; MAI, Yiu-Wing; ZHANG, Li-Qun. A novel approach to high performance elastomer by using clay. **Macromol. Rapid Commun**, v. 25, p. 1692–1696, 2004.

MA, Huan; LUO, Mingxiang; SANYAL, Sriya; REGE, Kaushal; DAI, .The one-step pickering emulsion polymerization route for synthesizing organic-inorganic nanocomposite particles. **Materials**, v. 3, p. 1186-1202, 2010.

MACHADO, Fabrício; LIMA, Enrique L.; PINTO, José Carlos. Uma revisão sobre os processos de polimerização em suspensão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 2, p. 166-179, 2007.

MACHADO, Brocado Luci D.; MATOS, Jivaldo do Rosário. Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. In: CANEVAROLO Jr., Sebastião V.. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, p. 229, 2007.

MAJONI Stephen; SU, Shengpei; HOSSENLOPP, Jeanne M.. The effect of boron-containing layered hydroxy salt (LHS) on the thermal stability and degradation kinetics of poly (methyl methacrylate). **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p. 1593-1604, 2010.

MAKO, Eva; KRISTOF, Janos; HORVATH, Erzsebet; VAGVOLGYI, Veronika. Kaolinite-urea complexes obtained by mechanochemical and aqueous suspension techniques – A comparative study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 330, p. 367–373, 2009.

MALVERN. **User manual**: Zetasizer nano. United Kingdom, 2009.

MANO, E. B.. **Introdução à polímeros**. Editora Edgard Blucher: São Paulo, 1985.

MAN-CHAO, He; ZHI-JI, FANG; PING, Zhang. Theoretical Studies on Defects of Kaolinite in Clays. **Chinese Physics Letters**. v. 26, n. 5, p.059101-0591014, 2009.

MANOHARAN, Vinothan N.; ELSESSER, Mark T.; PINE, David J.. Dense packing and symmetry in small clusters of microspheres. **Science**, v. 301. p. 483-4878, 2003.

MARANGON, Antônio Augusto Dos Santos. **Compósitos de PVA/caulinita e PVA/caulinita funcionalizada**. 2008. 90p.. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Programa de Pós-graduação em Engenharia (PIPE), Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, Paraná, 2008.

MASSEBEUF, Silvére; FONTEIX, Christian; HOPPE, Sandrine; PLA, Fernand. Development of new concepts for the control of polymerization processes: multiobjective optimization and decision engineering. I. Application to emulsion homopolymerization of styrene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 87, p. 2383-2396, 2003.

MARTENS, Wayde N.; FROST, Ray L.; KRISTOF, Janos; HORVATH, Erzsebet. Modification of kaolinite surfaces through intercalation with deuterated dimethylsulfoxide. **Journal Physics Chemical Bulletin**, v. 106, p. 4162-4171, 2002.

MATUSIK, Jakub; GAWE, Adam; BIELANSKA, Elzbieta; OSUCH, Wadysaw; BAHRAŃSKI, Krzysztof. The effect of structural order on nanotubes derived from kaolin-group minerals. **Clays and Clay Minerals**, v. 57, n. 4, p. 452–464, 2009.

MATOS, Jivaldo do Rosário. Análise térmica - termogravimetria. In: CANEVAROLO Jr., Sebastião V.. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2007, p. 212.

MEDEIROS, Eliton S. de; PATERNO, Leonardo G.; MATTOSO, Luiz H. C.. **Nanotecnologia**. In: DURA, Nelson; MATTOSO, Luiz Henrique Capparelli; MORAIS, Paulo Cezar de. **Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de materiais e exemplos de aplicação**. Artliber: São Paulo, 2006.

MENEGHETTI, Paulo; QUTUBUDDIN, Syed. Synthesis of poly(methyl methacrylate) nanocomposites via emulsion polymerization using a zwitterionic surfactant. **Langmuir**, v.20, p. 3424-3430, 2004.

MENEZES, R. R.; JÚNIOR, M. M. Ávila; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Comportamento de expansão de argilas bentoníticas organofílicas do estado da Paraíba. **Cerâmica**, v. 54, p. 152-159, 2008.

MENEZES, R. R.. Análise da co-utilização do resíduo do beneficiamento do caulim e serragem de granito para produção de blocos e telhas cerâmicos, **Cerâmica**, v. 53, p. 192-199, 2007.

MEUNIER, Alain. **Clays**. Germany: Springer, 2006.

MEYER, Thierry; KEURENTJES, Jos. **Handbook of polymer reaction engineering**. 4 ed.. Germany: WILEY-VCH, 2000.

MIGNONI, Marcelo Luis. **Síntese, caracterização e aplicações de nanocompósitos polímero-argila**. 2007. 95p. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais), Programa de Pós-graduação em Ciências dos Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

MITTAL Vikas. Polymer Nanocomposites. In: **Polymer Nanocomposites in Emulsion and Suspension: an overview**. Royal Society of Chemistry: Ludwigshafen, Germany, 2011.

MOLINARI, Deivison Carvalho; ALVES Neliane de Sousa; DONALD Amarílis Rodrigues. **Notas geológico-geomorfológica da BR 174: Trecho Manaus - Santo Antonio do Abonari (Presidente Figueredo) - Amazonas (AM)**. Disponível em: http://www.geo.ufv.br/simposio/simposio/trabalhos/trabalhos_completos/eixo11/023.pdf. Acesso em 05 de abr. 2011.

MONTENEGRO, Ricardo Sá Peixoto; SERFATY, Moysés Elias. Aspectos gerais do poliestireno. **BNDES Setorial**, n. 16, p. 123-136, 2002.

MORAES, Raul Pacheco de. **Nanocompósitos do tipo polímero/silicatos lamelares (plsn): síntese de látices híbridos de estireno-acrilato de n-butila reforçados com montmorilonita**

brasileira pela técnica de polimerização em miniemulsão. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2007.

MURRAY, Haydn H.. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. **Applied Clay Science**, v. 17, p. 207-221, 2000.

NEGRETE-HERRERA, Norma *et al.*. Synthesis of polymer/laponite nanocomposite latex particles via emulsion polymerization using silylated and cation-exchanged laponite clay platelets. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 34, p. 121-137, 2006.

NETO, Ricardo Baumhardt. Raios X. In: CANEVAROLO Jr., Sebastião V In: CANEVAROLO Jr., Sebastião V.. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2007, p. 43.

NOGUEIRA, T., BOTAN, R., WYPYCH, F., LONA, L.. Study of thermal and mechanical properties of PMMA/LDHs nanocomposites obtained by *in situ* bulk polymerization. **Composites Part A**, v. 42, p. 1025, 2010.

NYAMBO, C., SONGTIPYA, PONUSA, MANIAS, E., JIMENEZ-GASCO, M. M., Wilkie, C. A.. Effect of MgAl-layered double hydroxide exchanged with linear alkyl carboxylates on fire-retardancy of PMMA and PS. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, p. 4827, 2008.

NUYKENIN, Oskar. Polystyrenes and other aromatic poly(vinyl compound)s. In: Kricheldorf, Hans R.; Nuyken, Oskar; Swift, Graham. **Handbook of Polymer Synthesis**. 2 ed., Marcel Dekker: New York, 2005.

ODIAN, George. **Principles of Polymerization**. 4 ed. New York: A John Wiley & Sons, 2004.

OLEJNIK, S.; *et al.*. Infrared Spectra of Kaolin Mineral-Dimethyl Sulfoxide Complexes. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 72, n. 1, 241-249, 1968.

OLIVEIRA, I. R. de; STUDART, A. R., F. A.; JÚNIOR, Silva; PANDOLFELLI, V. C.. Artigo revisão: Estabilização de suspensões aquosas contendo grafite. **Cerâmica**, v. 46, n. 300, 2000.

ORBYS, Alta performance em Materiais. **Nanocompósitos Polímeros-Argilas**. Nano Aeroespacial, 2009. Disponível em <<http://nanoaeroespacial.org.br/pdf/Orbys.pdf>>. Acesso em: 19 de jul. 2011.

PADUA, G. W. ARORA, Amit. Review: Nanocomposites in food packaging. **Journal of Food Science**, v. 75, n. 1, 2010.

PAIVA, Lucilene Betega de; MORALES, Ana Rita ; DÍAZ, Francisco R. Valenzuela. Organoclays: Properties, preparation and applications. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 8-24, 2008.

PANDOCHI, Luciano. **Estudo do comportamento coloidal de suspensão de fibra de Celulose, carbonato de cálcio, amido catiônico: Variação da força iônica e do pH**. 2009. 58p. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara – SP, 2009.

PAPP, Szilvia; SZU, Anna; DEKANY, Imre. Colloid synthesis of monodisperse Pd nanoparticles in layered silicates. **Solid State Ionics**, v. 141-142, p. 169–176, 2001.

PATEL, Hasmukh A.. Nanoclays for polymer nanocomposites, paints, inks, greases and cosmetics formulations, drug delivery vehicle and waste water treatment. **Bulletin of Materials Science**, v. 29, n. 2, p. 133-145, 2006.

PARK, Jong Hyuk; WOO, Sangwook; KIM, Jung Hyun; KIM, Raehyun; KIM, Junkyung; LEE, Sang-Soo. Construction of composite particles with monolayered poly(styrene-co-acrylic acid) spheres on gold surface via heterocoagulation. **Materials Letters**, v. 62, p. 3916–3918, 2008.

PARK, Jin Y.; DAVIS, Tye B.; SULLIVAN, Paul L.. Parametric study on the fabrication of clay-containing thermosetting nanocomposites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, Doi:10.1177/0731684408100698, 2009.

PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C.D.. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, v. 33, p. 1119-1198, 2008.

PAUL, D. R.; ROBESON, L. M.. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, v. 49, p. 3187-3204, 2008.

PEREIRA, Francisco Sávio Gomes. **Polímeros: Fundamentos científicos e tecnológicos**. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Pernambuco, Recife, PE, 2009.

PÉREZ-CARRILLO, L. A.; PUCA, M.; RABELERO, M.; MEZA, K.E.; PUIG, J. E.; MENDIZÁBAL, E.; LÓPEZ-SERRANO, F.; LÓPEZ, R.G. Effect of particle size on the mechanical properties of polystyrene and poly(butyl acrylate) core/shell polymers. **Polymer** v. 48, p. 1212-1218, 2007.

PETERNELJ, Andreja. **Charge and size of particles in surface waters**. (2009). 91p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química área de concentração: água e engenharia ambiental, Lunds University, UK, 2009.

PI, Zhenbang; LIU, Zhuoqin; YANG, Chao; TIAN, Xike; FEI, Jinbo; ZHENG, Jianhua. Exfoliation of kaolinite by urea-intercalation precursor and microwave irradiation assistance process. **Front. Earth Science China**, v. 1, p. 26-29, 2007.

POMOGAILO, A. D.. Synthesis and intercalation chemistry of hybrid organo-inorganic nanocomposites. **Polymer Science Serie C**, v. 48, n. 1, p. 85-111, 2006.

POMOGAILO, A. D. Hybrid intercalative nanocomposites. **Inorganic Materials**, v. 41, n 1, p. S47-S74.2005.

POSTEK, Michael T; VLADÁR, András; DAGATA, John; FARKAS, Natalia; MING, Bin; WAGNER, Ryan; RAMAN, Arvind; MOON, Robert J; SABO, Ronald; WEGNER, Theodore H;

POURABBAS, Behzad; AZIMI, Hamidreza. Indirect synthesis of abs/clay nanocomposites, comparison and thermal properties. **Journal of Composite Materials**, v. 42, 2499-2522, 2008.

PRESTON, Christopher M. L.; AMARASINGHE, Gandara; HOPEWELL, Jefferson L.; SHANKSA, Robert A.; MATHYS, Zenka. Evaluation of polar ethylene copolymers as fire retardant nanocomposite matrices. **Polymer Degradation and Stability**, v. 84, p. 533e544, 2004.

PYUN, Jeffrey; JIA, Shijun; KOWALEWSKI, Tomasz; PATTERSON, Gary D.; MATYJASZEWSKI, Krzysztof. Synthesis and characterization of organic/inorganic hybrid nanoparticles: kinetics of surface-initiated atom transfer radical polymerization and morphology of hybrid nanoparticle ultrathin films. **Macromolecules**, v. 36, p. 5094-5104, 2003.

QIU, Longzhen; QU Baojun. Preparation and characterization of surfactant-free polystyrene/layered double hydroxide exfoliated nanocomposite via soap-free emulsion polymerization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 301, p. 347–351, 2006.

QI, Dong-ming; BAO, Yong-zhong; HUANG, Zhi-ming; WENG, Zhi-xue. Anchoring of polyacrylate onto silica and formation of polyacrylate/silica nanocomposite particles via *in situ* emulsion polymerization. **Colloid & Polymer Science**, v. 286, p. 233–241, 2008.

RAMOS Jose; COSTOYAS, Álvaro; FORCADA, Jacqueline. Kinetics of the batch cationic emulsion polymerization of styrene: a comparative study with the anionic case. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 44, p. 4461-4478 2006.

RAY, Suprakas Sinha; OKAMOTO, Masami. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress Polymer Science**, v. 28, p. 1539–1641, 2003.

ROSA, Jailton Joaquim da. **Tratamentos de efluentes oleosos por floculação pneumática em linha e separação por flotação – porcesso FF**. 2002. 145p. Tese (Doutorado em Engenharia), Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre RS, 2002.

REHIM, Mona H. Abdel; YOUSSEF, Ahmed M.; ESSAWY, Hisham A.. Hybridization of kaolinite by consecutive intercalation: Preparation and characterization of hyperbranched poly(amidoamine)–kaolinite nanocompósitos. **Materials Chemistry and Physics**, v. 119, p. 546-552, 2010.

REID, Norma. Ultramicrotomy. In: GLAUERT, Audrey M.. **Practical Methods in Electron Microscopy, volume 3, Part II**. 5. ed. Elsevier Biomedical Press: Amsterdam, Netherlands, 1985.

ROCCO, Ana Maria. **Nanocompósitos poliméricos**. Escola de Química, Grupo de Materiais Condutores e Energia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.

ROCHA, Jorge M. S.. Tensioactivos em Biotecnologia: Aplicações de agentes tensioactivos em biotecnologia. **Boletim de Biotecnologia**, p. 5-11, 2000.

RUFINO, Rômulo Lima. **Análise da velocidade crítica de escoamento e estudo reológico de polpas de caulim da bacia do rio capim em dutos circulares**. 2009, 102p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal do Pará, Belém, 2009.

RUGGERONE, R.; PLUMMER, C. J. G.; HERRERA, N. N.; BOURGEAT-LAMI, E.; MÁNSON, J.-A. E. Fracture mechanisms in polystyrene/laponite nanocomposites prepared by emulsion polymerization. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 76,p. 2846-2855, 2009.

