

**Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Departamento de Físico-Química**

Tese de doutorado

**Nanocompósitos poliméricos com
argila preparados a partir de dispersões
aquosas: efeito dos contra-íons e auto-
adesão**

Fábio do Carmo Bragança

Orientador: Fernando Galembeck

Campinas
Abril de 2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

B73n Bragança, Fábio do Carmo.
Nanocompósitos poliméricos com argila preparados a partir de dispersões aquosas: efeito dos contra-íons e auto-adesão / Fábio do Carmo Bragança. -- Campinas, SP: [s.n], 2008.

Orientador: Fernando Galembeck.

Tese - Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. Nanocompósitos. 2. Interações eletrostáticas.
3. Látex. 4. Laminados. I. Galembeck, Fernando.
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
Química. III. Título.

Título em inglês: Polymer clay nanocomposites prepared in aqueous medium: electrostatic interactions and self-adhesion

Palavras-chaves em inglês: Nanocomposite, Electrostatic interactions, Latex, Laminates

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Fernando Galembeck (orientador), Oswaldo Luiz Alves (IQ-UNICAMP), Maria do Carmo Gonçalves (IQ-UNICAMP), Miguel Jafelicci Junior (IQ-UNESP), Regina Célia Reis Nunes (IQ-UFRJ)

Data de defesa: 22/04/2008

Dedico este trabalho a minha esposa
Luciana e aos meus pais
Elcy (sempre presente) e Elion pelo
carinho e incentivo durante esta jornada.

Agradecimento

Ao professor Fernando Galembeck, pela orientação e pelas inúmeras oportunidades de aprendizado oferecidas durante a realização deste trabalho.

A Maria do Carmo, Ana e Fernanda, pela ajuda nos problemas do dia-a-dia.

Aos amigos do laboratório Leonardo, Rubia, Cristiane, Camila, Mauro, Elisângela, Rafael, Ádamo, Melissa, César, Marilene, Tiago, Yara, João Pedro, Sérgio Bertazzo, Fábio Fernandes e Guilherme, pelo companheirismo.

Ao Sérgio Augusto V. Jannuzzi, pela ajuda competente no trabalho com os laminados nanoestruturados.

A amiga e pesquisadora Márcia Rippel, pelas discussões científicas que muito contribuíram para este trabalho e pelo cafezinho nos momentos estratégicos.

Aos mais que amigos Jonas Augusto, Renato Rosseto e Heloisa Schumacher, pelo convívio fraterno em todas as horas.

Ao Carlos Leite, pelo valioso treinamento na operação dos microscópios eletrônicos e pelas discussões científicas.

Aos técnicos do IQ Simone, Lea, Raquel, pela disposição e ajuda na operação de alguns dos equipamentos utilizados para a realização deste trabalho.

A minha esposa Luciana pela paciência durante os anos.

Ao meu pai, por sempre me oferecer infra-estrutura física e psicológica para a minha formação.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

E a todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

Curriculum Vitae

Dados Pessoais

Fábio do Carmo Bragança
Brasileiro, nascido em Vitória- ES em 15/4/1975.

Endereço residencial: Rua Agostinho Pattaro, 175 – fundos
Barão Geraldo – Campinas, SP – Brasil CEP 13084-095
Telefone: (19) 91431716
E-mail: fcbraganca@gmail.com

Formação Acadêmica

1998 – 2002: Bacharel em Química – Universidade Federal de Viçosa-MG, Brasil.

2002 – 2004: Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais – Universidade São Francisco-SP, Brasil. Dissertação: Propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e de biodegradação de blendas de policaprolactona/acetato de celulose. Orientação: Derval dos Santos Rosa.

Experiência Profissional

2006 – 2006: Estágio docente - Universidade Estadual de Campinas. Disciplinas: Físico-química II (QF 531) e Processamento de polímeros (QG 952).

2003 – 2003: BASF S.A. – Complexo Químico de Guaratinguetá – SP.
Laboratórios de controle ambiental e laboratório de químicos de performance.

2002 – 2002: Instrutor de Química, Universidade São Francisco – SP.

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

1. Braganca, F. C.; Valadares, L. F.; Leite, C. A. P.; Galembeck, F. Counterion Effect on the Morphological and Mechanical Properties of Polymer-Clay Nanocomposites Prepared in an Aqueous Medium *Chemistry of Materials* **2007**, 19, 3334-3342.

2. Valadares, L. F.; Braganca F. C.; Silva, C. A., Galembeck, F. Low Energy-Loss EFTEM Imaging of Thick Particles and Aggregates *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, 309, 140-148.

3. Galembeck, F.; Valadares, L. F.; Braganca F. C.; Gouveia R, F.; Silva, M. C. V. M. Morphology and Microchemistry of Colloidal Polymers *Macromolecular Symposia* **2007**, 245-246, 307-314.
4. Rosa, D. S.; Guedes, C. G. F.; Casarin, F.; Braganca, F. C. The effect of the Mw of PEG in PCL/CA blends *Polymer Testing* **2005**, 24, 542-548.
5. Braganca, F. C.; Rosa, D. S. Thermal, mechanical and morphological analysis of poly(ϵ -caprolactone), cellulose acetate and their blends *Polymers for Advanced Technologies* **2003**, 14, 669-675.

Capítulo de livro

1. Rosa, D. S.; Braganca, F. C. Polycaprolactone/cellulose acetate and their blends. In: Chemical Engineering Transactions. Sauro Pierucci. (Ed.). Pisa: Aidic Servizi, 2003, v. 3, p. 1797-1802.

Registro de inovação ou patente

1. Nanocompósitos intercalados e/ou esfoliados obtidos pela adição direta de filossilicatos na forma de pó a polímeros coloidais na forma de látex (Protocolo INPI 018070016455).
2. Processo para a obtenção de laminados nanoestruturados auto-adesivos (enviado a Inova em 30 de maio de 2007).
3. Processo de preparação de nanocompósitos poliméricos com argila e outros sólidos inorgânicos hidrofílicos (enviado a Inova em 21 de novembro de 2007).
4. Processo de preparação de um novo tipo de Masterbatch (em elaboração).

Prêmios

Vencedor do II Prêmio Assintecal/ Petrobras de tecnologia em adesivos e processos de colagem para calçados - Processo de laminação de filmes nanoestruturados auto-adesivos para a indústria de calçados.

Participação em congressos

Dezessete participações em congressos nacionais e internacionais.

Resumo

Este trabalho mostra a influência das interações eletrostáticas nas propriedades físicas e morfológicas de nanocompósitos poliméricos com argila preparados a partir de dispersões aquosas, e as características estruturais de laminados nanoestruturados auto-adesivos preparados com borracha natural e argila.

A preparação dos nanocompósitos envolveu a utilização de argilas produzidas através da troca do sódio por potássio, lítio e cálcio e a mistura destas com um látex estireno-acrílico sintetizado em laboratório. O tipo e o grau de hidratação dos cátions influenciaram de maneira significativa as propriedades mecânicas dos nanocompósitos. Mapas elementares baseados em espectroscopia por perda de energia de elétrons mostraram que os contra-íons estão presentes nas regiões onde se sobrepõem polímero e argila. Este resultado forneceu subsídios para a proposição de um modelo, onde os contra-íons atuam como uma ponte iônica entre as lâminas de argila e a matriz polimérica, ambas contendo excesso de cargas negativas.

O modelo de adesão eletrostática mediada por contra-íons foi aplicado com sucesso na preparação de nanocompósitos com polietileno de baixa densidade e argila em meio aquoso. Os nanocompósitos preparados apresentaram aumento de aproximadamente 40% no módulo elástico frente ao polímero puro, quando 4% em massa de argila foi incorporado à matriz.

Para a preparação dos laminados auto-adesivos, filmes nanocompósitos com propriedades mecânicas diferentes, em função da quantidade de argila incorporada à matriz, mas altamente compatíveis por possuírem a mesma matriz polimérica, foram unidos sem a utilização de adesivos ou tratamentos superficiais para aumentar a compatibilidade entre eles. Microtomografias de raios X, ensaios mecânicos e microscopia eletrônica de varredura acoplada a um feixe iônico focalizado (SEM/FIB) permitiram verificar que, sob estresse mecânico e de intumescimento, os filmes rompem no interior permanecendo a interface entre eles fortemente conectada.

Abstract

This Thesis demonstrates the influence of electrostatic interactions on the physical and morphological properties of polymer clay nanocomposites prepared in aqueous medium and the characteristics of self-adhesive natural rubber/clay laminate nanocomposites.

Na-montmorillonite (Na-MMT) and its ion-exchanged derivatives (K-, Li-, Ca-MMT) were used to make nanocomposites by mixing with a low-T_g styrene-acrylic latex; these materials were used to verify the effects of counterions on nanocomposite morphology and mechanical properties. The monovalent cation clays form exfoliated/intercalated nanocomposites with more than 10-fold increase in modulus, as compared to the pristine polymer, and ~ 200 % increase in tensile strength. Li-MMT nanocomposites mechanical properties are strongly dependent on the extent of drying, as expected considering that these ions are strongly hydrated. Analytical electron micrographs show that the counterions are always accumulated in the domains containing clay and polymer, both carrying excess negative charges.

The electrostatic interaction model was applied to making low density polyethylene and clay nanocomposites, in aqueous medium. The nanocomposite elastic modulus increases about 40% as compared to the pure polymer, thus verifying again the model. This result was attained adding 4% of Na-MMT to the polymer matrix.

The assemblage of the self-adhesive laminates was made by joining natural rubber/clay nanocomposite films with different mechanical properties without using any adhesive or surface treatment. The joined nanocomposite films showed different properties due to their different clay contents but they show high compatibility since both use the same rubber matrix. X-ray microtomography, mechanical tests and electron microscopy with a focused ion beam showed that, under mechanical and swelling stress, the laminates undergo bulk fracture while keeping the interfaces strongly connected.