RUHLE, M.; WILKENS, M.. Transmission electron microscopy. In: CAHN, Robert W; HAASEN, Peter. **Physical metallurgy**. Elsevier Science B.V.: Amsterdam, Netherlands, 1996.

SAEED, Khalid; PARK, Soo-Young; HAIDER, Sajjad; BAEK, Jong-Beom. In situ polymerization of multi-walled carbon nanotube/nylon-6 nanocomposites and their electrospun nanofibers. **Nanoscale Research Letters**, v. 4, p. 39-46, 2008.

SAHU, Balakrushna, PUGAZHENTHI G.. Properties of polystyrene/organically modified layered double hydroxide nanocomposites synthesized by solvent blending method. **Journal of Applied Polymer Science**, v.120, p. 2485-2495, 2011.

SANCHEZ-GARCIA, M. D.; GIMENEZ, E.; LAGARON, J. M.. Morphology and barrier properties of nanobiocomposites of poly(3-hydroxybutyrate) and layered silicates. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 108, p. 2787-2801, 2008.

SANTOS, Pécio de Souza. **Tecnologia das argilas: fundamentos**. 2. Ed., São Paulo: Edgard Blucher, 1989, v. 1, p. 3-5.

SANTOS, Rui; MARTINS, João Guerra. **Materiais de construção: Plásticos**. 2 ed., 2010.

SANTOS, T.R.; ARIOLI, R.; MACHADO, R. A. F.; BOLZAN, A. Polimerização em suspensão do estireno: controle da distribuição do tamanho das partículas. In: VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. **Anais**, p. 1-6, 2005.

SANTOS, Kelly Silva dos. **Avaliação das propriedades finais dos nanocompósitos de polipropileno com diferentes argilas organofílicas**. 2007. 116p. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2007.

SAHU, B., PUGAZHENTHI, G., Properties of Polystyrene/Organically Modified Layered Double Hydroxide Nanocomposites Synthesized by Solvent Blending Method. **J. Applied Polymer Science**, v. 120, p. 2485, 2011.

SAYER, Claudia. **Reações de Polimerização em Emulsão**. Universidade Federal de Santa Catarina Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, 2003.

SCHAEFER, C. E. G. R.; FABRIS, J. D.; KER, J. C. Minerals in the clay fraction of Brazilian latosols (oxisols): A review. **Clay Minerals**, v. 43, p. 137–154, 2008.

SCHLEMMER, Daniela. **Preparação, caracterização e degradação de blendas de poliestireno e amido termoplástico usando glicerol e óleo de buriti (*mauritia flexuosa*) como plastificantes**. 2007. 94p. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade de Brasília, Instituto de Química, Departamento de Pesquisa em Polímeros, Distrito Federal, 2007.

SCHREIBER, Eyk; ZIENER, Ulrich; MANZKE, Achim; PLETT, Alfred; ZIEMANN, Paul; LANDFESTER, Katharina. Preparation of narrowly size distributed metal-containing polymer Latexes by miniemulsion and other emulsion techniques: applications for nanolithography. **Chemistry of Materials**, v. 21, p. 1750–1760, 2009.

SCHMID, Andreas; ARMES, Steven P.. Efficient preparation of polystyrene/silica colloidal nanocomposite particles by emulsion polymerization using a glycerol-functionalized silica sol. **Langmuir**, v. 25, p. 2486–2494, 2009.

SCIVERSE SCOPUS. **Guia do usuário**. Elsevier Ciência e Tecnologia: América do Sul, 2010.

SEDLÁKOVÁ, Zdeňka; PLEŠTIL, Josef; BALDRIAN, Josef; ŠLOUF, Miroslav; HOLUB, Pavel. Polymer-clay nanocomposites prepared via *in situ* emulsion polymerization. **Polymer Bulletin**, v. 63, p. 365–384, 2009.

SILVA, Fernanda Arruda Nogueira Gomes da. **Estudos de caracterização tecnológica e beneficiamento do caulim da região Borborema-Seridó (NR)**. 2007. 86p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

SOLOMON, D. H.. Clay minerals as electron acceptors and/or electron donors in organic reactions. **Clays and Clay Mineral**. v. 16, p. 31-39, ago./1967.

SOLOMON, Michael J.. Intercalated polypropylene nanocomposites. **Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology**, DOI: 10.1081/E-ENN 120014163, p. 1486-1489, 2004.

SOLOMON, D. H.. Clay minerals as electron acceptors and/or electron donors in organic reactions. **Clays and Clay Mineral**. v. 16, p. 31-39, 1967.

SHCHIPUNOV, Y. A., KARPENKO, T. Y.. Hybrid polysaccharide-silica nanocomposites prepared by the sol-gel technique. **Langmuir**, v. 20, p. 3882, 2004

SHIGUE, Carlos Y. **Estrutura molecular dos materiais poliméricos: Definições básicas**. Lorena, São Paulo, 2007. Disponível em:
<http://www.demar.eel.usp.br/polimeros/Estrutura_Materiais_Polimericos.pdf>. Acesso em: 20 de fev. 2011.

SHI, Jingya; WU, Peiyi; YAN, Feng. Further investigation of the intermolecular interactions and component distributions in a [BMIM][Bf₄]-based polystyrene composite membranes using two-dimensional correlation infrared spectroscopy. **Langmuir**, v. 26, n.13, p. 11427–11434, 2010.

SMITH Donald L.; MILFORD, Murray H.; ZUCKERMAN, J. J.. Mechanism for Intercalation of Kaolinite by Alkali Acetates. **Science**. v. 153, p. 741-743, 1966.

SUGAHARA, Yoshiyuki; SATOKAWA, Shigeo; KURODA, Kazuyuki; KATO, Chuzo. Evidence for the formation of interlayer polyacrylonitrile in kaolinite. **Clays and Clay Minerals**, v. 36, n. 4, p. 343-348, jan./1988.

SUN, Lingyu; GIBSON, Ronald F.; GORDANINEJAD, Faramarz ; SUHR, Jonghwan. Energy absorption capability of nanocomposites: A review. **Composites Science and Technology**, v.69, p. 2392-2409, 2009.

SUN, Dewen; LI, Yanfeng; ZHANG, Bo; PAN, Xiaobing. Preparation and characterization of novel nanocomposites based on polyacrylonitrile/kaolinite. **Composites Science and Technology**, v. 70, 981-988, 2010.

SUN, Dewen; LI, Bin; LI, Yanfeng; YU, Cui; ZHANG, Bo; FEI, Huafeng. Characterization of exfoliated/delamination kaolinite. **Materials Research Bulletin**, v. 46, p. 101-104, 2011.

SUN, Lingyu; GIBSON, Ronald F.; GORDANINEJAD, Faramarz; SUHR, Jonghwan. Energy absorption capability of nanocomposites: A review. **Composites Science and Technology**, v. 69, p. 2392-2409, 2009.

ANDREA, Szép; ANDRÁS, Szabó; NIKOLETTA, Tóth; Péter Anna; György Marosi. Role of montmorillonite in flame retardancy of ethylenevinyl acetate copolymer. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 593-599, 2006.

TAMAKA, N.; SUEDA, S.; YOSHIDA, K.. Advanced and *in situ* TEM/STEM of functional small particles on titanium oxide materials. (2010), In: International Microscopy Congress, 17th, 2010, Rio de Janeiro, Brasil. **Proceedings**, p. 44-45.

TANG, Zhaobin; LU, Dan; GUO, Jinshan; SU, Zhixing. Thermal stabilities of vermiculites/polystyrene (VMTs/PS) nanocomposites via in-situ bulk polymerization. **Materials Letters**, v. 62, p. 4223-4225, 2008.

TAKENAWA, Ryoji; KOMORI, Yoshihiko; HAYASHI, Shigenobu; KAWAMATA, Jun; KURODA, Kazuyuki. Intercalation of nitroanilines into kaolinite and second Harmonic generation. **Chemical Materials**, v. 13, p. 3741-3746, 2001.

TOSHIHIRO, Kogure; KAMEDA, Jun; BEAUFORT, Daniel; RAIMBOURG, Hungues. Structure nanoanalyses of specified regions in minerals, rocks and soils through SEM-FIB-TEM sequence. (2010), In: International Microscopy Congress, 17th, 2010, Rio de Janeiro, Brasil. **Proceedings**, p. 128-129.

TOMA, Henrique E. **O mundo nanométrico: a dimensão do novo século**. Oficina do Texto: São Paulo, 2004.

TONLÉ, Ignas K.. Nanohybrid Kaolinite-Based Materials Obtained from the Interlayer Grafting of 3-Aminopropyltriethoxysilane and Their Potential Use as Electrochemical Sensors. **Chemical Materials**, v. 19, p. 6629–6636, 2007.

THICKETT, Stuart C.; GILBERT, Robert G.. Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms. **Polymer**, v. 48, p. 6965-6991, 2007.

THOMPSON, J. G.; CUFF, C.. Crystal structure of Kaolinite: dimethylsulfoxide intercalate. **Clays and Clay Minerals**, v. 33, n. 6, p. 490-500, 1985.

TINOCO, Luiz Claudio. Companhia de Gás de Santa Catarina - SCGÁS. **Petrobrás licitará reservas de silvinita na Amazônia**. Disponível em:

<http://www.scgas.com.br/noticia/index/idse/0/id/3976?dt_ini=&dt_fim=>. Acesso em 27 de abr. 2011.

TIARKS, Franca; LANDFESTER, Katharina; ANTONIETTI, Markus. Silica nanoparticles as surfactants and fillers for latexes made by miniemulsion polymerization. **Langmuir**, v. 17, p. 5775-5780, 2001.

TSAI, Tsung-Yen; LIN Mei-Ju; CHANG, Ching-Wen; LI, Chen-Chi. Morphology and properties of poly(methyl methacrylate)/clay nanocomposites by in-situ solution polymerization. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 71, n. 4, p. 590-594, 2010.

TSENG, Chen-Rui; WU, Jeng-Yue; LEE, Hsin-Yi; CHANG, Feng-Chih. Preparation and characterization of polystyrene–clay nanocomposites by free-radical polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 85, p. 1370–1377, 2002.

TU, Chi-Wei; LIU, Ken-Yen; CHIEN, An-Ting; YEN, Ming-Huei; WENG, Ting Hsiang; HO, Kuo-Chuan; LIN, King-Fu. Enhancement of photocurrent of polymer-gelled dye-sensitized solar cell by incorporation of exfoliated montmorillonite nanoplatelets. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 46, p. 47-53, 2008.

TURHAN, Yasemin; DOGAN, Mehmet, ALKAN, Mahir. Poly(vinyl chloride)/kaolinite nanocomposites: characterization and thermal and optical properties. **Industry Engineer Chemistry Resach**, v. 49, n. 4, p. 1503-1513, 2010.

TUNNEY, James J; DETELLIER, Christian. Aluminosilicate Nanocomposite Materials poly(ethylene glycol)-Kaolinite Intercalates. **Chemical Materials**, v. 8, p. 927-935, 1996.

TUNNEY, J. J.; DETELLIER, C.. Interlamellar covalent grafting of organic units on kaolinite. **Chemical Materials**, v. 5, p. 141-148, 1993.

TUNNEY, James J.; DETELLIER, Christian. Interlamellar covalent grafting of organic Units on kaolinite. **Chemical Materials**, v. 5, p. 141-148, 1993.

TUNNEY, James J.; DETELLIER, Christian. Preparation and characterization of two distinct ethylene glycol derivatives of kaolinite. **Clays and Clay Minerals**, v. 42, n. 5, p. 552-560, 1994.

TUNNEY, James; DETELLIER, Christian. Preparation and characterization of an 8.4 hydrate of kaolinite. **Clays and Clay Minerals**, v. 42, n. 4, p. 473-476, 1994.

TUNNEY; James J.; DETELLIER, Christian. Chemically modified kaolinite. Grafting of methoxy groups on the interlamellar aluminol surface of kaolinite. **Journal of Materials Chemistry**, v. 6, p. 1679-1685, 1996.

UDDIN, Faheem. Clays, nanoclays, and montmorillonite minerals. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 39, p. 2804, 2008.

UTHIRAKUMAR, Periyayya; HAHN, Yoon Bong; NAHM, Kee Suk; LEE, Youn-Sik. Exfoliated high-impact polystyrene/MMT nanocomposites prepared using anchored cationic radical initiator–MMT hybrid. *European Polymer Journal*, v. 41, p. 1582–1588, 2005.

UNNIKRISHNAN, Lakshmi; MOHANTY, Smita; NAYAK, Sanjay K.; ALI, Anwar. Preparation and characterization of poly(methyl methacrylate)–Clay nanocomposites via melt intercalation: Effect of organoclay on thermal, mechanical and flammability properties. *Materials Science and Engineering*, v. A 528, p. 3943–3951, 2011.

VARLOT, K.; REYNAUD, E.; KLOPPFER, M. H.; VIGIER, G.; VARLET, J. Clay-reinforced polyamide: preferential orientation of the montmorillonite sheets and the polyamide crystalline lamellae. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 39, p. 1360–1370, 2001.

VALÁŠKOVÁ, M.; RIEDER, M.; MATĚJKA, V.; ČAPKOVÁ, P.; SLÍVA, A.. Exfoliation/delamination of kaolinite by low-temperature washing of kaolinite–urea intercalates. *Applied Clay Science*, v. 35, p. 108–118, 2007.

VILLANUEVA, Maria Pilar; CABEDO, Luis; LAGARÓN, José Maria; GIMÉNEZ, Enrique. Comparative study of nanocomposites of polyolefin compatibilizers containing kaolinite and montmorillonite organoclays. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 115, p. 1325–1335, 2010.

VILLANUEVA, M. P.; CABEDO, L.; GIMÉNEZ, E.; LAGARÓN, J. M.; COATES, P.D.; KELLY, A.L. Study of the dispersion of nanoclays in a LDPE matrix using microscopy and in-process ultrasonic monitoring. *Polymer Testing*, v. 28, p. 277–287, 2009.

VOORN, D. J.; MING, W.; HERK, A. M. van. Clay platelets encapsulated inside latex particles. *Macromolecules*, v. 39, p. 4654–4656, 2006.

WANG, Linjiang; HE, Xuejun; WILKIE, Charles A.. The utility of nanocomposites in fire retardancy. **Materials**, v. 3, p. 4580-4606, 2010.

WANG, C.; YAN, J.; CUI, X.; CONG, D.; WANG, H. Preparation and characterization of magnetic hollow PMMA nanospheres via *in situ* emulsion polymerization. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, v. 363, p.71–77, 2010.

WANG, Linjiang; XIE, Xiangli ; SU, Shengpei ; FENG, Jiangxiang; WILKIE, Charles A. A comparison of the fire retardancy of poly(methyl methacrylate) using montmorillonite, layered double hydroxide and kaolinite. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p. 572-578, 2010.

WANG, Xinbo; HUANG, Longnan. Kinetics and latex particles analysis on styrene emulsionpolymerization induced by ^{60}Co γ rays in presence of anionic polymerizable emulsifier. **Journal Polymer Research**, v. 17, p. 241–246, 2010.