Lista de abreviaturas

BEI	Imagem de elétrons retroespalhados
CCD	Tipo de câmera digital
E	Campo elétrico
EDX	Espectroscopia por energia dispersiva de raios-x
EELS	Espectroscopia por perda de energia de elétrons
ESD	Diâmetro da esfera equivalente
ESI	Imagem por espectroscopia de elétrons
HF	Ácido fluorídrico
HNO ₃	Ácido nítrico
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
ICP OES	Espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado
KCl	Cloreto de potássio
LiCl	Cloreto de lítio
CaCl ₂	Cloreto de cálcio
L	Comprimento
LMIS	Fonte de metal líquido
m	Massa
MMT	Argila montmorilonita
n	Índice de refração
NR	Borracha natural
Pt	Platina
SBR	Borracha de estireo-butadieno
SDS	Dodecil sulfato de sódio
SE	Elétrons secundários
SEI	Imagem de elétrons secundários
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
TEM	Microscópio eletrônico de transmissão
t	Tempo
T	Temperatura
T _f	Temperatura de fusão
W	Tungstênio
η	Viscosidade
ε	Permissividade
ξ	Potencial zeta
λ	Comprimento de onda

Lista de unidades

Å	Angstrom
cm	Centímetro
°C	Grau Celsius
eV	Elétronvolt
g	Gramma
keV	Quiloelétronvolt
kV	Quilovolt
L	Litro
mL	Mililitro
mm	Milímetro
nm	Nanômetro
V	Volt
μL	Microlitro
μm	Micrômetro

Lista de Tabelas

Tabela 1. Técnicas utilizadas na produção de nanocompósitos. _____	10
Tabela 2. Tensoativos utilizados nas sínteses dos látexes estireno-acrílico. A tabela mostra o nome comercial do tensoativo, a base química, o número de óxido de eteno por molécula de tensoativo e a denominação dada ao látex. _____	60
Tabela 3. Parâmetros utilizados na análise ICP OES das argilas que passaram por processo de troca iônica. _____	63
Tabela 4. Diâmetro efetivo e potencial zeta das partículas dos látexes estireno-acrílico sintetizados com diferentes tensoativos. _____	64
Tabela 5. Aumento no espaçamento interlamelar nos nanocompósitos preparados, em relação à argila pura. _____	68
Tabela 6. Teor de sólidos, diâmetro efetivo, potencial zeta e pH do látex estireno-acrílico sintetizado com RE 40. _____	70
Tabela 7. Concentração de elementos de interesse nas argilas que passaram por troca iônica obtidos experimentalmente por ICP OES. _____	72
Tabela □. Densidade, viscosidade e pH das argilas que passaram por processo de troca iônica. _____	74
Tabela □. Espaçamento interlamelar da argila Na-MMT e das que passaram pelo processo de troca iônica. _____	75
Tabela 10. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos preparados com látex RE 40 e 10 phr de Ca-, Li-, K- e Na-MMT e a mistura de Na- e Ca-MMT. _____	81
Tabela 11. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos preparados com látex RE 40 látex 10 phr de Ca-, Li-, K- e Na-MMT secos a 120 °C. ^{iv} _____	82
Tabela 12. Espaçamento interlamelar da argila Ca-, Li-, K- e Na-MMT e dos nanocompósitos preparados com 10phr destas argilas e secos a 60 e 120 °C. _____	85
Tabela 13. Valores extraídos da análise termogravimétrica dos nanocompósitos preparados com látex RE 40 e argilas que passaram por processo de troca iônica. _____	90
Tabela 14. Quantidades de água, argila e polímero utilizadas para a preparação de compósitos com 2 e 10% de argila através de mistura direta. _____	109
Tabela 15. Especificações de controle do processo de injeção _____	111
Tabela 16. Propriedades mecânicas obtidas no ensaio de tração dos compósitos de polietileno e argila secos sob agitação e processados em extrusora dupla-rosca. _____	113
Tabela 17. Tensão e módulo obtidos no ensaio de flexão dos compósitos de polietileno e argila secos sob agitação e processados em extrusora dupla-rosca. _____	113
Tabela 1 □. Propriedades mecânicas do compósito de polietileno oxidado e argila. _____	116

Tabela 19. Propriedades mecânicas obtida no ensaio de tração do compósito de polietileno e argila preparados com 4 e 8 % de argila segundo a metodologia de adsorção. _____	118
Tabela 20. Tensão máxima e módulo obtidos no ensaio de flexão dos nanocompósitos com 4 e 8 % de argila preparados segundo a metodologia de adsorção. _____	118
Tabela 21. Módulo elástico de nanocompósitos preparados com polietileno e argilas organicamente modificadas. _____	126
Tabela 22. Identificação dada aos laminados segundo a composição e a condição experimental a que foram submetidos. _____	136
Tabela 23. Espaçamento interlamelar dos filmes com 5 e 30 % de argila utilizados na confecção dos laminados. Análise feita expondo-se o topo e no fundo dos filmes. _____	139
Tabela 24. Propriedades mecânicas dos laminados nano-estruturados prensados, aquecidos e dos filmes de referência. _____	148
Tabela 25. Comparação dos valores dos parâmetros mecânicos dos laminados e filmes isolados. _____	151
Tabela 26. Valores do expoente difusional e do ganho de massa máximo para os laminados e filmes de referência. _____	157
Tabela 27. Permeabilidade de xileno nos laminados e filmes de referência. _____	159

Lista de Figuras

- Figura 1.** Ilustração esquemática mostrando a geometria típica de nanopartículas. _____ 5
- Figura 2.** Esquema ilustrativo da representação estrutural dos silicatos lamelares montmorilonita e caulinita. _____ 7
- Figura 3.** Fluxograma simplificado mostrando as três principais técnicas para a obtenção de nanocompósitos poliméricos: polimerização in situ, por solução e por fusão. _____ 9
- Figura 4.** Desenho esquemático de um compósito de polímero com argila mostrando a morfologia de um compósito convencional e de um nanocompósito com morfologia intercalada (I), esfoliada (II) e com aglomerados (III). _____ 12
- Figura 5.** Representação esquemática de um microscópio eletrônico de varredura mostrando seus principais componentes. _____ 28
- Figura 6.** Esquema mostrando os principais componentes de um microscópio eletrônico de transmissão. _____ 37
- Figura 7.** Diagrama esquemático mostrando como as interações inelásticas podem ser utilizadas nas técnicas de EELS e ESI. A imagem em determinada energia corresponde a diferentes tipos de perda de energia, que podem ser utilizadas para a obtenção de informações estruturais e químicas da amostra. _____ 42
- Figura 8.** Esquema ilustrativo da fonte iônica de metal líquido. _____ 45
- Figura 9.** Diagrama esquemático da coluna iônica do FIB. _____ 47
- Figura 10.** Esquema ilustrativo mostrando o princípio de funcionamento do microtomógrafo de raios X. _____ 49
- Figura 11.** Representação esquemática da estrutura química do estireno, acrilato de butila e ácido acrílico, na sequência da esquerda para a direita. Os átomos de carbono estão representados em cinza escuro, os de hidrogênio em cinza claro e os de oxigênio em vermelho. _____ 61
- Figura 12.** Imagens de TEM de submonocamadas dos látexes estireno-acrílico sintetizados com diferentes tensoativos. (a) RE40; (b) RE 120; (c) UTO 200; (d) UTO 230; (e) UMR 400; (f) RE 440 I; (g) RE 440 II; (h) UTN 400 e (i) R1000. _____ 66
- Figura 13.** Imagens de TEM de uma partícula de látex RE 40. (a) imagem de campo-claro ($\Delta E = 0\text{eV}$); (b) imagem em $\Delta E = 25\text{eV}$. _____ 70
- Figura 14.** Imagens de TEM de uma partícula do látex sintetizado com RE 40. (a) imagem de campo claro; (b) mapa elementar de carbono; (c) mapa elementar de oxigênio e (d) mapa elementar de enxofre. _____ 71
- Figura 15.** Imagens de TEM, mapas de elementos químicos e espectros de perda de energia obtidos em submonocamada de látex RE 40 e Na-MMT. (a) imagem de campo claro; (b) mapa de carbono; (c) mapa de silício e (d) mapa de sódio. _____ 77

- Figura 16.** Imagens de TEM de uma submonocamada de látex estireno-acrílico RE 40 e K-MMT feitas em várias energias. (a) imagem de campo claro, (b) imagem em $\Delta E = 50$ eV, (c) imagem em $\Delta E = 100$ eV, (d) imagem em $\Delta E = 150$ eV, (e) imagem em $\Delta E = 200$ eV (f) imagem em $\Delta E = 250$ eV. _____ 79
- Figura 17.** Tensão-deformação de nanocompósitos confeccionados com látex RE 40 e 10 phr de Ca-, Li-, K- e Na-MMT. _____ 81
- Figura 18.** Tensão-deformação de nanocompósitos preparados com látex RE 40 10 phr de Ca-, Li-, K- e Na-MMT secos a 60 e 120 °C. _____ 83
- Figura 19.** Difrátogramas de raios X das argilas Ca-, Li-, K- e Na-MMT e dos nanocompósitos preparados com estas argilas secos a 60 °C. Topo do filme refere-se à face que secou em contato com o ar; fundo do filme refere-se à face que secou em contato com o molde. ____ 84
- Figura 20.** Microtomografias de raio X dos nanocompósitos preparados com látex RE 40 e 10 phr de Ca-, Li-, K- e Na-MMT. _____ 86
- Figura 21.** Ganho de massa em função do tempo para os nanocompósitos preparados com látex RE 40 e 10phr de Ca-, Li- K- e Na-MMT quando imersos em clorofórmio. _____ 88
- Figura 22.** Evidências do aumento de estabilidade térmica dos nanocompósitos preparados com látex RE 40 e 10 phr de Ca-, Li-, K- e Na-MMT. (a) termogramas, (b) macrografia dos filmes aquecidos a 120 °C. _____ 90
- Figura 23.** Imagens de TEM do interior de um filme nanocompósito de RE 40 e 10 phr de Ca-MMT e gráfico da espessura estimada dos agregados de argila neste nanocompósito. ____ 91
- Figura 24.** Imagens de TEM do interior de um filme nanocompósito RE 40 e 10 phr de Li-MMT e gráfico da espessura estimada de agregados de argila neste nanocompósito. _____ 92
- Figura 25.** Imagens de TEM do interior de um filme nanocompósito Re 40 e 10 phr de K-MMT e gráfico da espessura estimada de agregados de argila neste nanocompósito. _____ 92
- Figura 26.** Imagens de TEM do interior de um filme nanocompósito RE 40 e 10 phr de Na-MMT e gráfico da espessura estimada de agregados de argila neste nanocompósito. _____ 92
- Figura 27.** Imagens de TEM do interior dos nanocompósitos preparados com látex estireno acrílico e RE 40 e 10 phr de argila (a) Na-MMT e (b) K-MMT. _____ 93
- Figura 28.** Imagem de TEM e mapas elementares obtidos de cortes finos dos nanocompósitos preparados RE 40 e 10 phr de Ca- e Li-MMT. (a) e (b) imagens de campo claro, (c) e (d) mapas de carbono (e) e (f) mapas de silício (g) mapa de cálcio (h) mapa de lítio. _____ 94
- Figura 29.** Representação esquemática do mecanismo de atuação dos contra-íons positivos (esferas pequenas) na adesão entre as lamelas de argila e o polímero. (1) Dispersão de látex e argila; (2) aproximação das partículas de polímero e argila durante o processo de secagem; (3) contra-íons hidratados intermediando a ligação entre as lâminas de argila e o polímero e (4) contra-íons desidratados ligando as lâminas de argila e a matriz polimérica. _____ 96
- Figura 30.** Difrátograma de raios X das argilas Na-MMT e Ca-MMT, obtidos de dispersões diluídas com 5 % em massa. _____ 98
- Figura 31.** Imagens de SEM do produto obtido com a mistura de LDPE micronizado e argila em moinho coloidal segundo o procedimento de mistura direta. _____ 112