WANG, Tao; WANG, Mozhen; ZHANG, Zhicheng; GE, Xuewu; FANG, Yue'e. Preparation of core (PBA/layered silicate)–shell (PS) structured complex via γ -ray radiation seeded emulsion polymerization. **Materials Letters**, v. 60, p. 2544–2548, 2006.

WANG, Baoxiang; ZHAO, Xiaopeng. Preparation of kaolinite/titania coated nanocomposite particles and their electrorheological properties. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, p. 2248-2253, 2003.

WANG, Baoxiang; ZHAO, Xiaopeng. Core/Shell Nanocomposite Based on the Local Polarization and Its Electrorheological Behavior. **Langmuir**, v. 21, p. 6553-6559, 2005a.

WANG, Chi; LIN, Chang-Chun; CHU, Chia-Ping. Crystallization and morphological features of syndiotactic polystyrene induced from glassy state. **Polymer**, v. 46, p. 12595–12606, 2005b.

WANG, Chao; WANG, Qi; CHEN, Xinzhu. Intercalated PS/Na⁺-MMT Nanocomposites Prepared by Ultrasonically Initiated *In situ* Emulsion Polymerization. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 290, p. 920-926, 2005c.

WEI, Liu-Ying; LI, Tong. Ultramicrotomy of powder material for TEM/STEM study. **Microscopy Research and Technique**, v.36, p.380–381, 1997.

WEINER, Bruce B.; TSCHARNUTER, Walther W.; FAIRHURST, David. Zeta potential: A new approach. In: Canadian Mineral Analysts Meeting, 1993, Winnipeg, Manitoba, Canadá, **Proceedings**. Winnipeg, Manitoba, Canada: [S. ed.], 1993. [S. p.].

WILSON, I. R.; SANTOS, H. de Souza; SANTOS, P. de Souza. Kaolin and halloysite deposits of Brazil. **Clay Minerals**, v. 41, p. 697-716, 2006.

WIKIPEDIA. **Styrene**. Disponível em <<http://en.wikipedia.org/wiki/Styrene>>. Acesso em: 28 de fevereiro de 2011.

LIU, Xuening; ZHANG, Hongtao; YANG, Zhizhong; HA, Chengyong Preparation and characterization of poly (styrene/maleic anhydride)/kaolin nanocomposites. **Chinese Science Bulletin**, v. 50, n. 13, p. 1320-1325, jul., 2005.

XU, Mingzhe; CHOI, Yeong Suk; KIM, Yoon Kyung; WANG, Ki Hyun; CHUNG, In Jae. Synthesis and characterization of exfoliated poly(styrene-co-methyl methacrylate)/clay nanocomposites via emulsion polymerization with AMPS. **Polymer**, v. 44, p 6387-6395, 2003.

XU, Hui; CEBE, Peggy. Transitions from solid to liquid in isotactic polystyrene studied by thermal analysis and X-ray scattering. **Polymer**, v. 46, p. 8734–8744, 2005.

XUENING, Liu; Hongtao, Zhang; Zhizhong, Yang; Chengyong, Ha. Preparation and characterization of poly (styrene/maleic anhydride)/kaolin nanocomposites. **Chinese Science Bulletin**, v. 50, n 13, 1320-1325, 2005.

YIJIN Xu; WILLIAM, J Brittain; CHENCHEN, Xue; RONALD, K Eby. Effect of clay type on morphology and thermal stability of PMMA–clay nanocomposites prepared by heterocoagulation method. **Polymer**, v. 45, p. 3735-3746, 2004.

YANG, Jintao; FAN, Hong; BU, Zhiyang; LI, Bo-Geng. Influence of clay and predispersion method on the structure and properties of polystyrene (PS)-clay nanocomposites. **Polymer Engineering And Science**, [S.v.], p. 1939-1943, 2009.

YANG, Jintao; SUN, Li; XIANG, Saifei; HE, Jianlong; GU, Lianchao; ZHONG, Mingqiang. Influence of organoclay and preparation technique on the morphology of polyamide6/polystyrene/organoclay nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 110, p. 276–282, 2008.

YEH, Jui-Ming; LIOU, Hir-Joe; LIN, Chih-Guang; CHANG, Yen-Po; YU, Yuan-Hsiang; CHENG, Chi-Feng. Effective enhancement of anticorrosive properties of Polystyrene by polystyrene–clay nanocomposite materials. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 92, p. 1970-1976, 2004.

YEOM, Eun Hee; KIM, Woo Nyon; KIM, Jun Kyung; LEE, Sang-Soo; PARK, Min. Synthesis and characterization of poly (methyl methacrylate)/montmorillonite nanocomposites by emulsifier-free emulsion polymerization. **Molecular Crystals & Liquid Crystals**, v. 425, p. 85-91, 2004.

YILMAZ, O.; CHEABURU, C. N.; DURRACCIO, D.; GULUMSER, G.; VASILE, C.. Preparation of stable acrylate/montmorillonite nanocomposite latex via *in situ* batch emulsion polymerization: Effect of clay types. **Applied Clay Science**, v. 49, p. 288–297, 2010.

YONG-ZHONG, Bao; ZHEN-LI, Wei; ZHI-XUE, Weng; ZHI-MING, Huang. Particle morphology of poly(vinyl chloride) resin prepared by suspended emulsion polymerization. **Chinese Journal of Polymer Science**, v. 21, n.4, p. 447-452, 2003.

YU, Dong-Guk; AN, Jeong Ho; BAE, Jin Young; JUNG, Dong-Jun; KIM, Sanghyo; AHN, Seong Deok; KANG, Seung-Youl; SUH, Kyung Soo. Preparation and characterization of acrylic-based electronic inks by *in situ* emulsifier-free emulsion polymerization for electrophoretic displays. **Chemical Materials**, v. 16, p. 4693-4698, 2004.

ZATTA, Leandro. **Caulinita e haloisita “in-natura” e ativadas com ácidos minerais como catalisadores heterogêneos para esterificação (m)etílica de ácidos graxos**. 2010. 99p. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

ZHAO, Xiaopeng; WANG, Baoxiang; LI, Jia. Synthesis and electrorheological activity of a modified kaolinite/carboxymethyl starch hybrid nanocomposite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 108, p. 2833-2839, 2008.

ZHANG, Bo; LI, Yanfeng; PAN, Xiaobing; JIA, Xin; WANG, Xiaolong. Intercalation of acrylic acid and sodium acrylate into kaolinite and their *in situ* polymerization. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 68, p. 135–142, 2007.

ZATTA, Leandro. **Caulinita e haloisita “in-natura” e ativadas com ácidos minerais como catalisadores heterogêneos para esterificação (m)etílica de ácidos graxos**. 2010. 99p. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

ZHANG, Zhiyi; ZHAO, Ning; WEI, Wei; WU, Dong; SUN, Yuhua. Synthesis and characterization of poly(butyl acrylate-co-methyl methacrylate)/clay nanocomposites via emulsion polymerization. **International Journal of Nanoscience**, v. 5, n. 2 e 3, p. 291-297, 2006.

ZHANG, Fa-Ai; LEE, Dong-Keun; PINNAVAIA, Thomas J.. PMMA–mesocellular foam silica nanocomposites prepared through batch emulsion polymerization and compression molding. **Polymer**, v. 50, p. 4768–4774, 2009.

ZHANGA, Fa-Ai; CHENA Lin; MA, Ji-Quan. Effects of hydrophilic monomer types on poly(styrene-acrylate)/montmorillonite nanocomposites made by in-site emulsion polymerization. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 20, p. 589–594, 2009.

ZHAO, Qian; SAMULSKI Edward T.. A comparative study of poly(methyl methacrylate) and polystyrene/claynanocomposites prepared in supercritical carbon dioxide. **Polymer**, v. 47, p. 663–671, 2006.

ZHENG, J. P.; WANG, J. X.; GAO,S.; YAO, K. D.. Synthesis and characterization of PMMA/montmorillonite nanocomposites by emulsion polymerization. **Journal of Materials Science**, v. 22, p. 2461, 2005.

ZHANG, Faai; WANG, Yunpu; CHAI, Chunpeng. Preparation of styrene-acrylic emulsion by using nano-SiO₂ as seeds. **Polymer International**, v.53, p. 1353–1359, 2004.

OBRAS CONSULTADAS

FURASTÉ, Pedro Augusto. **Normas técnicas para o trabalho científico: Explicitação das normas ABNT**. 15 ed., Porto Alegre: Dáctilo - Plus, 2009.

ASTM. **Standard test method for plastics: Dinamic mechanical properties: In flexure (three-point bending)**. D5023-07. Pennsylvania: United States, 2007. DOI: 10.1520/D5023-07, p.1-4.

ASTM. **Standard Test Method forRate of Burning and/or Extent and Time of Burning ofPlastics in a Horizontal Position**. D635-10. Pennsylvania: United States, 2006. DOI: 10.1520/D0635-10, p.1-7.

UL 94. **Test for flammability of plastic materials for parts in devices and appliance**. UL94HB. Disponível em: <http://www.boedeker.com/bpi-ul94.htm>. Acesso em: 01 de nov. de 2011.

APÊNDICE

APÊNDICE A - Tabelas com variáveis de intercalação e co-intercalação.

APÊNDICE B - Perfil de temperatura durante a polimerização dos nanocompósitos.

APÊNDICE C - Metodologias para a preparação de amostra para a observação em HRTEM.

APÊNDICE D - Metodologia para preparação de amostras para observação em MEV.

APÊNDICE E - Preparação da amostra para a variação do potencial zeta (Z_p) com o pH.

APÊNDICE A - Tabelas com variáveis de intercalação e co-intercalação.

A Tabela A.1 mostra os trabalhos de vários autores que utilizam o método do deslocamento para intercalar diversas moléculas entre as lamelas da caulinita. Nesta tabela a primeira coluna mostra a referência do trabalho, a segunda coluna a origem da caulinita, a terceira a molécula a ser intercalada. A nomenclatura para %IR, T_R , t_R e Δd são encontradas no rodapé no final da tabela.

Tabela A.1. Referências utilizando o método do deslocamento e suas características.

Referência	Origem	Molécula	IR (%)	T_R (°C)	t_R (h)	Δd (nm)
Olejnik <i>et al.</i> (1968)	Austrália	DMSO	75,00	20	220	0,44
			85,00	20	340	0,40
Adams, Waltl <i>et al.</i> (1980)	Inglaterra	DMSO	*	25	72	0,46
Thompson, Cuff (1985)	USA	DMSO	81,80	60	48	0,44
Tunney,Dete llier (1993)	USA	DMSO	*	60	5	0,36
Duer, Rocha e Klinowski (1992)	Inglaterra	DMSO	98,00	98	13	0,40
Tunney,Dete llier (1994)	USA	DMSO	*	25	1440	0,40
Tunney,Dete llier (1992)	USA	DMSO	89,00	200	89	0,10
			89,00	270	89	0,10
Gardolinski, Peralta- Zamora, Wypych	Brasil	DMSO	84,00	60	240	0,40

(1999)						
Gardolynski <i>et al.</i> (2000)	Brasil	DMSO	100,00	60	240	0,40
Gardolinski, Filho, Wypych (2003)	Brasil	DMSO	86,21	60	240	0,40
Franco, Cruz (2002)	Espanha	DMSO	98,48	60	72	0,30
Martens <i>et al.</i> (2002)	Hungria	(<i>d</i> -DMSO)	98,00	85	168	0,40
Hayashi (1995)	Japão	DMSO e DMSO- <i>d</i> ₆	62,96	25	60	0,40
Papp, Szu, Dekany (2001)	Alemanha	DMSO	*	65	24	0,40
Franco, Cruz (2004)	Espanha	DMSO	*	50	72	0,40
Letaief, Detellier (2009)	USA	DMSO	90,90	180	2	0,38
Elbokl, Detellier (2008)	USA	DMSO	87,72	25	1440	0,40
Faria et al (2009)	Brasil	DMSO	92,10	60	240	0,40
Lataief, Detelie (2009)	USA	DMSO	90,90	80	240	0,40
Li <i>et al.</i> (2009)	China	DMSO	87,95	90	48	0,39

Frost <i>et al.</i> (1999)	Hungria	AcK	96,00	25	80	0,68
Cheng <i>et al.</i> (2010)	China	AcK	82,14	25	2	0,70
Li, Pan, Zhang (2009)	China	AcK	95,24	40	8	0,69
			95,24	60	24	0,69
			91,74	20	24	0,69
			90,91	80	24	0,68
			89,29	90	24	0,69
Tunney,Dete llier (1993)	USA	NMF	*	60	5	0,36
Komori, Sugahara, Kuroda (1999)	USA	NMF	*	25	5	0,36
Komori <i>et al.</i> (2000)	USA	NMF	*	25	5	0,36
Kelleher, O'dwyer (2002)	China	NMF	100,00	25	72	0,36
Elbokl, Detellier (2008)	USA	NMF	3,10	25	720	0,43
Frost <i>et al.</i>	Hungria	Formamida	99,00	25	80	0,30

(2000)						
Johnston <i>et al.</i> (2000)	USA	Hidrazina	88,90	25	2	0,31
Jackson, Abdel-kader <i>et al.</i> (1978)	USA	Hidrazina	84,00	65	168	0,32
Frost <i>et al.</i> (1998)	Hungria	Hidrazine	98,00	85	168	0,31
Valášková <i>et al.</i> (2007)	República Checa	Uréia	98,00	95	48	0,36
Makó <i>et al.</i> (2009)	Hungria	Uréia	75,00	25	1	0,35
Pi <i>et al.</i> , (2007)	China	Uréia	99,00	100	40	0,36
Guerra <i>et al.</i> (2010)	Brasil	MPDET	100,00	18	20	1,41

(*) Não há curvas de difratogramas de raios X.

(IR%): índice de intercalação ou de reação.

T_R : Temperatura de reação, t_R : tempo de reação, $(\Delta d = d - 0,72)$, onde, Δd : espaçamento interlamelar, 0,72nm: espaçamento da caulinita pura, d : espaçamento interlamelar da caulinita após a intercalação molecular.

A Tabela A.2 mostra o trabalho de vários autores na co-intercalação da caulinita. Nesta tabela a primeira coluna mostra a referência do trabalho, a segunda coluna a origem da caulinita, a terceira a molécula a ser intercalada. Na quarta e quinta colunas a T_R e t_R , respectivamente. E na sexta coluna o espaçamento Δd alcançado.

Tabela A.2. Referências sobre a co-intercalação da caulinita.

Referência	Origem	Molécula	T_R (°C)	t_R (h)	Δd (nm)
Tunney e Detellier (1993)	USA	DMSO-EG	191	12	0,25
				48	
	USA	DMSO-EGMM	124	12	0,34
				48	
	USA	DMSO-DEGMB	131	12	0,40
				48	
	USA	DMSO-1,2-PD	181	12	0,37
				48	
	USA	DMSO-1,3-PD	214	12	0,26
				48	
	USA	NMF-EG	191	12	0,23
				48	
Tunney e Detellier (1994)	USA	DMSO-EG	25	16	0,22
	USA	DMSO-EG- 10%W	25	16	0,36
Tunney e Detellier (1996)	USA	DMSO-OH	200	89	0,1
			270		
	USA	DMSO-OH	190	35	0,14
			230		
	USA	DMSO-OH	190	20	0,13
			200		
Gardolynski	Brasil	DMSO-BZ	140	4	0,71

<i>et al.</i> (2000)					
Kelleher e O'dwyer (2002)	China	NMP	25	72	1,22
Takenawa <i>et al.</i> , (2001)	USA	MOH-NMF-pNA	25	72	0,77
		NBZ			0,73
Itagaki; Kuroda, (2003)	USA	NMF-1,2 PD	25	24	0,36
		NMF-1,3-PD			0,39
Brandt, Elbokl, Detellier (2003)	USA	DMSO-D-sorbitol	125	216	0,47
			110	144	0,35
		DMSO-adonitol	104	156	0,32
			110	144	0,31
Gardolinski, Lagaly (2005)	UK	DMSO-1,3BD	24	24	0,38
		DEGME			0,41
		DEG2EHE			0,41
		TPGBE			0,41
		1-pentanol			0,31
		1-heptanol			0,41
Lataief, Detelier (2008)	USA	DMSO- pyrrolidina	180	2	0,70
Faria et al, (2009)	Brasil	DMSO-pa	240	40	0,65
Li <i>et al.</i> (2009)	China	DMSO-MOH	90	48	0,41
Matusik <i>et al.</i> , (2009)	Polônia	DMSO-1,3BD	24	24	0,30
Guimarães, Peralta-	Brasil	PP-hyd	95±5	480	0,79

Zamora, Wypych (1999)					
Tonlé (2007)	EUA	APTES	195	48	0,92

APÊNDICE B - Perfis de temperatura durante a polimerização dos nanocompósitos.

Este Apêndice mostra o comportamento das temperaturas para a polimerização do poliestireno sem reforço (PS) e com os reforços com 1, 3 e 5% de caulinita intercalada com dimetilsulfóxido (Kao-DMSO-PS) e com a caulinita intercalada com 1, 3 e 5% dimetilsulfóxido e acetato de potássio (Kao-DMSO-AcK-PS).

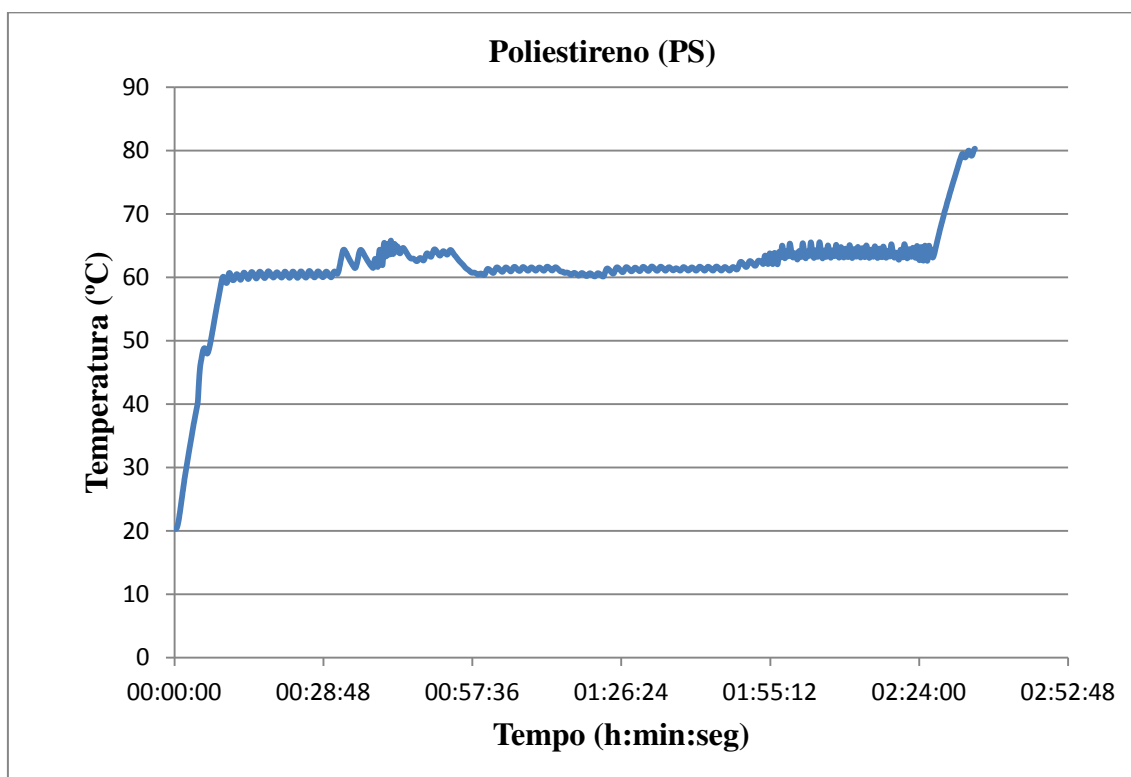


Figura 1. Perfil de temperatura do reator durante o tempo de polimerização poliestireno PS. A reação ocorreu em 90 minutos à pressão de 1atm, sob fluxo suficiente de nitrogênio.

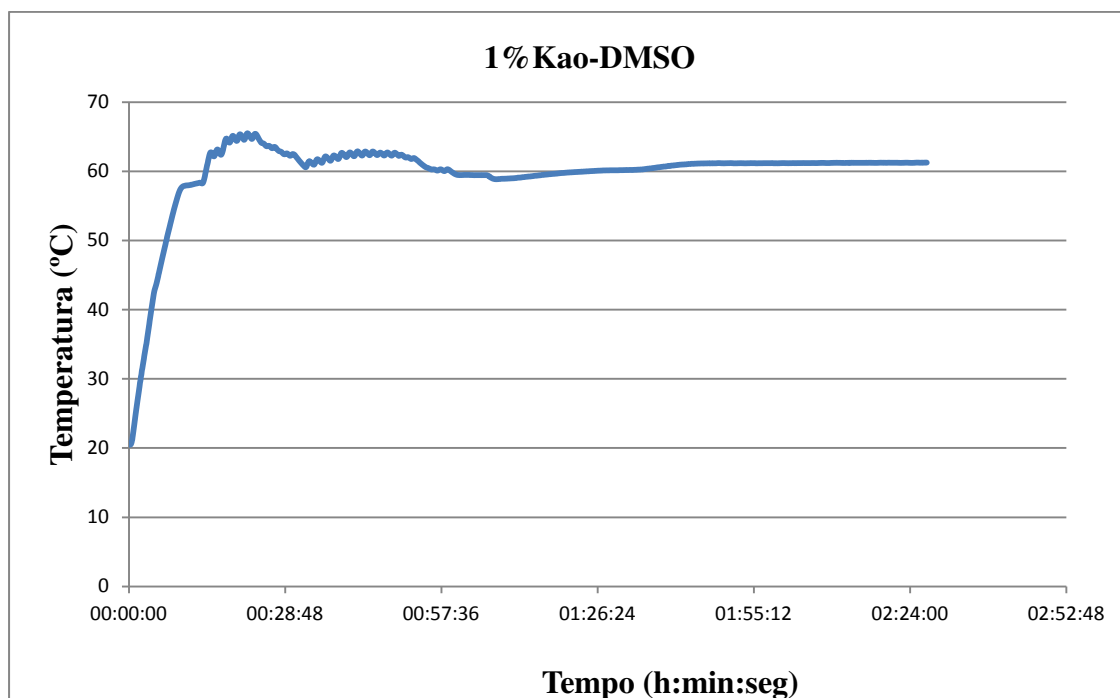


Figura 2. Perfil de temperatura do reator durante o tempo de polimerização do 1%Kao-DMSO-PS. A reação ocorreu em 90 minutos à pressão de 1atm, sob fluxo suficiente de nitrogênio.

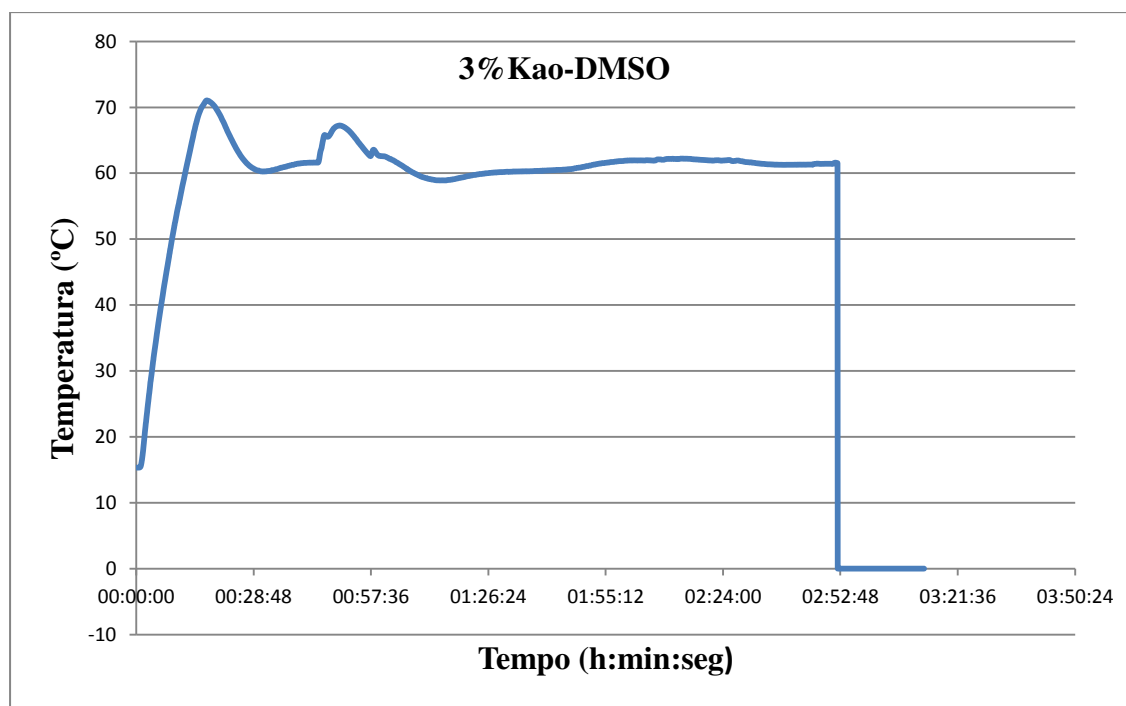


Figura 3. Perfil de temperatura do reator durante o tempo de polimerização do 3%Kao-DMSO-PS. A reação ocorreu em 90 minutos à pressão de 1atm, sob fluxo suficiente de nitrogênio.

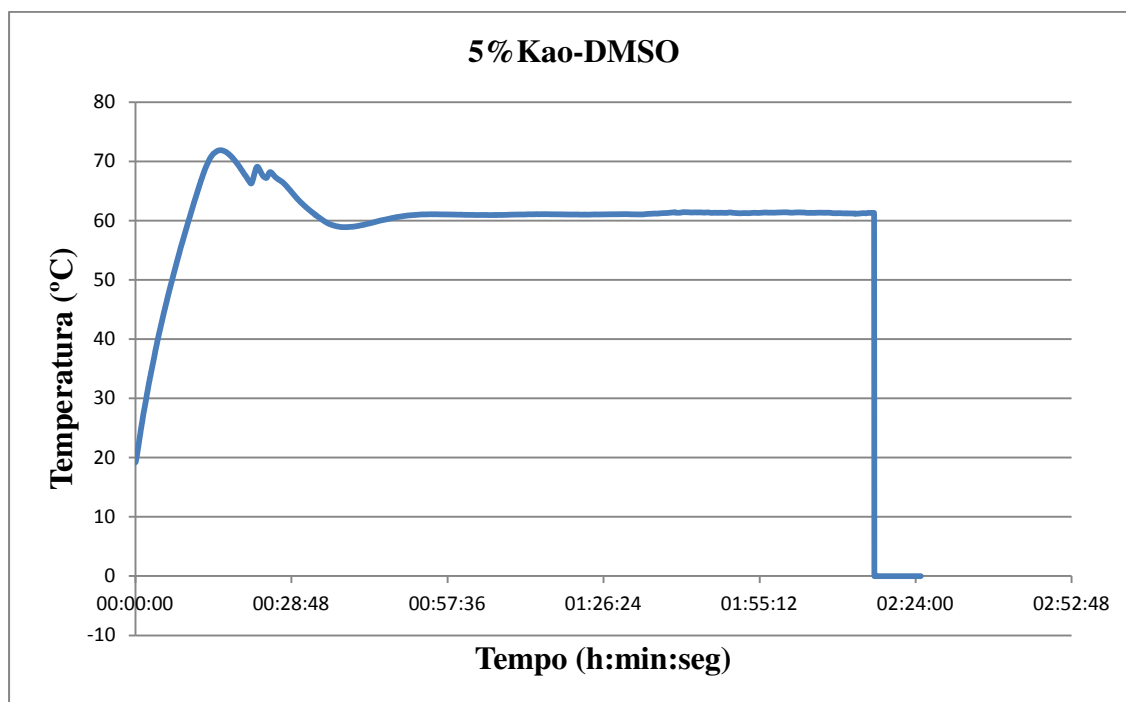


Figura 4. Perfil de temperatura do reator durante o tempo de polimerização do 5%Kao-DMSO-PS. A reação ocorreu em 90 minutos à pressão de 1atm, sob fluxo suficiente de nitrogênio.