- Figura 32.** Imagem de SEM e mapas elementares obtidos em um corte do compósito de polietileno com 10 % de argila. (a) imagem de elétrons retroespalhados (BEI); (b) ampliação da região marcada em vermelho em (a); (c) mapa de carbono e (d) mapa de silício. _____ 114
- Figura 33.** Imagens de SEM e mapas elementares do produto obtido através da secagem de partículas de polietileno oxidado com argila secos em estufa. (a) imagem de elétrons retroespalhados (BEI), (b) mapa elementar de carbono, (c) mapa elementar de silício e (d) mapa elementar de sódio. _____ 116
- Figura 34.** Difratoograma de raios X do nanocompósito de polietileno Na-MMT obtidos de amostras preparadas segundo a metodologia de adsorção. _____ 117
- Figura 35.** Tensão-deformação para os nanocompósitos polietileno micronizado com 4 e 8 % de argila preparados em meio aquoso segundo a metodologia de adsorção. _____ 119
- Figura 36.** Microtomografias de raio X dos nanocompósitos preparados com LDPE e argila segundo a metodologia de adsorção. (a) LDPE, (b) nanocompósito com 4 % de argila e (c) nanocompósito com 8 % de argila. _____ 120
- Figura 37.** Imagens de TEM do interior do nanocompósito com LDPE e 8 % de argila em massa preparado segundo a metodologia de adsorção. _____ 121
- Figura 38.** Imagem de TEM e mapas elementares obtidos de cortes ultra-finos do interior do nanocompósito de LDPE e 8 % de argila. (a) imagem de campo claro, (b) mapa de silício, (c) mapa de enxofre e (d) mapa de sódio. _____ 122
- Figura 39.** Esquema ilustrativo mostrado os tipos de íons orgânicos mais utilizados para modificar as características de silicatos lamelares e a consequência desta modificação em nanocompósitos. _____ 127
- Figura 40.** Esquema ilustrativo da montagem dos laminados indicando como os filmes com 0,65 mm de espessura foram unidos apenas com o auxílio de um bastão metálico. _____ 135
- Figura 41.** Esquema ilustrativo mostrando a estruturação e as dimensões dos laminados. Laminados do “Tipo A” montados com um filme com 30 % de argila intercalado entre dois filmes com 5 % de argila e laminados do “Tipo B” montados com um filme com 5 % de argila intercalado entre dois filmes com 30 % de argila. _____ 135
- Figura 42.** Difratoogramas de raios X obtidos expondo-se o topo e o fundo dos filmes utilizados na confecção dos laminados. (a) Filme com 5 % de argila e (b) Filme com 30 % de argila. _____ 139
- Figura 43.** Espectros de ATR-FTIR obtidos no topo e no fundo dos filmes com 5 % e com 30 % de argila em massa utilizados na confecção dos laminados. _____ 140
- Figura 44.** Microtomografias de raios X do interior dos laminados. (a) laminado A-P10 e (b) laminado B-P10. _____ 141
- Figura 45.** Imagem de MEV (SEI) e esquema identificando como o laminado A-P10 foi montado. _____ 142

- Figura 46.** Imagem de SEM e mapas elementares obtidos da superfície de corte do laminado A-P10, mostrando a interface formada pelo fundo do filme com 5 % com o fundo do filme com 30 % de argila. (a) Imagem de elétrons secundários (SEI); (b) mapa de carbono; (c) mapa de sódio e (d) mapa de silício. _____ 143
- Figura 47.** Imagem de SEM e mapas elementares obtidos da superfície de corte do laminado A-P10, mostrando a interface formada pelo fundo do filme com 5 % com o topo do filme com 30 % de argila. (a) Imagem de elétrons secundários (SEI); (b) mapa de carbono; (c) mapa de sódio e (d) mapa de silício. _____ 144
- Figura 48.** Imagens de SEM/FIB dos filmes com 5 e 30 % de argila e na interface entre os filmes. _____ 146
- Figura 49.** Tensão-deformação dos laminados de borracha natural e argila submetidos a diferentes condições experimentais. (a) laminados tipo A e (b) laminados tipo B. _____ 149
- Figura 50.** Imagens da região de fratura de um corpo de prova do laminado A-A120 ensaiado mecanicamente. (a) imagem de elétrons secundários (SEI), (b) imagem de elétrons secundários com ampliação de 80 vezes. _____ 153
- Figura 51.** Imagens da região de fratura de um corpo de prova do laminado B-P10 ensaiado mecanicamente. (a) imagem de elétrons secundários (SEI), (b) imagem de elétrons secundários com ampliação de 150 vezes. _____ 153
- Figura 52.** Ganho de massa em função do tempo dos laminados e dos nanocompósitos utilizados como referência quando imersos em xileno. (a) laminados tipo A e (b) laminados tipo B. _____ 155
- Figura 53.** Ganho de massa dos laminados e dos nanocompósitos de 5% e 30% em função da raiz quadrada do tempo. (a) laminados tipo A e (b) laminados tipo B. _____ 158
- Figura 54.** Macrografias das faces dos laminados sobre papel milimetrado. As imagens (a) e (b) mostram laminados com as bordas livres e as imagens (c) e (d) os mesmos laminados com as bordas após serem seladas com polietilenoglicol. _____ 160
- Figura 55.** Gráfico comparativo de ganho de massa em função do tempo para os laminados tipo A e tipo B sem as bordas seladas e com as bordas seladas com PEG, juntamente com o valor absoluto do desvio calculado no ensaio. _____ 161
- Figura 56.** Gráfico do fluxo de solvente através das bordas e das faces nos laminados tipo A e B em função do tempo. _____ 163
- Figura 57.** Esquema ilustrativo mostrando o sentido preferencial de sorção do laminado. _ 163

Índice

Capítulo 1 _____	1
Nanocompósitos poliméricos _____	1
1.1 Introdução _____	3
1.2 Objetivos e organização deste trabalho _____	18
Capítulo 2 _____	21
Técnicas de análise e procedimentos experimentais _____	21
2.1 Espectroscopia de correlação de fótons (PCS) _____	23
2.2 Potencial Zeta _____	26
2.3 Microscopia eletrônica de varredura _____	27
2.4 Microscopia eletrônica de transmissão _____	34
<i>2.4.1 Espectroscopia por perda de energia de elétrons e imagens por espectroscopia de elétrons</i> 38	
2.5 Feixe de íons focalizado (FIB) _____	44
2.6 Microtomografia de raio X _____	48
2.7 Espectroscopia de infravermelho _____	50
2.8 Difração de raios X _____	50
2.9 Resistência a solvente _____	51
2.10 Ensaio mecânicos _____	51
2.11 Densidade e viscosidade _____	52
2.12 Análise termogravimétrica _____	53

Capítulo 3	55
Efeito dos contra-íons nas propriedades físicas e morfológicas de nanocompósitos poliméricos preparados com látex	55
3.1	Introdução 57
3.2	Parte Experimental 59
3.2.1	<i>Síntese de látexes poli(estireno-co-acrilato de butila-co-ácido acrílico)</i> 59
3.2.2	<i>Substituição do sódio por potássio, lítio e cálcio na argila montmorilonita</i> 61
3.2.3	<i>Análise elementar das argilas</i> 62
3.2.4	<i>Preparação do nanocompósito com látex estireno-acrílico e tensoativo RE 4</i> 63
3.3	Resultados 64
3.3.1	<i>Características físicas de látexes poli(estireno-co-acrilato de butila-co-ácido acrílico) sintetizados com diferentes tensoativos</i> 64
3.3.2	<i>Síntese e caracterização do látex estireno-acrílico sintetizado com RE 4</i> 69
3.3.3	<i>Argilas ionicamente modificadas</i> 72
3.3.4	<i>Características de uma submonocamada de látex e argila</i> 76
3.3.5	<i>Propriedades físicas dos nanocompósitos preparados com látex estireno-acrílico RE4 e argilas ionicamente modificadas</i> 80
3.3.5.1	Propriedades mecânicas 80
3.3.5.2	Difração de raio X 83
3.3.5.3	Microtomografia de raio X 85
3.3.5.4	Resistência a solvente 87
3.3.5.5	Análise térmica 88
3.3.5.6	Microscopia eletrônica de transmissão de cortes ultra-finos dos nanocompósitos 91
3.4	Discussão 95
3.5	Conclusão 101

Capítulo 4	103
Aplicação do modelo de adesão eletrostática para a preparação de nanocompósitos com termoplástico em meio aquoso	103
4.1	Introdução 105
4.2	Parte Experimental 108
4.2.1	<i>Metodologias para a confecção dos nanocompósitos com LDPE</i> 108
4.2.1.1	Mistura direta 109
4.2.1.2	Oxidação 109
4.2.1.3	Adsorção 110
4.2.2	<i>Processamento do polietileno e argila</i> 110
4.3	Resultados 112
4.3.1	<i>Mistura Direta</i> 112
4.3.2	<i>Oxidação</i> 115
4.4	Discussão 123
4.5	Conclusão 128
Capítulo 5	129
Laminados poliméricos nanoestruturados e auto-adesivos preparados com borracha natural e argila	129
5.1	Introdução 131
5.2	Parte Experimental 134
5.2.1	<i>Preparação dos filmes nanocompósitos para laminação</i> 134
5.2.2	<i>Montagem dos laminados</i> 134
5.3	Resultados 137
5.3.1	<i>Características dos filmes nanoestruturados de borracha natural e argila utilizados na montagem dos laminados</i> 137
5.3.1.1	Difratometria de raios X 137

5.3.1.2	Espectroscopia de reflectância total atenuada na região do infravermelho (ATR/FTIR)	139
5.3.2	<i>Morfologia dos laminados</i>	141
5.3.2.1	Microtomografia de raio X	141
5.3.2.2	Microscopia Eletrônica de varredura	142
5.3.2.3	Imagens do interior dos laminados obtidas por microscopia eletrônica de varredura acoplada a um feixe de íons focalizado (SEM/FIB)	144
5.3.3	<i>Propriedades físicas dos laminados</i>	147
5.3.3.1	Propriedades mecânicas	147
5.3.3.2	Análise da região de fratura	152
5.3.3.3	Resistência a solvente	154
5.3.3.4	Sentido preferencial de sorção	160
5.4	Discussão	164
5.5	Conclusão	166
6.1	Considerações Finais	168
Anexo 1		173
Anexo 2		175
Anexo 3		174
Anexo 4		175

Capítulo 1

1 Nanocompósitos poliméricos

“O caminho é a meta”

Mahatma Gandhi

1.1 Introdução

A incorporação de cargas inorgânicas a uma matriz polimérica pode produzir materiais com melhores propriedades físicas e capazes de atender a aplicações tecnológicas que o polímero puro não seria capaz.¹ De maneira geral, estas cargas inorgânicas de dimensões mili e micrométricas são capazes de melhorar uma série de propriedades físicas do polímero como: tenacidade, dureza, estabilidade térmica e, em muitos casos, também reduzir o custo do produto final, principalmente com o vertiginoso aumento no preço do petróleo nos últimos quinze anos.