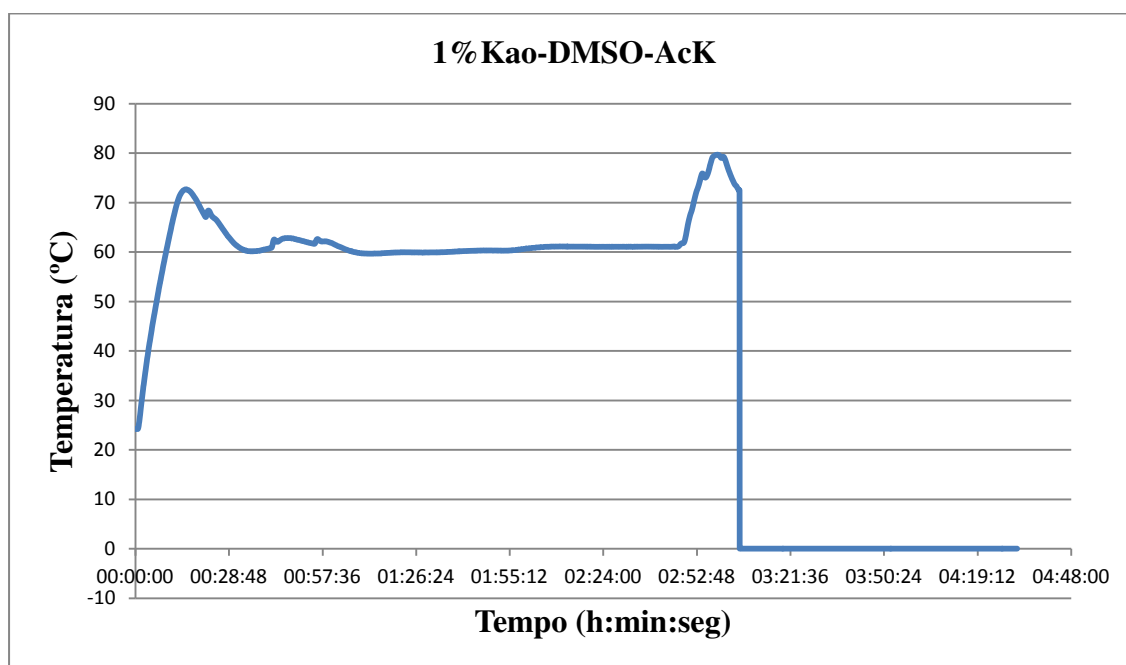


Figura 5. Perfil de temperatura do reator durante o tempo de polimerização no 1%Kao-DMSO-AcK-PS. A reação ocorreu em 90 minutos à pressão de 1atm, sob fluxo suficiente de nitrogênio.

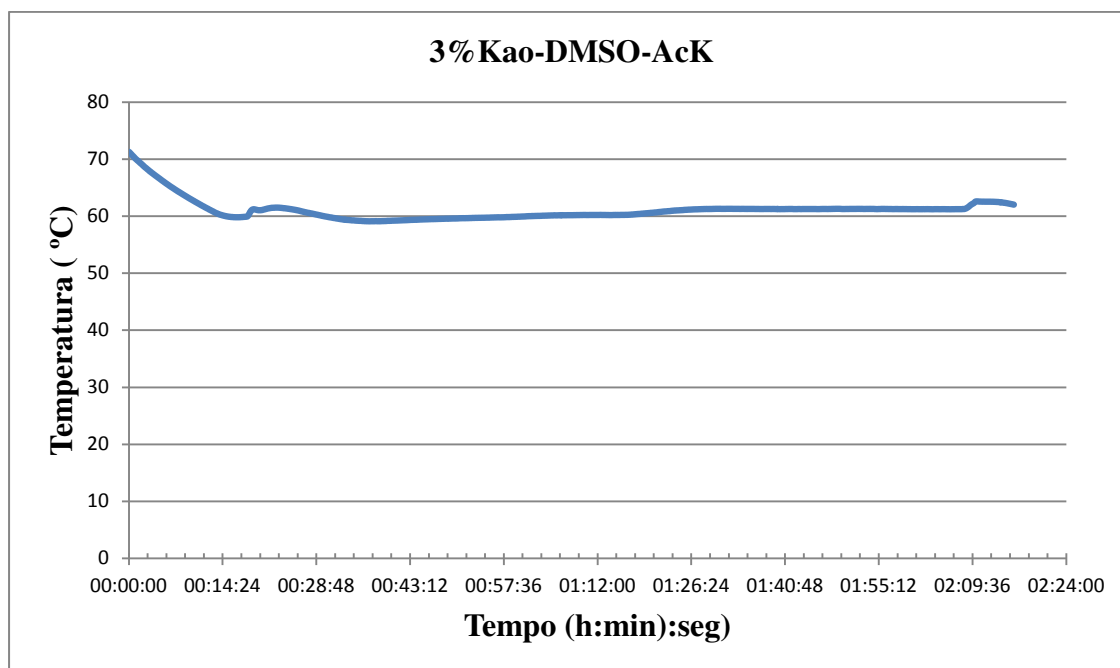


Figura 6. Perfil de temperatura do reator durante o tempo de polimerização no 3%Kao-DMSO-AcK-PS. A reação ocorreu em 90 minutos à pressão de 1atm, sob fluxo suficiente de nitrogênio.

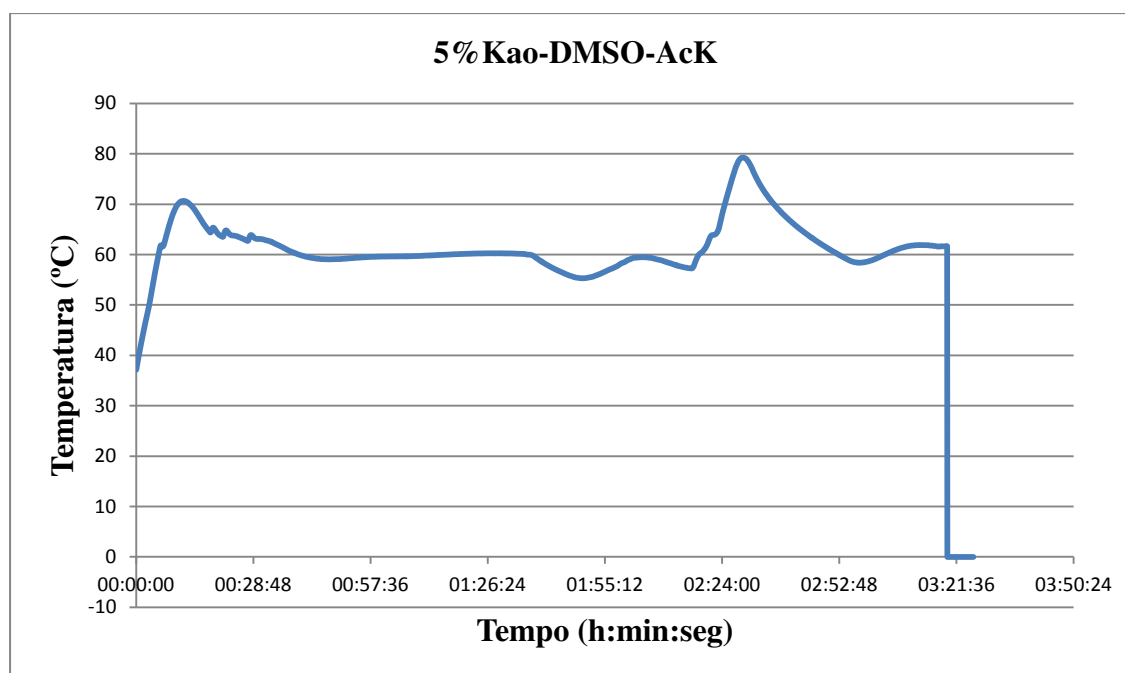


Figura 7. Perfil de temperatura do reator durante o tempo de polimerização no 5%Kao-DMSO-AcK-PS. A reação ocorreu em 90 minutos à pressão de 1atm, sob fluxo suficiente de nitrogênio.

Pelas Figuras 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 percebe-se que todas as curvas um pequeno aumento de aproximadamente 10°C nos primeiros 30 minutos de reação. Mas também é observado o que após os 30 minutos de reação a temperatura permanece constante em torno de 60°C até o final da reação. A argila foi adicionada ao reator antes do início da polimerização. O iniciador foi adicionado ao reator quando era observado que a temperatura se tornava estável. A variação inicial de temperatura foi devido a dificuldade inicial do banho aquecedor do reator a chegar a temperatura estável da reação (60°C). Então se aumentava a temperatura para (70°C), um pouco acima de 60°C , durante os 30 minutos iniciais e em seguida retornávamos a 60°C . E quando a temperatura se estabilizada em 60°C dava-se início a reação (adicionava o iniciador). Logo a pequena variação de temperatura no início da reação não comprometeu a polimerização.

APÊNDICE C - Metodologias para a preparação de amostra para a observação em HRTEM.

Este Apêndice mostra duas metodologias de preparação de amostra. A primeira é denominada técnica de embutimento e é vista com mais detalhes na subseção C.A. A segunda técnica é denominada gota de solução e é vista na subseção C.B.

C.A. Técnica de embutimento

Esta técnica divide-se em três seguintes partes:

C.A.1. Etapas e detalhes do método de embutimento.

C.A.2. Obtenção de cortes finos por ultramicrotomia e detalhes da técnica.

C.A.3. A coleta dos filmes para a observação em HRTEM.

A técnica utilizada para a obtenção de filmes finos descrita nesta subseção foi baseada em Gnaegi e Vastenhout (2010), Araújo, (2008), EpofixTM e Wie e Li (1997). Esta técnica não é comum em nanocompósitos poliméricos.

Neste trabalho os nanocompósitos produzidos em emulsão resultaram em partículas frágeis após a polimerização. Desta forma a técnica de embutimento pesquisada foi a mais adequada para obtenção de cortes finos por ultramicrotomia do nanocompósito em pó. O nanocompósito utilizado por esta técnica foi o reforçado com 3% de argila (3%Kao-DMSO-PS) em matriz de poliestireno produzidas em emulsão. Nesta técnica, amostras frágeis são reduzidas a forma de um pó fino. Este pó é adicionado a uma resina epóxi na forma de um líquido viscoso. A mistura do pó e resina é adicionada em um molde polimérico cilíndrico. Após a cura da resina o produto obtido é um cilindro rígido que contém as amostras em pó em seu interior (embutido). Desta forma é possível obter cortes finos, de até 35nm, da resina curada que contém os materiais frágeis em pó. O filme obtido, que é uma mistura da resina juntamente com o pó, poderá ser analisado por microscopia eletrônica de transmissão TEM.

Segundo Araújo (2008), EpofixTM as vantagens e desvantagens da técnica de embutimento:

Vantagens:

- Utilização de pequenas quantidades de amostras em pó.
- Uma boa dispersão da amostra em pó na resina.

Desvantagens:

- O pó a ser embutido tem que ter afinidade química (composições semelhantes) e dureza semelhante à da resina. Caso não tenha afinidade química, poderá ocorrer problemas de aderência na interface entre o pó e a resina epóxi. Para minimizar este problema de adesão, a amostra em pó poderá ser tratada com uma solução de 3 - glicidoxipropiltrimetoxissilano, ou GPTMS 3% em metanol (em peso) para aumentar a adesão à resina;

C.A.1. Etapas e detalhes do método de embutimento

1. Macerou-se levemente a amostra de nanocompósito com 3% de argila até obtenção de um pó fino e homogêneo. Aconselha-se utilizar peneira mesh 100 para que o pó fique homogêneo. Partículas grandes podem reduzir a aderência com a resina dificultando o corte ultrafino.

2. Utilizou-se um catalisador e resina EPOFIXTM (Cold-Setting Embedding Resin, Eletron Microscopy Sciences-EMS, EUA). A cura desta resina se deu a temperatura ambiente. A Tabela 1 abaixo mostra as características físicas da resina e do catalisador.

Tabela 1. Propriedades da resina EPOFIXTM e catalisador.

Componentes	Resina/Catalisador
Razão de mistura vol/vol	15/2
Razão de mistura massa/massa	25/3
Tempo de vida útil	30 min (*)
Tempo de cura	8 horas (*)
Máx. temperatura de cura	75°C
Dureza	75 shore D

Pressão de vapor	40mmHg (2°C)
Viscosidade	50cP (20°C)/150cP(50°C)
Índice de refração	$n_D = 1,571$
Solubilidade	Álcool, acetona
Molde	Polietileno

(*) para 30g a 20°C. (EPOFIXTM, 200?)

3. Adicionou-se a resina e o catalisador a uma razão em volume de 15:2 (15ml de resina e 2 ml de catalisador) em um Becker de vidro de 50ml.

4. Homogeneizou-se por 5 minutos a mistura com uma espátula de madeira no próprio bécker de vidro.

5. Adicionou-se 1,0g de nanocompósito em pó no Becker com a resina já com o catalisador. Homogeneizou-se utilizando uma espátula de madeira.

6. Após as partículas de nanocompósitos estarem homogeneizadas na resina, verteu-se a mistura (resina+partícula de nanocompósito) sobre o molde de polietileno em forma de cilindro com base de tronco piramidal voltada para baixo. A Figura 1a ilustra o produto da cura da resina que é um material rígido. A Figura 1b ilustra o molde de polietileno com dimensões de 7mm de diâmetro e 2cm de altura.

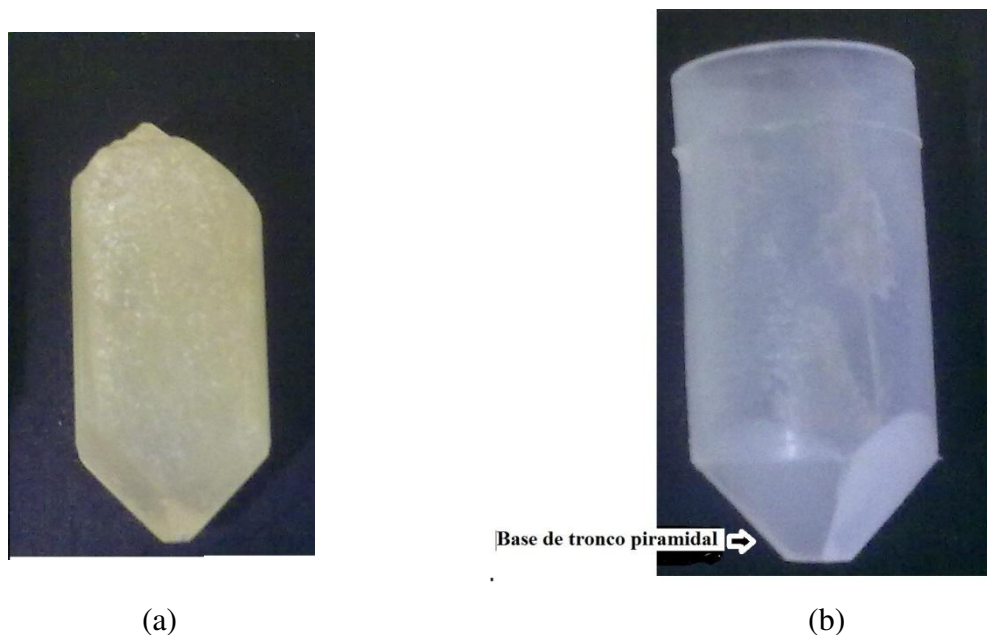


Figura 1. (a) Amostra de nanocompósito polimérico (pontos brancos) embutido na resina já curada, (b) Molde de polietileno onde verteu-se a resina com a amostra em pó.

7. A cura da resina se deu a temperatura ambiente em 24 horas. Porém, observou-se que a maior parte das partículas de nanocompósitos migrou para cima, na base circular molde. As Figuras 2a e b mostram um diagrama com o pó disperso na resina antes e após a cura. Provavelmente as partículas são menos densas e migraram por empuxo durante a cura. Aconselha-se colocar o molde com a base piramidal para cima a fim de que o pó suba e concentre-se nesta região. Este procedimento facilitará o corte.