Neste mesmo período, a tecnologia de incorporar cargas inorgânicas de dimensões nanométricas (silicatos lamelares, nanopartículas metálicas, nanotubos de carbono, entre outras) aos polímeros recebeu considerável atenção científica e tecnológica. A transição na utilização de partículas mili e micrométricas para nanométricas proporcionou uma grande melhoria e até o surgimento de novas propriedades físicas nestes materiais. Estes nanocompósitos podem apresentar propriedades como: módulo elástico,^{2,3,4,5} resistência a solvente e ultravioleta,^{6,7,8,9}

1 Astrom, T. B. *Manufacturing of Polymer Composites* 1st Ed. Chapman & Hall, London, 1997.

2 Fornes, T. D.; Yoon, P. J.; Keskkula, H. *et al Polymer* **2001**, 42, 9929-9940.

3 Xu, Y. J.; Brittain, W. J.; Vaia, R. A. *et al. Polymer* **2006**, 47, 4564-4570.

4 Chou, C-J.; Garcia-Meitin, E. I.; Schilhab, L. *et al. US 6,841,411* Dow Chemical Company, **2006**.

5 Sheng, N.; Boyce, M. C.; Parks, D. M. *et al. Polymer* **2004**, 45, 487-506.

6 Huang, J-C.; Zhu, Z-K. ; Yin, J. *et al Polymer* **2001**, 42, 873-877.

7 Lan, T.; Westphal, E. K.; Psihogios, V. *et al. EP1 3 334-A; EP1 3 334-A1; CA22 661-A1; JP2 31 13-A; US6262162-B1; US2 1 25 6-A1; US63 6 6-B2; MX2 2 5-A1; MX234643-B* Amcol International Corporation and American Colloid Company **2000**.

8 Huskic, M.; Zigon, M. *European Polymer Journal* **2007**, 43, 4891-4897.

propriedade de barreira a gases e líquidos,^{10,11,12,13} estabilidade dimensional,^{14,15} e de resistência a chama,^{16,17,18} superiores às dos compósitos. Esta mudança de tamanho da carga inorgânica também fez com que aumentos em propriedades físicas fossem conseguidos com a incorporação de uma quantidade bem menor de material (2-5 %) em relação à quantidade geralmente empregada para reforçar polímeros (10-30 %). A Figura 1 mostra a representação da geometria de algumas nanopartículas utilizadas para reforçar polímeros.

O elevado aumento das propriedades físicas nos nanocompósitos está diretamente relacionadas a elevada área superficial por unidade de volume que possuem estas nanopartículas e em consequência disto, o elevado número de pontos disponíveis para interações que podem ocorrer entre elas e a matriz polimérica.¹⁹ Estas interações interfaciais variam dependendo do tipo de polímero, do tipo de nanopartícula e do método de síntese utilizado.

9 Takekoshi, T.; Bahr, S. R. *US20062516-A1; WO2006000000-A1* Cyclics Corporation **2006**.

10 Bhole, Y. S.; Wanjale, S. D.; Kharul, U. K. *et al. Journal of Membrane Science* **2007**, 306, 277-286.

11 Brody, A. L. *Food Technology* **2007**, 61, 80-83.

12 Xu, B.; Zheng, Q.; Song, Y. H. *et al. Polymer* **2006**, 47, 2904-2910.

13 Kint, D. P. R.; Seeley, G.; Gio-Batta, M. *et al. Journal of Macromolecular Science-Physics* **2005**, B44, 1021-1040.

14 Ding, Y. Y.; Gui, Z.; Zhu, E. *et al. Journal of Materials research* **2007**, 22, 3316-3323.

15 Maruo, K.; Kanda, T.; Mitadera, J. *et al. US2004060000-A1* Mitsubishi Gas Chemical Company and Amcol International Corporation **2007**.

16 Morgan, A. B.; Chu, L. L.; Harris, J. D. *Fire and Materials* **2005**, 29, 213-229.

17 Majumdar, D.; Dontula, N.; Blanton, T. N. *et al. EP1312502-A; EP1312502-A2; JP2003103335-A* Eastman Kodak Company **2003**.

18 Hackman, I.; Hollaway, L. *Composites art A-Applied Science and Manufacturing* **2006**, 37, 1161-1170.

19 Goettler, L. A.; Lee, K. Y.; Thakkar, H. *Polymer Reviews* **2007**, 47, 291-317.

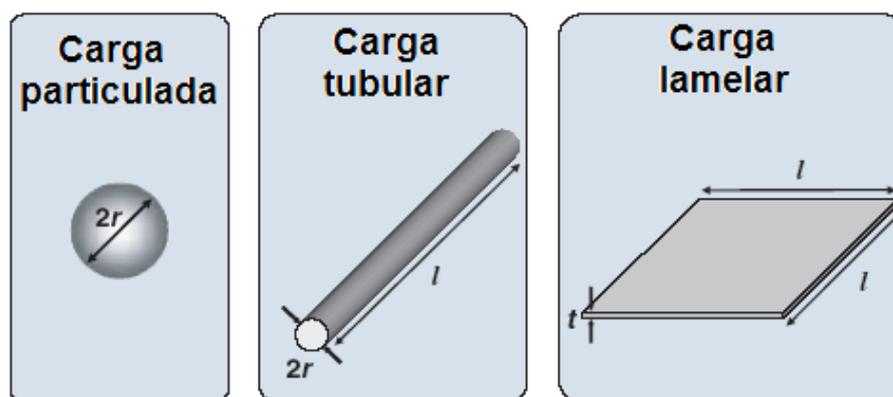


Figura 1. Ilustração esquemática mostrando a geometria típica de nanopartículas.²⁰

Entre os vários tipos de nanocompósitos poliméricos, os que utilizam nanopartículas lamelares são de especial interesse, pois este tipo de carga apresenta maior razão de aspecto frente às demais e, além disso, pode apresentar cargas superficiais capazes de interagir com outras entidades que também possuem carga.²¹

Fora do âmbito acadêmico, vários silicatos lamelares naturais decorrentes do intemperismo, ação hidrotermal, ou da sedimentação em ambientes fluviais, lacustres, marinhos ou eólicos são denominados simplesmente de argila. Dentre os vários tipos assim classificados estão: as argilas plásticas, refratárias, bentonitas, etc. Segundo Giese,²² bentonita é o nome comercial dado a um mineral rico em esmectita.

20 Adaptado de Fornes, T. D. *Polyamide – Layered Silicate Nanocomposites by Melt Processing*, PhD Thesis, University of Texas at Austin, **2003**

21 Seok, K.; Soo-Jin, P. *Solid State Ionics* **2007**, 178, 973–979.

22 Giese, R. F.; van Oss, C. J. *Colloid and surface properties of lays and related minerals*. 1st Ed. Marcel Dekker, Inc., New York, **2002**.

Existem vários tipos de esmectitas, diferenciadas segundo a natureza da camada octaédrica (dioctaédrica e trioctaédrica). Dentre as dioctaédricas, existem duas ricas em alumínio e outra em ferro. A montmorilonita é uma destas ricas em alumínio. Apresenta carga superficial e é utilizada em aplicações tecnológicas como, por exemplo, para formar géis em meio aquoso. Além disso, é abundante na crosta terrestre e não apresenta riscos ambientais ou de toxicidade. Possui estrutura cristalina composta por átomos de oxigênio e grupamentos hidroxila coordenados tetraedricamente ao Si^{4+} e ao Al^{3+} (grupos tetraédricos) e octaedricamente ao Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} e Fe^{2+} (grupos octaédricos). Os grupos tetraédricos são ligados entre si formando folhas contínuas denominadas folhas tetraédricas, assim como os grupos octaédricos também estão ligados entre si, nas folhas octaédricas. Os arranjos dos átomos nas folhas tetraédricas e octaédricas são tais que podem se ajustar entre si, formando camadas ou lamelas de espessura nanométrica e dar origem a uma série de aluminossilicatos, como ilustrado na Figura 2. Neste trabalho a montmorilonita será designada como simplesmente argila ou pelo acrônimo (MMT).

Na montmorilonita, a presença de espécies com valências diferentes na estrutura cristalina origina o surgimento de cargas superficiais negativas que são contra-balanceada por cátions, geralmente Na^+ e Ca^{2+} localizados entre as lamelas. Na extremidade destas lamelas, o padrão estrutural termina com ligações não satisfeitas. Nesta região, a composição química e estrutural não pode ser mantida sem íons adicionais, geralmente H^+ ou OH^- , para estabilizar estas ligações não satisfeitas. Deste modo, a carga lateral pode variar dependendo do pH do meio. A carga total da lamela é então a soma da carga permanente na superfície e da carga variável na borda. Para silicatos lamelares com carga permanente na superfície, a carga lateral é uma pequena fração, geralmente $< 1\%$ da carga total, mas torna-se importante se houver diminuição na carga superficial.

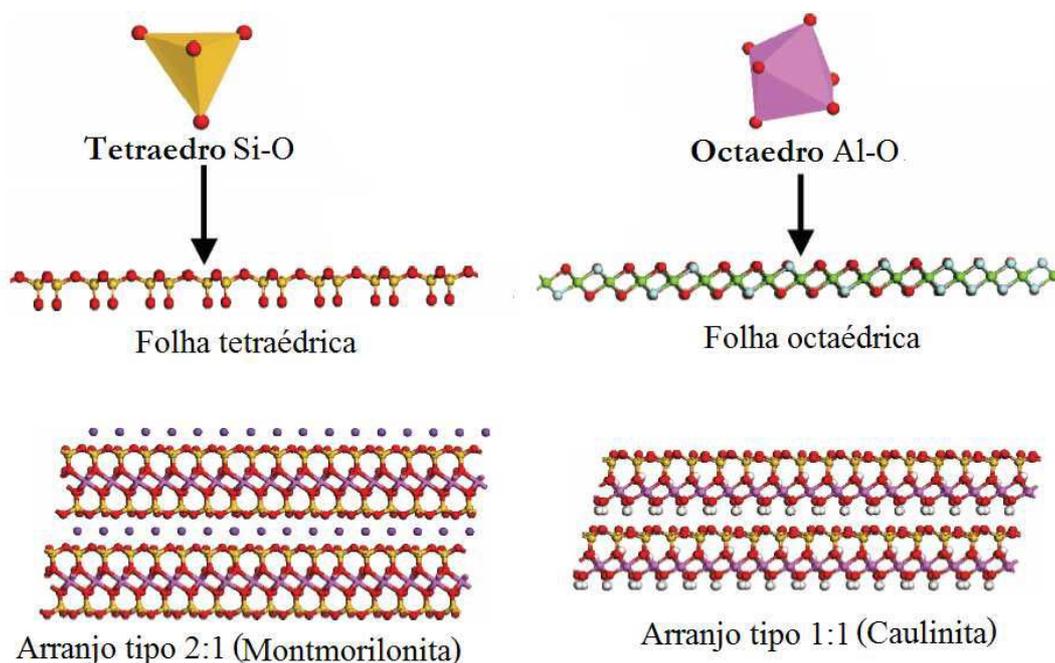


Figura 2. Esquema ilustrativo da representação estrutural dos silicatos lamelares montmorilonita e caulinita.²³

A montmorilonita não é uma nanopartícula em seu estado natural; ela precisa ser esfoliada, ou seja, sua estrutura precisa ser individualmente separada em lamelas que apresentam aproximadamente 1nm de espessura, razão de aspecto entre 100 e 1500 e área superficial entre 700-800 m²/g.

A incorporação da montmorilonita à matriz polimérica sem a preocupação de uma dispersão em folhas nanométricas foi uma metodologia utilizada até 1987, quando o grupo de pesquisa e desenvolvimento da Toyota²⁴ mostrou

23 Adaptado de Zheng, Q. H.; Yu, A. B.; Lu G. Q.; *et al. Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2005**, 5, 1574-1592

24 Okada, A. ; Kawasumi, M. ; Kurauchi, O. *et al. Polymer Preparation* **1987**, 28, 447-452. Okada, A. *et al. US4333333; US4133334* Toyota Chuo Kenkyuusho Investimnts **1984/1984**.

aumentos significativos nas propriedades mecânicas e na temperatura de distorção térmica do nylon-6 quando a argila foi esfoliada na matriz polimérica.

Atualmente, a incorporação de argilas na matriz dos polímeros pode ser conduzida por três processos: a polimerização *in situ*, a mistura em solução ou a intercalação por fusão. A Figura 3 mostra um fluxograma simplificado para cada técnica, indicando a utilização de argilas organicamente modificadas e também argilas naturais. Contudo, na maioria dos trabalhos encontrados na literatura predomina a utilização de argilas organofílicas.^{25,26,27}

Na polimerização *in situ*, as cadeias do polímero são formadas entre as nanopartículas. O procedimento básico utiliza o intumescimento do silicato em um líquido que contém o monômero. A polimerização pode ser iniciada por aquecimento, radiação ou através de um iniciador orgânico.^{28,29,30}

Na metodologia de solução, o polímero é solubilizado em um solvente orgânico, no qual a argila também possa ser dispersa. Nanocompósitos com polímeros termoplásticos ou resinas epóxi também podem ser preparados segundo esta metodologia. No entanto, a etapa de remoção do solvente envolve gastos significativos em equipamentos e energia.³¹

25 Vidotti, S. E.; Chinellato, A. C.; Hu, G. H. *et al. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2007**, 45, 3084-3091.

26 Das, A.; Jurk, R.; Stockelhuber, K. W. *et al. Journal of Macromolecular Science Part A-Pure and Applied Chemistry* **2007**, 45, 144-150.

27 Qian, G.; Jarus, D. *WO2007/111111-A1* Polyone Corp and Amcol Int. Corp. **2007**.

28 Huskic, M.; Zigon, M. *European Polymer Journal* **2007**, 43, 4891-4897.

29 Parker, D. K.; Yang, X. *EP1115111-A1; JP200616634-A; BR200605252-A; IN200602451-1; CN1065111-A*, Goodyear Tire & Rubber Co. **2007**.

30 Leroux, F. *Journal of Nanoscience and nanotechnology* **2006**, 6, 303-315.

31 Kornmann, X.; Linderberg, H.; Bergund, L. A. *Polymer* **2001**, 42, 4493-4499.

A utilização da metodologia de solução é particularmente eficaz quando são utilizados polímeros em meio aquoso, como os látexes, já que não é necessário o emprego de argila organofílica ou solventes orgânicos.

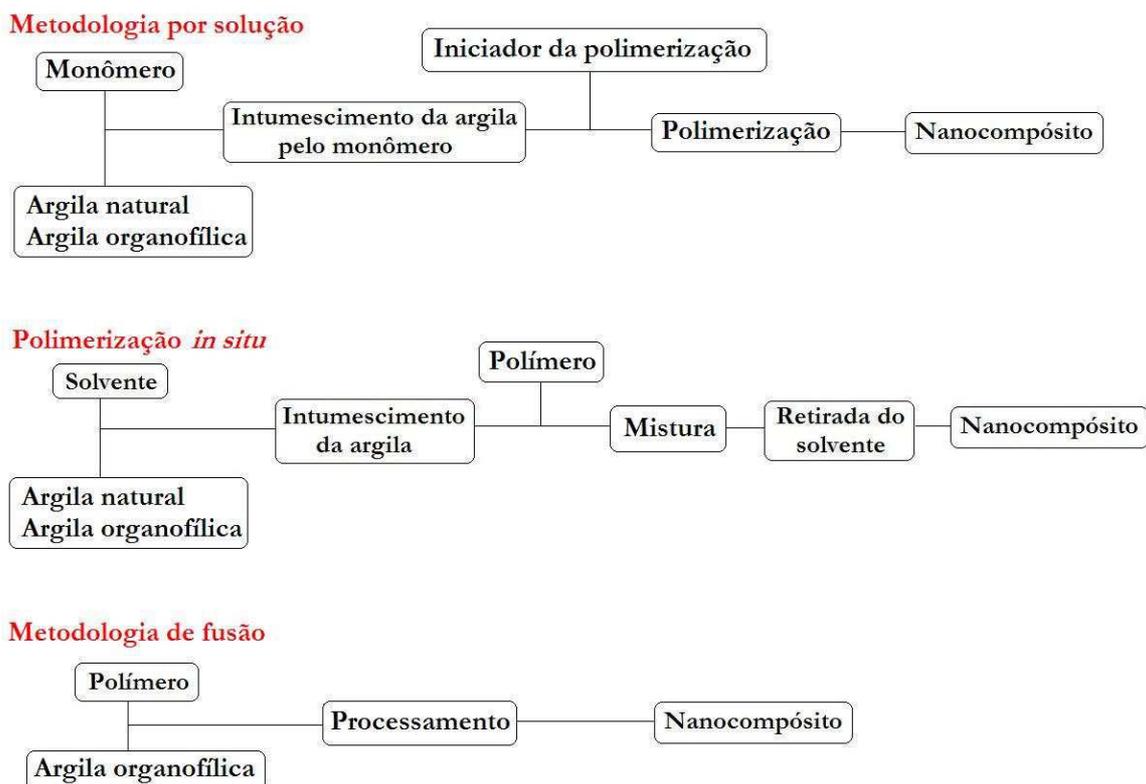


Figura 3. Fluxograma simplificado mostrando as três principais técnicas para a obtenção de nanocompósitos poliméricos: polimerização *in situ*, por solução e por fusão.

Na metodologia de fusão, a argila é misturada ao polímero em estado fundido por extrusão ou usando um misturador interno. Este é o método mais utilizado para a preparação de nanocompósitos com polímeros termoplásticos. As vantagens, desvantagens e exemplos da utilização dos três métodos apresentados estão sintetizados na Tabela 1.

Tabela 1. Técnicas utilizadas na produção de nanocompósitos.

Processo	Vantagens	Desvantagens	Exemplos
Polimerização <i>in situ</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Utilizado para polímeros pouco solúveis 	<ul style="list-style-type: none"> • A esfoliação da argila é dependente do intumescimento e da difusão dos monômeros na região interlamelar • Oligômeros podem ser formados se a polimerização for incompleta • Introdução de partículas estranhas ao meio reacional 	Nylon, epóxi, poliuretanas, poliestireno, poliéster insaturado, poli(tereftalato de etileno), polióxido de etileno
Em solução ou dispersão aquosa	<ul style="list-style-type: none"> • A utilização de meio aquoso, quando possível 	<ul style="list-style-type: none"> • Uso de grande quantidade de solvente • A compatibilidade entre polímero, argila e o solvente é restrita a alguns casos 	Látexes naturais e sintéticos, policaprolactona, acetato de celulose
Por fusão	<ul style="list-style-type: none"> • Não utiliza solvente • Custo de produção relativamente baixo • Pode ser utilizada em uma grande variedade de polímeros 	<ul style="list-style-type: none"> • Baixa penetração do polímero nas galerias da argila • Utilização de grandes equipamentos para homogeneização (extrusão) • Degradação do substituinte orgânico devido à temperatura de fusão de alguns polímeros • Necessidade da incorporação de grupos polares na matriz polimérica, quando utilizado para polímeros apolares 	Poliiolefinas, poliamida, poli(tereftalato de etileno), poliestireno

O processo de tornar a argila organofílica tem por objetivo facilitar a separação das lâminas, principalmente durante o processamento e também aumentar a compatibilidade da argila com a matriz polimérica. Neste processo, os cátions interlamelares são substituídos por grupos organofílicos, como por exemplo, íons alquil amônio.

O método de preparação utilizado e a natureza do polímero podem influenciar diretamente a estruturação das lâminas de argila na matriz polimérica e dar origem a um compósito ou a um nanocompósito. De maneira geral, os compósitos se formam quando não ocorre dispersão da carga em estruturas nanométricas e os nanocompósitos, quando além da boa dispersão ocorrem interações intensas entre as fases orgânica e inorgânica.³²

A morfologia dos nanocompósitos com argila é convencionalmente dividida em duas classes distintas: os intercalados e os esfoliados. Nos intercalados, as cadeias poliméricas estão presentes no espaço interlamelar, gerando uma morfologia de multi-camadas ordenadas, alternando-se camadas de polímero e argila em uma distância periódica de alguns nanômetros.

Nos nanocompósitos esfoliados, o número de entidades entre as lamelas é bem maior, a ponto de não haver mais um ordenamento lamelar definido. Apesar deste tipo de nanocompósito ser basicamente dividido em intercalado ou esfoliado, muitos trabalhos^{33,34} relatam a coexistência destes domínios como ilustrado na Figura 4.

32 Hussain, F.; Okamoto, M.; Gorga, R. E. *Journal of Composite Materials* **2006**, 40, 1511-1575.

33 Ma, H.; Xu, Z. B.; Tong, L. F. *et al. Polymer Degradation and Stability* **2006**, 91, 2951-2959.

34 Maity, A.; Biswas, M. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2006**, 12, 311-351.

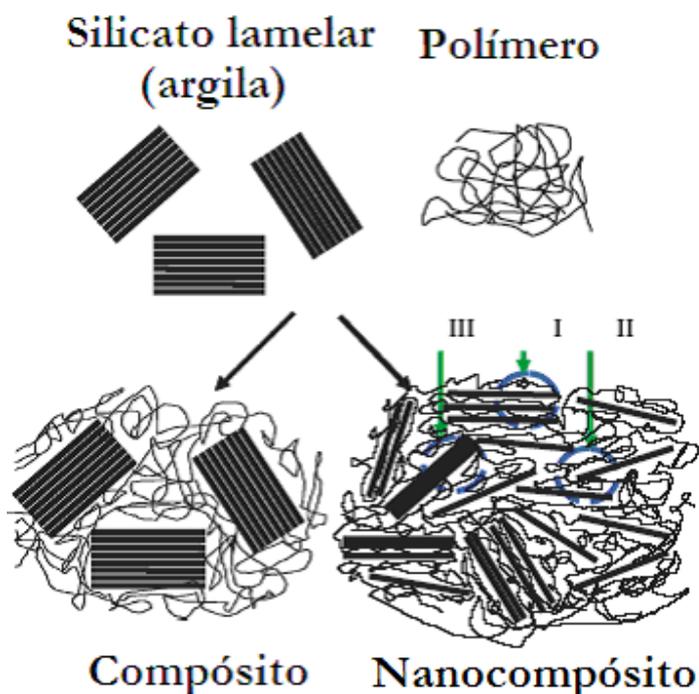


Figura 4. Desenho esquemático de um compósito de polímero com argila mostrando a morfologia de um compósito convencional e de um nanocompósito com morfologia intercalada (I), esfoliada (II) e com aglomerados (III).³⁵

Dentre todos os polímeros que podem ser utilizados para a confecção de nanocompósitos com silicatos lamelares, os elastoméricos são os que tem apresentado maior aumento percentual no módulo elástico.^{36,37} Vários pesquisadores utilizaram as mais diversas técnicas para confeccionar nanocompósitos com estes polímeros.

35 Adaptado de Zheng, Q. H.; Yu, A. B.; Lu G. Q.; *et al. Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2005**, 5, 1574-1592.