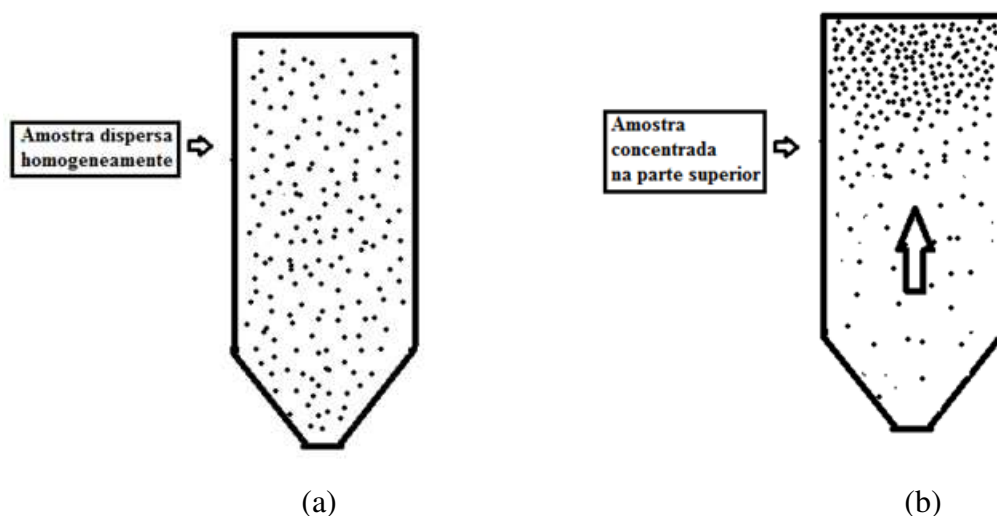


Figura 2. (a) Partículas distribuídas na resina antes da cura, (b) Amostra com nanocompósito concentrado após a cura da resina em 24 horas.

8. Após a cura da resina, decidiu-se, manualmente, confeccionar um tronco de pirâmide de bases trapezoidais sobre a base circular da amostra curada. As Figuras 3a e b mostram o local aonde se confeccionou o tronco de pirâmide. A escolha deste local para a confecção do tronco de pirâmide foi devido à concentração de partículas de nanocompósito ser maior nesta região.

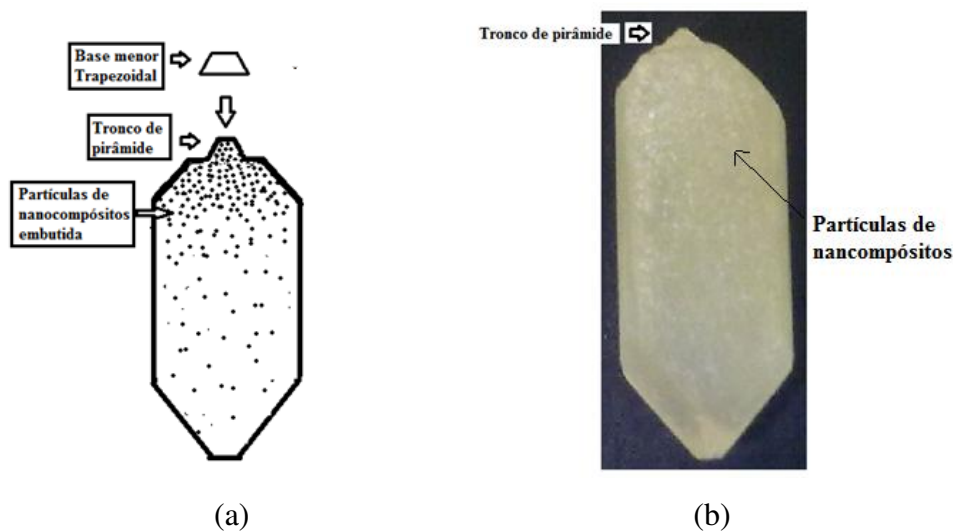


Figura 3. (a) Esquema da amostra com tronco de pirâmide confeccionado na base circular da amostra aonde encontra-se uma concentração maior partículas de nanocompósitos. (b) Amostra apresenta o tronco de pirâmide e as partículas de nanocompósitos (pontos brancos) embutidas na resina já curada.

Para a confecção do tronco de pirâmide utilizou-se um porta amostra com um auxílio de um estereomicroscópio óptico (Olympus, OLYMPUS 5Z61, Tóquio, Japão) equipado com câmera de aquisição PAXCAM5 e software para aquisição de imagens de PAX-it. A análise foi realizada no Laboratório de Microscopia Óptica (LMO) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, São Paulo.

Para a confecção manual do tronco de pirâmide utilizou-se uma navalha de aço-inox cirúrgico (Electron Microscopy Sciences, #7200, EUA). Também poderia ter utilizado, como alternativa, uma lâmina para barbear comum promovendo o desbaste ou trimming. A amostra foi fixada em uma base, do próprio ultramicrotomo, para melhor manuseio. O método descrito a seguir foi anteriormente descrito por Reid (1985). Inicialmente, foram feitos dois desbastes oblíquos (1° e 2°) fazendo um ângulo de 30° com a horizontal e um paralelo (3°) para a formação de um tronco de pirâmide como visto na Figura 4a. Em seguida desbastou-se horizontalmente para formação da base trapezoidal em local aonde se encontra maior concentração de amostra, Figura 4b. Segundo Correa (2007) a forma trapezoidal do topo da superfície a ser microtomada na forma trapezoidal permite uma melhor distribuição de tensões durante o corte e facilita a coleta e produz filmes mais homogêneos. Para a etapa final, desbastou-se um degrau que formará a base larga do tronco de pirâmide, o que permite a obtenção de cortes sem deformações dos filmes ultrafinos, Figura 4c. Deve-se evitar desbaste em forma de bastonete, Figura 4d. Esta forma de base pode ocasionar um enrugamento do filme ultrafino obtido por ultramicrotomia.

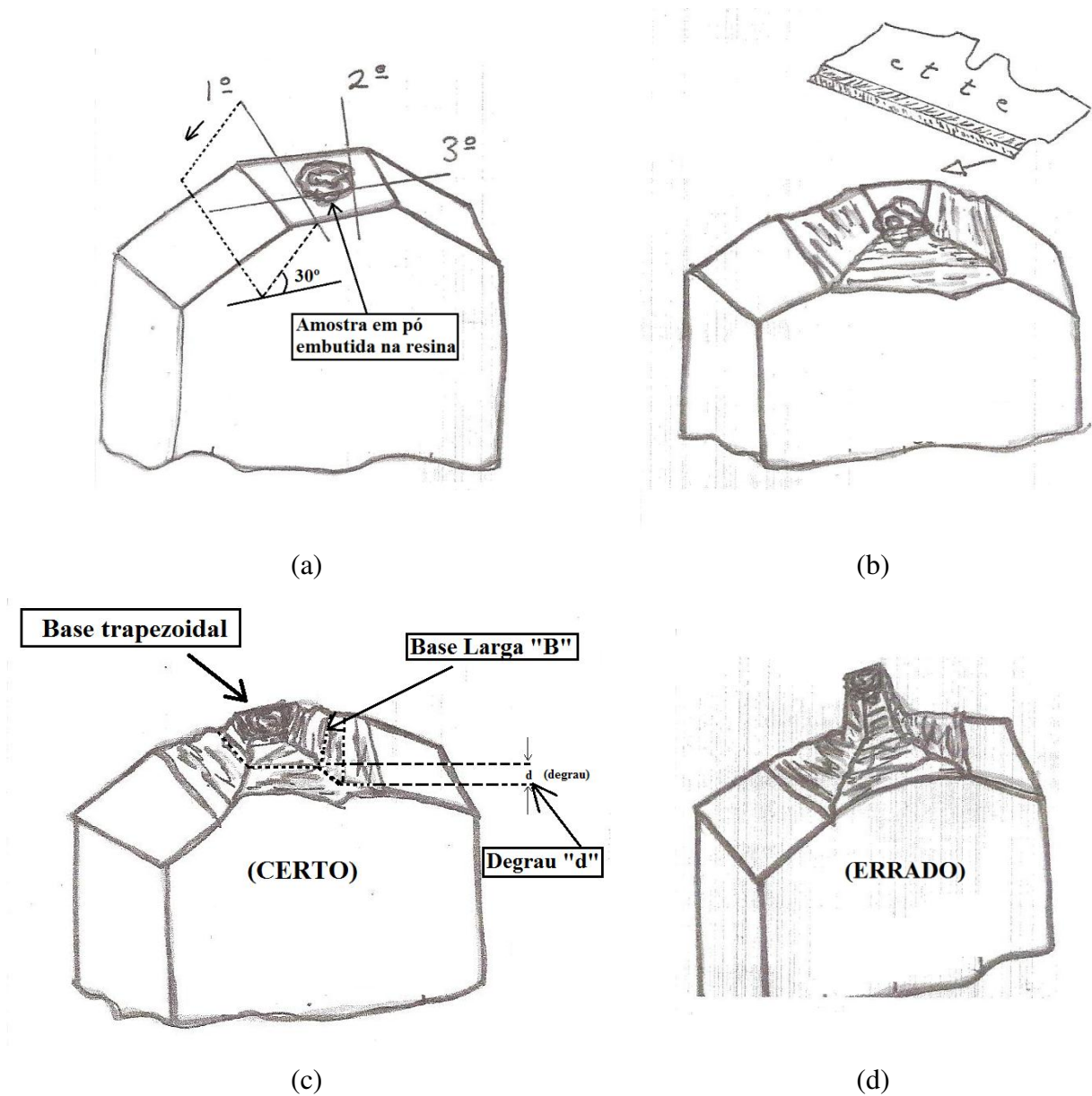


Figura 4. Metodologia para a confecção de um tronco de pirâmide para obtenção de cortes ultrafinos. (a) Cortes oblíquos formando o tronco de pirâmide, (b) Desbaste horizontal (c) Recorte final com um pequeno degrau “d” e base larga “B” que é a base maior do tronco de pirâmide, (d) Forma da base em bastonete com base fina. Fonte: (DOLDER, 199?). Adaptado.

A Figura 5 ilustra a micrografia do tronco de pirâmide confeccionado observado pelo estereomicroscópio óptico (Olympus, OLYMPUS 5Z61, Tóquio, Japão) equipado com câmera de aquisição PAXCAM5 e software para aquisição de imagens de PAX-it. Observamos partículas de nanocompósito embutidas na resina epóxi. Também observamos a base trapezoidal maior e

menor. O trapézio obteve base maior de 1,26mm, base menor de 1,16mm e lateral de 1,33mm. A área do trapézio é $1,54 \text{ mm}^2$ e o ângulo interno adjacente a base maior é de 80° . A base menor é a região aonde foi feito o corte de filmes ufinos.

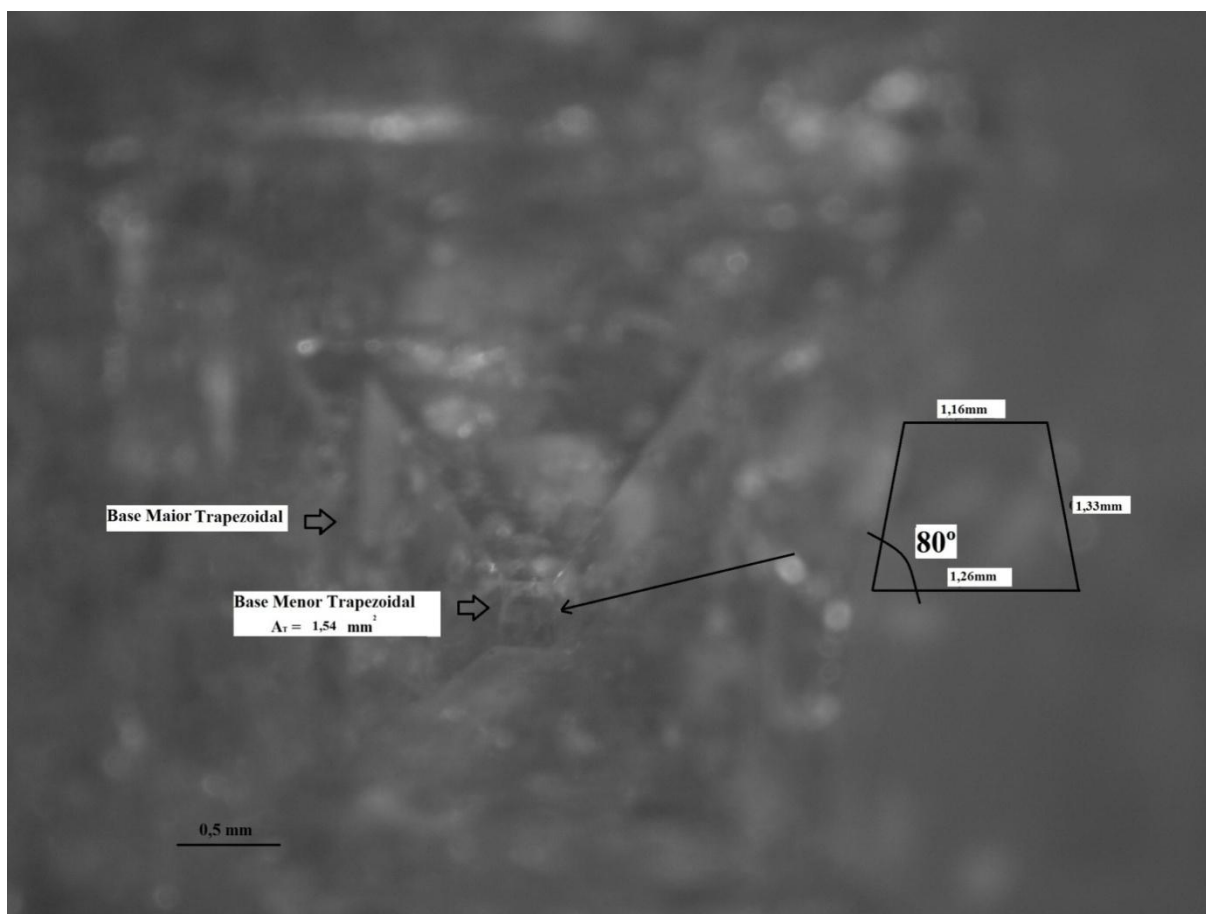


Figura 5. Tronco de pirâmide de base maior quadrada e menor trapezoidal. Também se observa as partículas de nanocompósitos juntamente com bolhas no interior do corpo de prova. As dimensões e ângulo interno da base trapezoidal da amostra também são observados. Aumento de 45X.

9. Após a confecção do tronco de pirâmide, reduziu-se o diâmetro da amostra para que se encaixasse na porta amostra do ultramicrotomo sem possibilidade de deslocamento durante o corte. Para isto utilizou-se uma lixa mash 600.