36 Schaefer, D. W.; Justice, R. S. *Macromolecules* **2007**, 40, 8501-8517.

37 Rao, Y. Q.; Pochan, J. M. *Macromolecules* **2007**, 40, 290-296.

Dentre os que utilizaram o método de solução, Sadhu e Bhowmick³⁸ prepararam nanocompósitos com a borracha de estireno-butadieno (SBR) e vários tipos de argilas: uma montmorilonita sódica, uma potássica e outras organicamente modificadas com cátions orgânicos de diferentes tamanhos. Os autores observaram que o módulo elástico e tensão na ruptura aumentaram em função do aumento no tamanho da cadeia do substituinte orgânico. Além disso, o nanocompósito com montmorilonita sódica apresentou propriedades mecânicas levemente superiores ao com montmorilonita potássica.

Estes mesmos autores³⁹ publicaram outro trabalho onde avaliaram as propriedades de nanocompósitos preparados com diferentes SBR's e argilas organofílicas pelo método de solução, empregando-se diferentes solventes (tolueno, clorofórmio e tetracloreto de carbono). Os resultados mostraram que o aumento nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos, frente ao polímero puro, acompanhou o aumento na quantidade de estireno na matriz. Com relação ao solvente, os filmes preparados com tolueno apresentaram maior módulo elástico e tensão na ruptura que os demais. Os autores relacionaram este resultado à polaridade e solubilidade do SBR neste solvente ter facilitado a separação das cadeias poliméricas aumentando a penetração destas na região interlamelar. Os autores também mostraram, sem chegar a uma conclusão, que diferentes tempos de vulcanização (10, 15, 30 e 60 minutos) produzem nanocompósitos com propriedades mecânicas diferentes. A tensão na ruptura foi máxima vulcanizando-se o nanocompósito por 15 minutos, já o módulo elástico aumentou continuamente com o tempo.

38 Sadhu, S.; Bhowmick, A. K. *Rubber Chemistry and Technology* **2003**, 76, 860-875.

39 Sadhu, S.; Bhowmick, A. K. *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 92, 698-709.

Magaraphan e colaboradores⁴⁰ mostraram que nanocompósitos de borracha natural (NR) e uma montmorilonita modificada com aminas primárias possuem módulo elástico superior ao de nanocompósitos preparados com uma montmorilonita modificada com aminas quaternárias.

Dentre os pesquisadores que utilizaram a metodologia de solução, mas com polímeros na forma de látex, Lopez-Machado e colaboradores⁴¹ compararam as propriedades mecânicas de nanocompósitos preparados com NR utilizando o polímero na forma de látex e também misturando a borracha a uma argila organofílica por cisalhamento mecânico. Os resultados obtidos mostraram que os nanocompósitos preparados com látex tiveram melhor desempenho que os preparados com mistura mecânica. Os autores atribuíram este resultado ao processo de intumescimento da argila no látex ter facilitado a intercalação de material polimérico na região interlamelar.

Wang e colaboradores⁴² compararam as propriedades mecânicas de nanocompósitos preparados com SBR e argila utilizando o polímero na forma de látex e solubilizando a borracha em solvente orgânico. Os resultados obtidos mostraram que, com a mesma quantidade de argila, o nanocompósito preparado utilizando-se o polímero na forma de látex apresentou performance superior ao preparado com solvente orgânico.

40 Magaraphan, R.; Thajaroen, W.; Lim-Ochakun, R. *Rubber Chemistry and Technology* **2003**, 76, 406-418.

41 Lopez-Machado, M. A.; Herrero, B.; Arroyo, M. *Polymer International* **2004**, 53, 1766-1772.

42 Wang, Y.; Zhang, L.; Tang, C. *et al. Journal of Applied Polymer Science* **2000**, 78, 1879-1883.

O grupo de pesquisa do professor Fernando Galembeck⁴³ desenvolveu um método de preparação de nanocompósitos através da mistura de uma dispersão polimérica na forma de látex e nanopartículas. Esta metodologia foi licenciada a Orbyl que, em 2007, iniciou a comercialização do nanocompósito de NR e argila para ser utilizado em bolas de Tênis. A eficiência deste método para a produção de nanocompósitos de borracha natural e argila montmorilonita foi demonstrada em um trabalho publicado em 2006.⁴⁴

Vários trabalhos que utilizaram látexes poliméricos aplicaram o procedimento de coagular a dispersão de látex/argila para formar o nanocompósito. Varghese e Karger-Kocsis⁴⁵ prepararam nanocompósitos com látex de NR e 10 % de uma bentonita e uma fluorhectorita sintética. Os autores atribuíram o aumento no módulo elástico nos dois tipos de nanocompósitos à formação, pela carga nanométrica, de uma estrutura ou esqueleto tridimensional na matriz polimérica.

Wang e colaboradores⁴⁶ prepararam nanocompósitos incorporando argila a látexes de NR e cloropreno, seguido da coagulação das dispersões. Os resultados mostraram que os nanocompósitos apresentaram valores de módulo elástico, dureza, tensão na ruptura e propriedade de barreira a gases superiores aos de compósitos preparados com estes polímeros e negro de fumo.

43 Valadares, L. F.; Murakami, M. M.; Rippel, M.; Galembeck, F. *PI* 3 11 3-3 **2003**.

44 Valadares, L.F.; Leite, C. A. P.; Galembeck, F. *Polymer* **2006**, 47, 672-678.

45 Varghese, S.; Karger-Kocsis, J. *Polymer* **2003**, 44, 4921-4927.

46 Wang, Y.; Zhang, H.; Wu, Y. *et al. Journal of Applied Polymer Science* **2005**, 96, 318-323.

Zhang e colaboradores⁴⁷ patentearam uma metodologia para a preparação de nanocompósitos, onde uma dispersão de argila com teor de sólidos entre 0,2 e 20 % é misturada a uma emulsão polimérica. A dispersão obtida passa por ultrassom durante 10 minutos, sendo depois coagulada com uma solução eletrolítica. Durante a etapa de mistura, podem ser adicionados ao sistema agentes de acoplamento como trietanolamina, silanos, etc., em uma proporção entre 0,5 e 2 %. Com base nesta patente, estes autores publicaram uma série de trabalhos utilizando os mais diversos polímeros, entre eles: borracha nitrílica,⁴⁸ isobutileno-isopreno,⁴⁹ borracha de estireno-butadieno,⁵⁰ borracha natural,⁵¹ etileno-co-propileno-co-dieno.⁵²

Nos trabalhos em que a polimerização *in situ* foi empregada para a confecção de nanocompósitos, muitas vezes a argila passou por processos prévios de purificação para a retirada de impurezas e frações que não se dispersavam facilmente, e assim facilitar a síntese do polímero.^{53,54,55} O desafio desta metodologia é utilizar uma rota sintética que faça com que as lâminas de argila fiquem no interior das partículas de látex. De maneira geral, as lâminas ficam na parte externa, formando uma “casca” nanoestruturada.

47 Zhang, L.; Wang, Y. *CN 123353* Beijing Chemical Engineering 1111.

48 Wu, Y. P.; Jia, Q. X.; Yu, D. S. *et al. Journal of Applied Polymer Science* **2003**, 89, 3855-3858.

49 Liang, Y.; Wang, Y.; Wu, Y. *et al. Polymer Testing* **2005**, 24, 12-17.

50 Zhang, H. F.; Wang Y. Q. Wu, Y. P.; *et al. Journal of Applied Polymer Science* **2005**, 97, 844-849.

51 Wang, Y.Q.; Zhang, H.F. Wu, YP; *et al. European Polymer Journal* **2005**, 41, 2776-2783.

52 Ma, Y.; Wu, Y.P.; Wang, Y.Q. *et al. Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 99, 914-919.

53 Liang, Y.; Lan, T.; Omachinski, S. *et al. US66612* Amcol International Corporation **2005**.

54 Datta, H.; Singha, N. K.; Bhowmick, A. K. *Macromolecules* **200**, 41, 50-57.

55 Herrera, N. N.; Persoz, S.; Putaux, J. L. *et al. Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2006**, 6, 421-431.

Entre os pesquisadores que utilizaram a mistura mecânica para incorporar a argila à borracha aquecida, vulcanizar o nanocompósito durante ou após a incorporação da argila foi um procedimento frequentemente utilizado.^{56,57,58} Muitos destes trabalhos objetivaram apenas substituir o negro de fumo (utilizado em pneus e mangueiras para líquidos aquecidos) por argila, sem procurar soluções para os problemas ambientais envolvidos com a borracha vulcanizada. De maneira geral, estes trabalhos mostraram que esta substituição aumentou o módulo elástico e alterou a reologia da borracha vulcanizada, além de acelerar o processo de vulcanização.

Nos exemplos descritos acima, as propriedades físicas dos nanocompósitos preparados com polímeros elastoméricos variaram significativamente em função de fatores como: a dispersão da carga nanométrica, ausência ou pouca interação interfacial, processos de preparação ineficientes, alinhamento e/ou falta de alinhamento das nanopartículas na matriz, natureza fractal dos agregados, tipo de substituinte organofílico, entre outros.

Segundo os pesquisadores D.W. Schaefer e R.S. Justice da Universidade de Cincinnati e do Laboratório de Pesquisa da Força Aérea Americana respectivamente,³⁶ o processo de agregação das lâminas de argila forma estruturas menos ordenadas e mais flexíveis que os modelos atuais sugerem. Este comportamento tende a diminuir o efeito de reforço no módulo das matrizes poliméricas, exceto nas elastoméricas que possuem propriedades intrínsecas capazes de dispersar as lâminas de argila e interagir com as mesmas. Esta

56 Clarey, M.; Tzipursky, S. J.; Beall, G. W. *et al.* *US6555555-A* Amcol Corporation **2000**.

57 Lopez-Machado, M. A.; Arroyo, M.; Herrero, B. *et al.* *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, 89, 1-15.

58 Teh, P. L.; Mohd Isak, Z.A.; Hashim, A. S.; *et al.* *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 94, 2438-2445.

36 Schaefer, D. W.; Justice, R. S. *Macromolecules* **2007**, 40, 8501-8517.

afirmação foi baseada em comparações feitas entre resultados obtidos por técnicas de difração (luz e raios X) e microscopia eletrônica.

1.2 Objetivos e organização deste trabalho

As dispersões poliméricas coloidais (látexes) são versáteis e eficientes para a confecção de nanocompósitos, pois o meio aquoso ajuda a esfoliar as lâminas de argila. Ao mesmo tempo, as informações disponíveis na literatura não esclarecem totalmente a natureza das interações físicas que governam a compatibilidade entre o polímero e a argila e como ocorre o processo de formação deste tipo de nanocompósito. Outro ponto pouco discutido é como utilizar nanocompósitos com látex e argila obtidos por *casting* em aplicações tecnológicas.

Os objetivos deste trabalho são: estudar os efeitos das interações eletrostáticas nas propriedades de nanocompósitos com argila preparados em meio aquoso, e também propor uma nova aplicação para filmes nanocompósitos preparados por *casting*, de maneira que possam apresentar atrativos tecnológicos para aplicações contemporâneas.

No intuito de facilitar a descrição dos resultados, este trabalho foi dividido em 5 capítulos. O capítulo 1 apresentou uma breve introdução sobre nanocompósitos poliméricos com silicatos lamelares. O capítulo 2 descreve as técnicas experimentais utilizadas para confeccionar e caracterizar os nanocompósitos preparados neste trabalho. Estas técnicas são comuns a todos os nanocompósitos preparados.

Os efeitos das interações eletrostáticas nas propriedades físicas e morfológicas de nanocompósitos preparados com látex são apresentados no capítulo 3. O modelo proposto neste capítulo foi aplicado na confecção de nanocompósitos com polietileno linear de baixa densidade e argila em meio aquoso. Os resultados obtidos com esta aplicação são apresentados e discutidos no capítulo 4.

O capítulo 5 apresenta e discute as propriedades físicas de laminados poliméricos nanoestruturados auto-adesivos confeccionados com borracha natural e argila, buscando-se sugerir soluções de aplicação para nanocompósitos produzidos por *casting*.

Capítulo 2

2 Técnicas de análise e procedimentos experimentais

Os nanocompósitos preparados nesta tese foram analisados segundo diferentes técnicas instrumentais, para que as propriedades físicas e morfológicas pudessem ser descritas de forma abrangente.

Este capítulo descreve sucintamente as técnicas usadas e os parâmetros instrumentais utilizados. São apresentados os princípios de funcionamento da espectroscopia de correlação de fótons, microeletroforese, microscopia eletrônica de varredura e transmissão, feixe de íons focalizado e microtomografia de raios X.

Detalhes específicos da preparação de cada um dos nanocompósitos apresentados neste trabalho encontram-se descritos no início dos respectivos capítulos.

2.1 Espectroscopia de correlação de fótons (PCS)

Em experimentos de espectroscopia de correlação de fótons, as flutuações (variações temporais) da luz espalhada por partículas em um meio, são registradas e analisadas através de uma correlação com o tempo.⁶⁰ As partículas que espalham luz podem ser sólidas como óxidos metálicos e partículas de látex; ocas como micelas ou ainda macromoléculas. Todas elas estão em movimento aleatório (movimento Browniano) devido ao movimento térmico das moléculas do meio.

Quando a luz incide nas partículas, pode ser espalhada por entidades individuais, ou ocorrer espalhamentos múltiplos causados por soluções ou dispersões concentradas. Como as partículas estão em contínuo rearranjo de

⁶⁰ Pecora, R.; Berne, B. *Dynamic Light Scattering: with Applications to Chemistry, Biology, and Physics*. 1st Ed. John Wiley & Sons, New York, 1976.

configuração, no volume em que estão confinadas, ocorrem flutuações na intensidade da luz espalhada. Estas flutuações são traduzidas em mudanças de fase e polaridade da luz espalhada em função do tempo.

A posição relativa das partículas no espaço determina a magnitude das interferências construtivas e destrutivas da luz que é espalhada e chega a um ponto fixo no espaço. Na prática, este ponto é onde encontra-se o detector. Como a taxa da difusão das partículas é determinada pelo tamanho das mesmas no ambiente em que estão contidas, informações sobre o tamanho das partículas podem ser obtidas da taxa de flutuação da luz espalhada.

As flutuações de intensidade de luz espalhada ao longo do tempo são representadas através de uma função de correlação $C(\tau)$ formada pela média dos produtos de intensidades medidos em diferentes tempos:

$$C(\tau) = Ae^{-2\Gamma\tau} + B \quad (1)$$

onde A é uma constante óptica e Γ é a constante de decaimento da curva exponencial que representa a função de correlação. Esta constante está relacionada com o coeficiente de difusão translacional das partículas (D) por:

$$G = Dq^2 \quad (2)$$

O valor q é função do ângulo de espalhamento (90°), do comprimento de onda do laser ($\lambda = 0,670 \mu\text{m}$), e do índice de refração do solvente ($n = 1,3$). A equação resultante é dada por:

$$q = (2\pi n / \lambda_0) \cdot 2 \sin(\theta/2) \quad (3)$$

Para partículas esféricas:

$$D = k_B T / 3\pi\eta d \quad (4)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, η é a viscosidade do líquido em que a partícula está se movendo e d é o diâmetro hidrodinâmico da partícula.

O equipamento utilizado controla automaticamente os parâmetros para a determinação da função de autocorrelação, incluindo a escolha dos tempos de decaimento e a duração do registro de $i_0=f(t)$. Calcula D e d , apresentando informações referentes à distribuição dos diâmetros, polidispersividade, diâmetro efetivo e qualidade da amostra.

O diâmetro efetivo das partículas de látex poli(estireno-co-acrilato de butila-co-ácido acrílico) foi determinado em um aparelho ZetaPlus da Brookhaven Instruments, com software Bi-MAS e laser de estado sólido (12 mW, $\lambda=663$ nm), em ângulo fixo de 90° na temperatura de 25°C projetado para análises de tamanhos de partículas entre 2 nm e 3 μm , em suspensões ou soluções.

2.2 Potencial Zeta

Partículas coloidais que possuem carga elétrica em seu interior ou na superfície movem-se linearmente em relação ao líquido quando colocadas sob ação de um campo elétrico E .⁶¹ Essa carga influencia a distribuição dos íons vizinhos atraindo os íons de carga oposta (contra-íons) e repelindo os íons de mesma carga (co-íons). Este comportamento cria uma dupla camada elétrica onde os contra-íons e co-íons estão distribuídos de uma maneira difusa perto da superfície carregada. O potencial zeta é o potencial elétrico no plano de cisalhamento entre as camadas carregadas. Para suspensões, emulsões ou macromoléculas em solução, a eletroforese é a técnica mais utilizada para medir o potencial zeta. A força elétrica atuando no plano de cisalhamento faz com que as partículas se movam em direção ao eletrodo de carga oposta. Através da velocidade da partícula por unidade de campo elétrico, pode-se obter o valor do potencial zeta utilizando a equação de Smoluchowski (equação 5) ou pela aproximação de Henry (equação 6).

$$\zeta = \frac{\eta v}{ED\epsilon_0} \quad (5)$$

onde η é a viscosidade, v/E é a mobilidade eletroforética e ζ é o potencial zeta.

61 Hunter, R. J. *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*. 1st Ed. Academic Press, London, 1981.

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

onde ε e η são a permissividade e a viscosidade do meio e $f(ka)$ é um fator de correlação que depende da força iônica do meio e do tamanho das partículas.

As análises do potencial zeta dos látex de poli(estireno-co-acrilato de butila-co-ácido acrílico) foram efetuadas utilizando-se o aparelho ZetaPlus Brookhaven, e o software ZetaPlus v. 3.02. A amostra analisada consistia em uma fração volumétrica do látex diluída 50 vezes em água deionizada. Esta dispersão diluída foi colocada em uma cubeta de poliestireno acoplado-se junto um eletrodo de paládio suportado em uma placa de acrílico. Cada amostra foi analisada em triplicata e os resultados mostrados são a média aritmética das três medidas.

2.3 Microscopia eletrônica de varredura

O microscópio eletrônico de varredura (SEM), do inglês *scanning electron microscopy ou microscope*, utiliza um feixe de elétrons para varrer a superfície de espécies sólidas.⁶² Os sinais provenientes das interações que ocorrem entre os elétrons do feixe primário e a amostra podem dar origem a sinais que revelam importantes características da amostra, como morfologia externa (textura), estrutura cristalina e a orientação dos materiais na amostra.⁶³ Além disso, a

62 Goldstein, J.; Newbury, D. E.; Joy, D. C. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis* 3th Ed. Springer Science, New York, 2003.

63 Lawes, G. *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. 1st Ed. John Wiley & Sons, London, 1997.

utilização de detectores de raios-x acoplados aos microscópios permite a obtenção de imagens de distribuição química elementar.⁶⁴

Os componentes básicos de um microscópio eletrônico de varredura são a coluna ótico-eletrônica (formada pelo canhão de elétrons e sistema de demagnificação), o sistema de varredura, os detectores. A Figura 5 mostra uma representação esquemática dos principais componentes de um microscópio eletrônico de varredura.

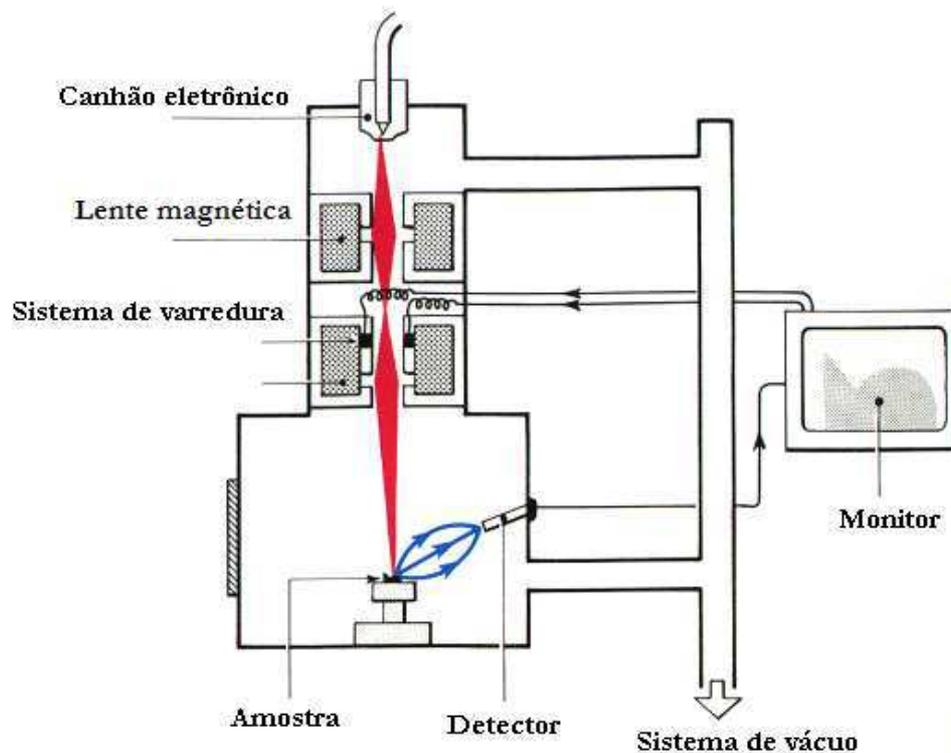


Figura 5. Representação esquemática de um microscópio eletrônico de varredura mostrando seus principais componentes.⁶⁵

64 Thornton, P. R. *Scanning electron microscopy* 1st Ed. Chapman & Hall, London, 1968.

65 Adaptado de <http://accept.asu.edu/PiN/rdg/elmicr/elmicr.shtml> Acesso em janeiro de 2008.

A função do canhão de elétrons é produzir um feixe de elétrons estável e com intensidade adequada e acelerá-lo para o interior da coluna do SEM. As três principais fontes de elétrons existentes são as fontes termiônicas de tungstênio (W) (utilizadas nos SEM convencionais) e de hexaboreto de lantânio (LaB₆) e as fontes por emissão de campo presentes nos microscópios de emissão de campo. Cada uma delas tem características próprias quanto à intensidade e estabilidade da corrente de elétrons produzida, tamanho e tempo de vida da fonte.

As fontes termiônicas têm seu funcionamento baseado no fenômeno de emissão termiônica, que ocorre quando a temperatura de um material é suficiente para que uma fração significativa de seus elétrons supere a barreira de energia que os prende ao material (função de trabalho) e consiga escapar para a fase gasosa circundante.