C.A.2. Obtenção de cortes finos por ultramicrotomia e detalhes da técnica

Para obter filmes ultrafinos de resina com o nanocompósito utilizou-se um ultramicrotomo Leica, ULTRA CUTUCT, Viena-Áustria. Condições de operação: temperatura ambiente, espessura dos filmes finos 120nm, velocidade de corte 2,0mm/s, ângulo de corte da faca de vidro $\theta = 6^\circ$, ângulo de corte em relação ao eixo (0°), facas de vidro com gumes feitos. O procedimento foi realizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Instituto de Biologia (IB) da UNICAMP, Campinas, São Paulo.

Para realização do corte de filmes finos utilizou-se navalhas ou facas de vidro já afiadas. O corte foi realizado na região para cortes fino. A Figura 6 ilustra o a região da faca utilizada para cortes finos.

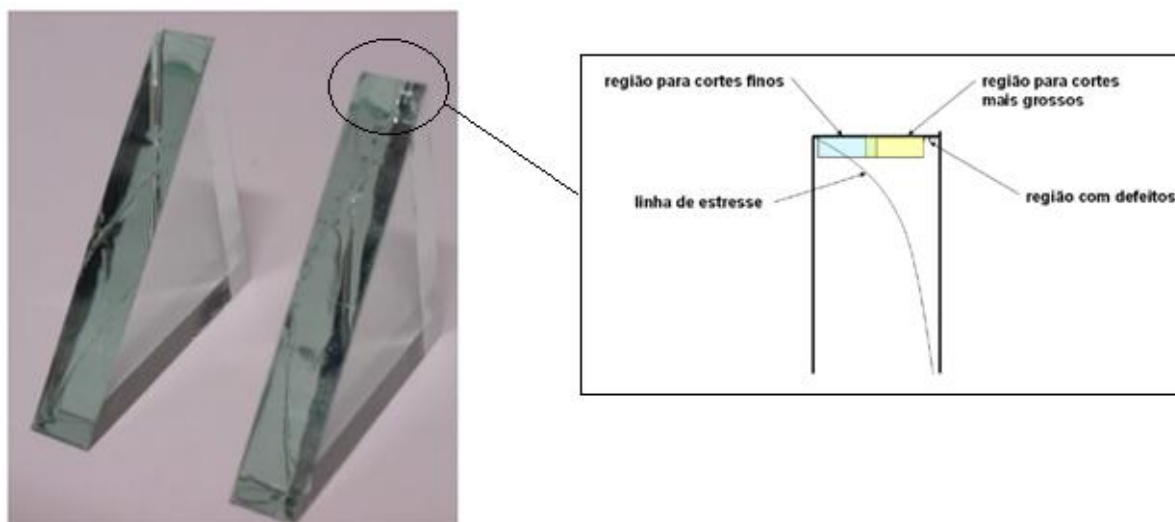


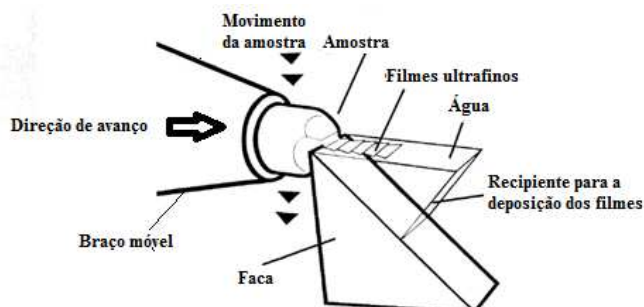
Figura 6. Laminas ou facas de vidro utilizadas na obtenção de cortes ultrafinos. Fonte: (ARAUJO, 2008). Adaptado.

Para o corte utilizando o ultramicrotomo, primeiramente, foi feito o encaixe da amostra no porta amostra do equipamento. Em seguida posicionou-se a faca de vidro com o recipiente para coleta dos filmes adaptado, no qual foi adicionada água para a deposição dos filmes, como ilustra a Figura 7a. Utilizando a ocular do equipamento, aproximou-se a amostra o mais próximo da faca até que a amostra ficou paralela à faca. Pela Figura 7b observamos a amostra encaixada no porta amostra do ultramicrotomo. Observamos, também, pela Figura 7b, a faca e a deposição dos

filmes no recipiente com água logo após o corte dos filmes. Durante o corte dos filmes, existem os movimentos de avanço e movimento da amostra em relação à faca. Estes movimentos são observados pela Figura 17b.



(a)



(b)

Figura 7. (a) e (b) Principais componentes durante o corte da amostra para a obtenção de filmes. Fonte: Adaptado de Araújo(2008) e Wei,Li(1997).

A Figura 8 ilustra a posição correta em que foi feito o corte dos filmes. A posição da base maior do trapézio voltada para a região da faca em que se obtém corte. Desta forma os filmes não tendem a se enrolar, o que impossibilita a visualização por microscopia eletrônica de transmissão.

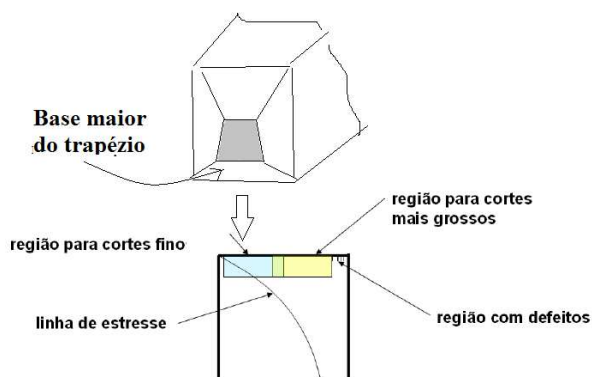


Figura 8. Posição correta de corte ultrafino. Base maior do trapézio da amostra posicionada para a região de para cortes finos da faca. Fonte: Adaptado de Araújo(2008).

C.A.3. A coleta dos filmes para a observação em TEM

Durante o corte da amostra, surgiram esforços e fratura na amostra que permitiram um bom corte do filme. A Figura 9a mostra a ação destes esforços durante o corte. A Figura 9b mostra o início da fratura e a propagação da trinca que facilita a obtenção do filme. Após o corte do filme, este transferiu-se para a água do recipiente, onde ficou boiando como mostra a Figura 9c. Um detalhe importante para uma boa transferência dos filmes para a água é que o recipiente para a coleta das amostras tem que estar preenchido com água até o limite de sua borda. Isto facilita a transferência do filme recém cortado para a água. Este detalhe pode ser observado pela Figura 9c.

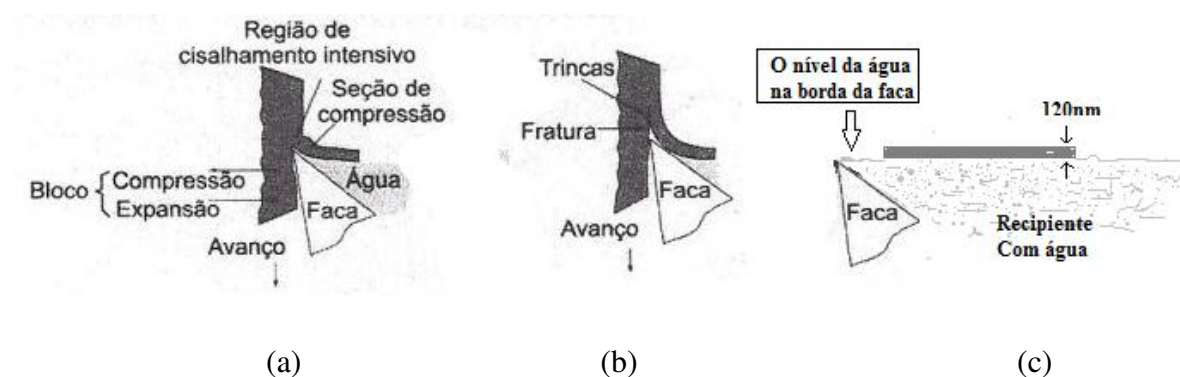


Figura 9.(a) Ação dos esforços na amostra durante o corte, (b) Fratura durante o corte, (c) Fonte: Adaptado de Correa(2007).

Após a transferência do filme cortado para o recipiente com água, iniciou-se a coleta dos filmes que estavam boiando sobre a água. Para a coleta dos filmes foi utilizada uma argola ou perfect loop (Electron Microscopy Sciences, EUA). A Figura 10 mostra uma argola semelhante a que foi utilizada.



Figura 10.Argolas artesanais ou Perfect Loop para a coleta dos filmes ultrafinos sobre a água. Fonte: Adaptado de Electron Microscopy Science (2010).

Após a coleta os filmes foram transferidos da argola para uma grade de cobre de 3mm de diâmetro com filme de carbono mesh 400 (TED PELLA, UEA). Esta grade de cobre foram introduzidas ao microscópio, juntamente, com os filmes finos. O filme de carbono tem uma espessura de 3nm e tem a função de conduzir o feixe de elétrons durante a microscopia eletrônica. A Figura 11 mostra um esquema da grade de cobre utilizada.

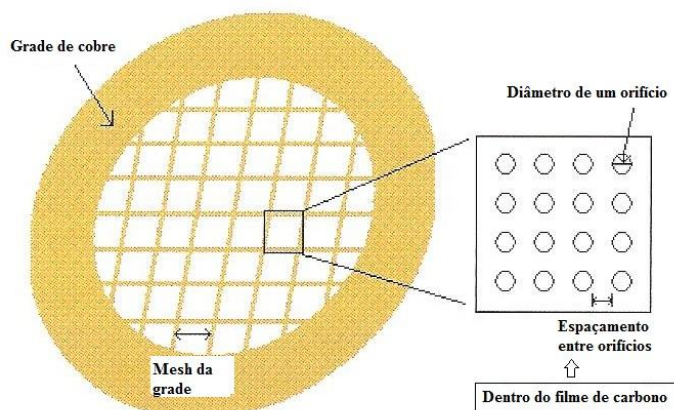


Figura 11. A grade de cobre mostrando o mesh da grade recoberta com filme de carbono de 3nm o qual facilita a condução do feixe de elétron do MET. Fonte: Electron Microscopy Science, (2006).

Para a realização da coleta dos filmes, as seguintes etapas, observadas na Figura 12, foram seguidas segundo Electron Microscopy Science(2010). São elas:

1. Após o corte, os filmes encontravam-se boiando na água. Submerge-se a argola e centra-se abaixo dos filmes que estão boiando sobre a água.
2. Levanta-se, lentamente, a argola que estava submersa até posicionar os filmes dentro da argola.
3. Retira-se a argola lentamente da água. Formando uma gota de água dentro da argola. Nesta gota encontrava-se contida os filmes cortados.
4. Posiciona-se a argola contendo a gota de água com os filmes sobre a grade de cobre.

5. Aproxima-se a argola da grade de cobre até que ela entrou em contato com a gota que estava na argola.
6. Espera-se alguns segundos até que a gota contendo os filmes migre, por tensão superficial, para a grade de cobre.
7. Utilizando uma pinça, separa-se a grade de cobre da argola. Espera-se 17 minutos até que a água seja evaporada. Neste ponto, a amostra está pronta para a observação por TEM.

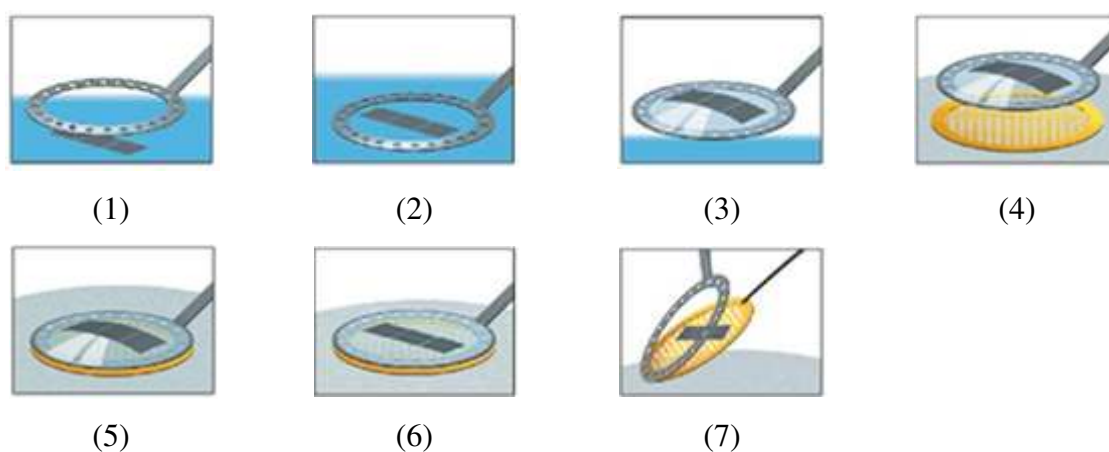


Figura 12. Etapas para a coleta da amostra e sua deposição sobre a grade de cobre para a análise em microscopia eletrônica de transmissão. Fonte: Adaptado de Electron Microscopy Science (2010).

C.B. Método da gota de solução.

Este apêndice apresenta uma técnica de observação da argila em microscópio eletrônico de alta resolução HRTEM.

Para a observação em HRTEM da argila utilizada como reforço no nanocompósito polimérico foi adicionada 0,5g de argila em um bécker contendo 50ml de álcool. Agitou-se a solução, manualmente, com um auxílio de um bastão de vidro resultando em uma solução coloidal. Utilizando uma pipeta automática (KACOL, ASD0010 10/100ul, Brasil) transferiu-se uma gota da solução para uma grade de cobre de 3mm de diâmetro contendo um filme de

carbono. Esperou-se a evaporação do álcool resultando somente a argila sobre a grade de cobre (TED PELLA, EUA) mesh 400, a qual foi levada para análise por HRTEM.

APÊNDICE D - Metodologia para preparação de amostras para MEV.

Este apêndice mostra algumas três técnicas de preparação de amostra (D.1, D.2, D.3) para análise em microscopia eletrônica de varredura MEV.

D.1. Preparação de amostra para análise em microscopia eletrônica de varredura MEV2.

Para a preparação da amostra utilizou-se argila em pó e foi utilizado um equipamento denominado Sputter (BAL-TEC, SCD050 SPUTTER COATER, Wetzlar, Alemanha), utilizado para deposição de filme de carbono sobre a amostra a ser analisada em microscopia eletrônica de varredura. O recobrimento da amostra com um filme de carbono facilita a condução dos elétrons sobre a amostra, melhorando a imagem obtida. Para o recobrimento da argila com carbono, utilizou-se um filme de carbono com diâmetro 10mm e densidade 0,70g/ml (TED PELLA INC, EUA). A análise foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

D.2. Preparação de amostra para análise em microscopia eletrônica de varredura MEV1.

Neste caso não houve uma preparação de amostra especial para análise neste microscópio. Para que ocorresse esta análise a amostra, da argila em pó foi depositada sobre um porta-amostra e levada diretamente ao microscópio.

D.3 Preparação de amostra para análise em microscopia eletrônica de varredura MEV4.

Na preparação de amostra de látex, utilizou-se uma solução aquosa com 5ml de água e 5ml de álcool e foi adicionado 5ml do látex com 3% de argila. A mistura foi adicionada a um borrifador manual utilizado para gerar microgotas. As microgotas foram geradas pelo borrifador manual em direção ao porta-amostra. Após a adição das microgotas da solução ao porta-amostra, o mesmo foi levado a um dissecador ficando um tempo de 24 horas antes da análise em MEV.

Para a preparação da amostra de argila pura foi utilizada uma solução contendo 10ml de água e 10 ml de álcool aonde foi adicionada 0,5g de argila em pó. A mistura foi adicionada a um borrifador manual utilizado para gerar as microgotas sobre um porta amostra. Após a adição das microgotas da solução ao porta-amostra, o mesmo foi levado a um dissecador ficando um tempo de 24 horas antes da análise em MEV.

Nos dois casos utilizou-se um recobrimento metálico com um equipamento Sputter Coater POLARON(VG Microtech, SC7620 (Inglaterra)).

APÊNDICE E - Preparação da amostra para a variação do potencial zeta (Z_p) com o pH da solução.

Para realização deste experimento a caulinita tem que estar em uma solução aquosa 0,01M de cloreto de potássio (KCl) que é um eletrólito neutro. Para isto foi feito os seguintes passos:

- a. Preparou-se uma solução de 0,01M de KCl a partir de uma solução 3M de (KCl, Analion, Brasil).
- b. Utilizou-se uma solução ácida de 0,05M e 1M de ácido clorídrico (HCl, Synth, 36,5-38%, Brasil).
- c. Utilizou-se solução básica 1M de hidróxido de sódio (NaOH, Fmaia, 97%, Brasil).
- d. Utilizou-se uma amostra de 0,05g de caulim.

A Figura 1 ilustra o sistema de titulação utilizado na medição do pH. Pela figura observa-se as seguintes partes:

1. O titulador (Malvern Instruments, Autotitrator MPT-2, United Kingdom) utilizado na medição.
2. Recipiente aonde é depositada a amostra de argila a ser medida.
3. Unidades de distribuições aonde existem três recipientes titulantes. Cada recipiente ficará com uma solução com diferentes concentrações: 0,05M, 1M de HCl e 1M de NaOH.
4. Unidade de agitação magnética da amostra.
5. Sonda de pH para monitorar o pH da amostra de argila que se encontra em um recipiente contendo uma solução de 0,01M de KCl que é um eletrólito neutro.
6. Válvula de restrição integrada ao Zetasizer Nano (Malvern Instruments, MPT-2 Multi Purpose Titrator, United Kingdom), que assegura que o fluido entra em estado estacionário para a medição do Z_p . Um inconveniente que pode ocorrer é a entrada de bolhas de ar neste sistema, e desta forma, podendo não mais medir o Z_p .

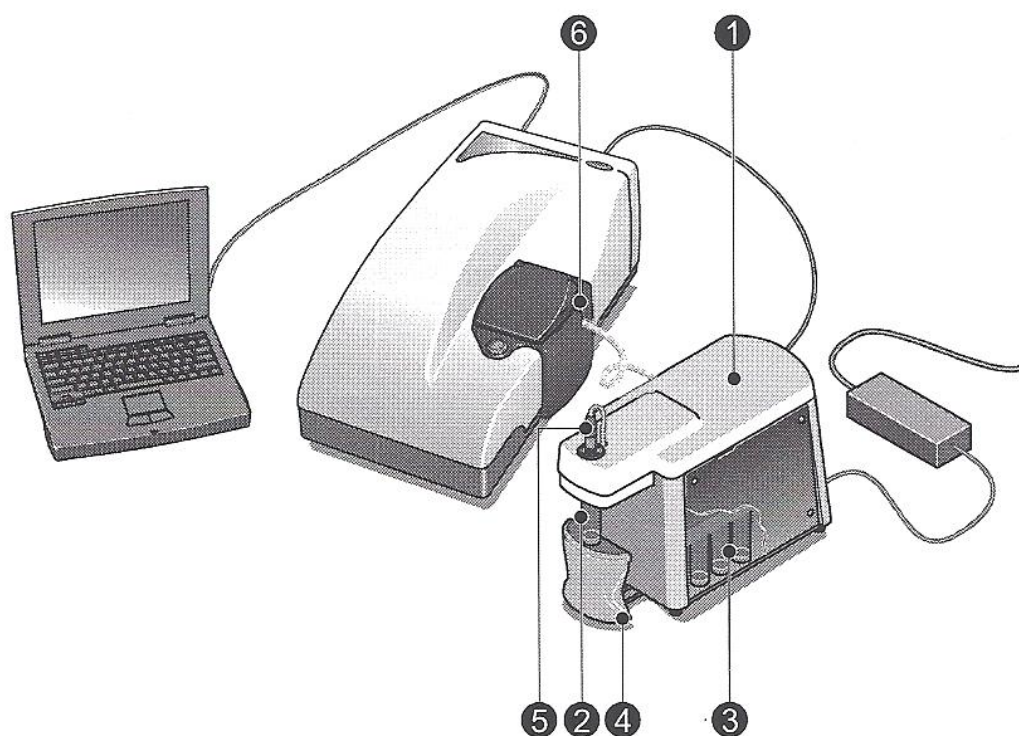


Figura 1. Esquema do sistema de titulação utilizado para a medição do Zp com o pH. Fonte: Adaptado de User Manual Malvern(2007).

ANEXO

O funcionamento do TEM baseia-se em uma projeção de elétrons através de fatias muito finas do material a ser analisado (normalmente entre 70-100nm), o que possibilita obter uma imagem bi-dimensional em uma tela fosforescente ou filme fotográfico. Segundo Azevedo, (2006) quanto o feixe de elétron atinge a superfície da amostra, gera vários tipos de emissões ou sinais. Os elétrons incidentes na amostra podem ser absorvidos pelo material ou passarem através da amostra fatiada finamente. Os elétrons que passam através da amostra são denominados de elétrons transmitidos. Estes elétrons não sofrem qualquer tipo de interação com o material, ou seja, não são desviados. Os que sofrem desvios com perda de energia ao incidirem são os elétrons transmitidos elasticamente. Os que sofrem desvios sem perderem energia ao incidirem são os transmitidos inelasticamente.

Segundo Azevedo (2006), Correa (2007) os elétrons que passaram através da amostra em forma de filmes finos são os utilizados em microscopia eletrônica de transmissão. Desta forma revela informações importantes sobre a estrutura da amostra. As Figuras 30a, b e c mostram os esquemas dos três modos de obtenção de imagens por meio do TEM. A Figura 30a mostra o modo de operação convencional em que observa-se imagens de campo claro que são devido aos feixes de elétrons transmitidos e imagem de campo escuro devido ao feixe de elétrons difratados. Na Figura 30b a imagem com incidência de difração de raios X da amostra para observar a cristalinidade da amostra. E na Figura 30b observa-se a imagem em alta resolução em que é possível observar colunas atômicas.

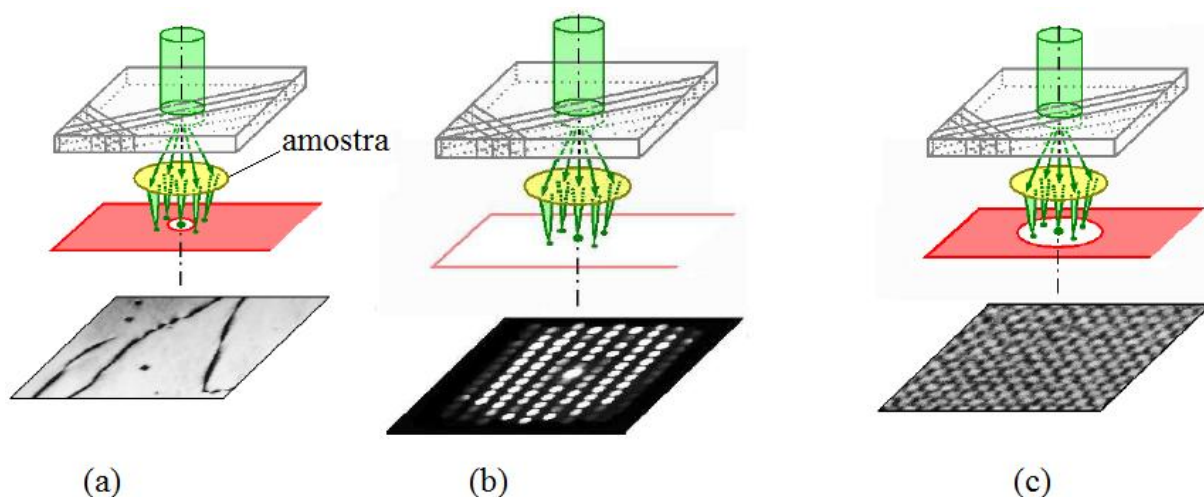


Figura 30. Interação da amostra com os elétrons em TEM. Modo de obtenção de imagens por TEM: (a) Imagem convencional, (b) Difração de raios X da amostra e (c) Imagem de alta resolução (HRTEM). Fonte: (GAUTHIER, 2011). Adaptado.

Segundo Azevedo (2006) e Correa (2007) os elétrons transmitidos inelasticamente podem ser separados, com auxílio de acessórios como filtros magnéticos, em vários níveis de energia para a determinação da composição química e o estado de oxidação do material analisado.

Azevedo (2006) e Correa (2007) o sucesso do uso de TEM na área de nanomateriais depende de alguns fatores como da espessura do material, tipo de morfologia, técnica de preparação, composição química e área a ser analisada.

Segundo Santos (1989), Ruhle, Wilkens, 1996;Correa., 2007 Figura 31 ilustra as três partes que o TEM é dividido. A função de cada uma das três partes são as seguintes: (i) Canhão de elétrons ou fonte de elétrons de alta energia juntamente com lentes condensadoras. Essas lentes permitem o foco dos elétrons sobre a amostra (ii) Conjunto de lentes objetiva e projetora responsáveis pelo aumento da imagem. (iii) Câmera detectora de sinais.

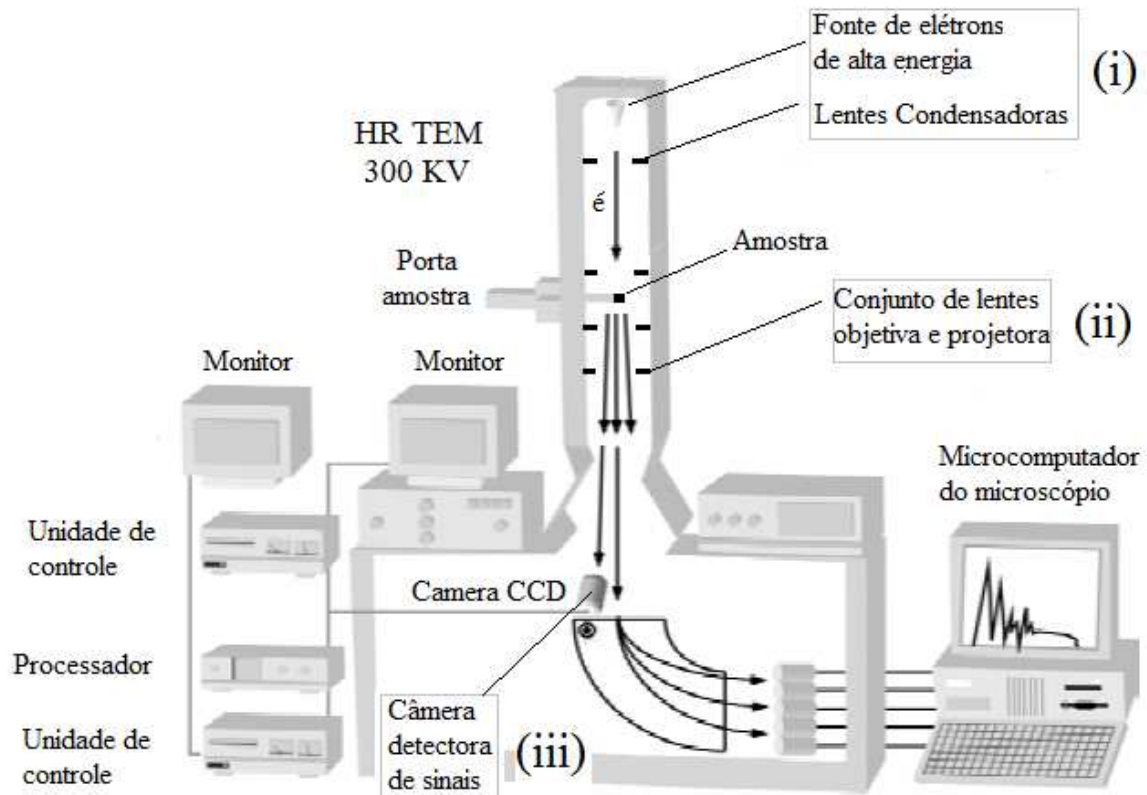


Figura 31. Principais componentes e funcionamento básico do microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução HRTEM operado com 300kV utilizado neste trabalho. Fonte: Adaptado de Tamaka, Sueda, Yoshida(2010).

Segundo Correa (2007) o poder de resolução de um microscópio é uma medida da sua capacidade em tornar pontos próximos em um objeto distinguíveis na imagem. Segundo Ge, Gogotsi (2003) o poder de resolução de um microscópio ótico de luz convencional é semelhante a do microscópio eletrônico.

Uma resolução ótima em um microscópio ótico e eletrônico de transmissão é definida pelo critério de Rayleigh. Berry (2010) Este critério estabelece que a menor distância entre dois pontos pode ser distinguida uma da outra. Assim a resolução (δ) é expressa por:

$$\delta = \frac{0,61 \lambda}{\mu (\sin \beta)} \quad (1)$$

Onde λ é o comprimento de onda da fonte de luz, μ o índice de refração do meio e $\text{sen}\beta$ é abertura numérica da lente que é aproximadamente igual a 1,0.

De acordo com a equação de d'Broglie há uma correlação entre o comprimento de onda (λ) e a energia (E) da fonte de radiação empregada:

$$\lambda = \frac{1,22}{E^{0,5}} \quad (2)$$

Segundo Correa (2007) E é medido em elétron-volts (eV ou a medida da voltagem de aceleração do microscópio) e λ em nanômetros (nm). Desta Forma para um microscópio atuando com 100kV com um valor de $\lambda = 0,004\text{nm}$ calculamos, pela Equação 4, e obtemos uma resolução metade de λ , ou seja, $\delta = 0,0023\text{nm}$. Segundo Berry (2010) para 200kV calcula-se uma resolução de 0,0016nm. Um TEM comum pode ser operado numa faixa de 60 a 200kV. Microscópios de alta resolução HRTEM operam numa faixa de 300k e 400kV.