Para que a imagem seja construída ponto a ponto, é necessário um sistema de deflexão que seja capaz de varrer o feixe sobre uma linha no plano da superfície da amostra, depois na linha seguinte e assim sucessivamente até obter a imagem de uma região retangular sobre a amostra, formando um padrão x, y em que cada ponto de varredura sobre a superfície está associado a um ponto na imagem formada na tela do monitor. Dois pares de bobinas eletromagnéticas situadas dentro da lente objetiva são usados para controlar a varredura do feixe: um par é responsável pela deflexão no eixo x e outro no eixo y.

O aumento ou ampliação da imagem é dado pela razão entre o tamanho da imagem que aparece na tela de observação e o tamanho da área varrida pelo feixe sobre a amostra. Para obtenção de imagens com pequena magnificação, o feixe varre uma região relativamente grande sobre a superfície da amostra e a imagem desta área é então aumentada algumas vezes até atingir o tamanho da tela de observação. Imagens com grande aumento são obtidas quando o feixe varre

pequenas regiões sobre a amostra, que são aumentadas várias vezes até chegar ao tamanho da tela.

Cada um dos fótons ou partículas produzidos pela interação do feixe de elétrons com a amostra, requer um tipo de detector específico para coletá-lo e transformá-lo em um sinal elétrico que possa ser usado para formar uma imagem. Elétrons secundários são coletados por detectores do tipo Everhart-Thornley (E-T), que consistem em uma grade coletora, um cintilador e uma fotomultiplicadora. Esse detector fica localizado ao lado da amostra em um determinado ângulo e é eletricamente isolado do resto do microscópio.

As interações elétron-amostra podem ser divididas em duas classes: (1) interações elásticas e (2) interações inelásticas.

Eventos de espalhamento elástico alteram a trajetória dos elétrons do feixe, mas não a sua energia cinética. São as interações elásticas as responsáveis pelo retroespalhamento de elétrons, que constituem um sinal importante nas análises de microscopia eletrônica de varredura. A emissão de elétrons retroespalhados pela superfície da amostra depende do número atômico médio local no ponto de incidência, porque fenômenos de espalhamento elástico são resultado da interação dos elétrons com o núcleo dos átomos presentes na amostra (espalhamento de Rutherford).

Além do número atômico dos elementos constituintes, a topografia da amostra e o ângulo de incidência dos elétrons (no caso de amostras cristalinas) também influenciam a emissão de elétrons retroespalhados. Pontos com maior número atômico médio aparecerão mais brilhantes na imagem, assim como regiões mais altas na superfície ou em ângulo com o feixe incidente.

Por outro lado, fenômenos de espalhamento inelástico de vários tipos resultam de interações entre elétrons primários do feixe incidente e elétrons presentes nos átomos da amostra, envolvendo transferência de energia. Como

resultado destas interações, elétrons de várias camadas dos átomos da amostra poderão ser excitados ou mesmo liberados resultando na formação de elétrons secundários, elétrons Auger, raios-x, catodoluminescência (com emissão de radiação eletromagnética na região do visível, ultravioleta ou infravermelho), emissão de fônons (devido às vibrações de rede) e emissão de plasmon (devido a oscilações eletrônicas em metais).⁶³

Elétrons secundários são formados quando elétrons altamente energéticos (do feixe ou elétrons retroespalhados) chocam-se inelasticamente com elétrons fracamente ligados na camada de valência dos átomos da amostra e esses últimos adquirem energia cinética suficiente para migrar pelo sólido. Os elétrons da amostra assim excitados são chamados de elétrons secundários e em sua trajetória pela amostra estão sujeitos a novos eventos de espalhamento inelástico e perda de energia. Assim, elétrons secundários são produzidos durante toda trajetória do elétron primário pela amostra, mas somente os que se encontram próximo à superfície e que têm energia suficiente para escapar da amostra serão detectados.

Se um desses elétrons atinge a superfície da amostra ainda com energia suficiente para superar a barreira de energia, ele irá se desprender do sólido e poderá ser capturado pelo detector como um elétron secundário. Por definição, todos os elétrons emitidos pela amostra com energia menor que 50 eV são chamados de elétrons secundários. A maioria dos elétrons secundários (cerca de 90 %) que conseguem se desprender da amostra tem energia menor que 10 eV.⁶⁴

A profundidade de penetração dos elétrons na amostra (volume de interação) dependerá da composição do material (número atômico e estrutura) e da energia do feixe primário. Elétrons secundários possuem um pequeno volume

de interação, fornecendo assim, imagens de microscopia eletrônica de varredura com resolução muito boa.⁶⁶

O caráter tridimensional característico das imagens de SEM é consequência do ângulo de incidência do feixe primário em relação à topografia da amostra, do ângulo entre a amostra e o detector e da contribuição dos elétrons retroespalhados por superfícies frontais ao detector. As variações de contraste, de forma geral, ocorrem devido à variação no número de elétrons que são emitidos pela amostra e que atingem o detector. Os principais tipos de contraste são: contraste de topografia, de inclinação da superfície e de composição.

O contraste de topografia é formado quando há variações na superfície da amostra, como rugosidades, por exemplo. Elétrons emitidos por regiões voltadas para o detector não são obstruídos em seu caminho, sendo praticamente todos detectados e fazendo com que essas regiões apareçam mais claras na imagem. Por outro lado, elétrons emitidos por regiões não voltadas diretamente para o detector, são obstruídos, podendo ser reabsorvidos pela própria amostra, fazendo com que essas regiões apareçam mais escuras na imagem.

Quando a amostra é inclinada em relação ao feixe de elétrons primários, a emissão de elétrons secundários aumenta e também o contraste. Isso ocorre porque a inclinação aumenta a interação do feixe com a superfície, aumentando assim a probabilidade de emissão de elétrons secundários. Pequenos detalhes na superfície da amostra podem tornar-se visíveis com a inclinação da mesma.

66 Maliska A. M. *Microscopia Eletrônica de Varredura, apostila de curso*. Disponível em http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf. Consulta em agosto de 2006.

Um outro tipo de contraste é causado pela maior emissão de elétrons secundários nas bordas de alguns detalhes sobre as amostras, isso porque o ângulo do feixe primário em relação à borda faz com que o volume de interação seja maior, aumentando o brilho nestas regiões.

Contraste de composição é consequência, sobretudo da emissão de elétrons secundários formados a partir de interações com elétrons retroespalhados. Enquanto elétrons secundários formados pela incidência do feixe primário fornecem informações sobre a topografia da amostra, elétrons secundários formados a partir de elétrons retroespalhados contém informação sobre a composição química da mesma. O contraste de composição é dependente do número atômico dos elementos do material.

A principal preocupação na preparação de amostras para o SEM é recobrir a superfície das amostras eletricamente isolantes com uma fina camada condutora (grafite, o ouro ou uma liga de ouro-paládio). Este recobrimento aumenta a produção de elétrons secundários, o escoamento de cargas elétricas e a dissipação de energia térmica gerados pela incidência do feixe de elétrons.⁶⁷

O equipamento utilizado para a observação das amostras neste trabalho foi o microscópio eletrônico de varredura JEOL LV-JSM 6360. As amostras observadas foram fixadas ao porta-amostras metálicos com fita dupla-face de carbono e adesivo líquido de grafite. Depois de fixadas foram recobertas com uma fina camada condutora de uma liga de Au/Pd. Para isso, foi utilizado um metalizador MED 020 da Bal-Tec.

67 Goldstein, J. I.; Yakowitz, H.; Newbury, D. E.; *et al Practical scanning electron microscopy*. 2nd Ed. Plenum Press, New York, 1975.

2.4 Microscopia eletrônica de transmissão

O microscópio eletrônico de transmissão (TEM), do inglês *transmission electron microscope* ou *microscopy*, utiliza um feixe de elétrons acelerados sob alto vácuo para obter informações topoquímicas e microquímicas de amostras semi-transparentes.⁶⁸ Quando o feixe atravessa a amostra, ocorrerem interações elásticas e inelásticas que constituem a essência do mecanismo de contraste para formação da imagem. Três mecanismos principais de contraste são importantes na formação dessas imagens: contraste de amplitude, contraste de fase e contraste de difração.

No contraste de amplitude, os elétrons do feixe sofrem espalhamento elástico (sem perda de energia) quando passam muito próximos dos núcleos dos átomos da amostra, sendo defletidos com altos ângulos, pois a massa do núcleo é muito maior que a do elétron. Se um diafragma com abertura angular pequena for colocado após a amostra, os elétrons espalhados nestes ângulos serão bloqueados e a imagem apresentará menor brilho em regiões mais espessas da amostra (maior seção de choque). Alterando-se a abertura do diafragma localizado no plano focal posterior da lente objetiva (diafragma da objetiva) pode-se aumentar ou diminuir o contraste na imagem.

No contraste de fase, os elétrons do feixe chocam-se inelasticamente (perdendo energia entre 10 e 20 eV) com elétrons dos átomos da amostra. Esta perda corresponde a uma mudança no comprimento de onda do elétron, modificando a sua fase em relação ao feixe não espalhado. Em determinado ponto após o objeto, as ondas dos elétrons espalhados e não espalhado

68 Williams, D. B.; Carter, C. B. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science* Vol. 1, 1st Ed. Plenum Press, New York, 1996.

combinam-se vetorialmente, formando uma onda resultante que pode formar a imagem. Se a onda resultante tem uma amplitude diferente da onda não espalhada, haverá um contraste perceptível na imagem identificando a estrutura que deu origem ao espalhamento inelástico, gerando contraste de fase. Esse tipo de contraste só pode ser observado em amostras muito finas, que são atravessadas pelos elétrons sofrendo apenas uma colisão.

O contraste de difração é um caso particular de contraste de amplitude, onde o espalhamento elástico de elétrons ocorre em certas direções preferenciais, por planos atômicos em materiais cristalinos. A difração é governada pela relação de Bragg: $2d \sin \theta = n\lambda$ onde d é a distância interplanar do cristal, θ é o ângulo de incidência entre o feixe e o plano do cristal, também denominado ângulo de Bragg, n é um número inteiro, e λ é o comprimento de onda associado ao feixe de elétrons acelerados.

O microscópio eletrônico de transmissão é constituído basicamente de um sistema de iluminação, um sistema formador da imagem, sistema para visualização e registro da imagem, sistema de vácuo e sistema de alimentação de corrente e de alta voltagem. A Figura 6 mostra um esquema com os principais componentes deste tipo de microscópio.

O sistema de iluminação, localizado no topo da coluna, é formado pelo canhão de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas condensadoras, responsáveis por direcionar e ajustar a intensidade do feixe que incide sobre a amostra. Este controle é realizado basicamente pela corrente elétrica nos fios da bobina, que altera o campo eletromagnético que atua sobre o feixe de elétrons. O uso de diafragmas de diâmetros variados controla a área iluminada e a divergência angular do feixe. A principal função do sistema de iluminação é

controlar o brilho com que a amostra será iluminada, o que definirá a qualidade da imagem.⁶⁹

O sistema de formação da imagem é constituído por uma lente objetiva e lentes projetoras. Nesta região também existem espaços para a introdução da amostra, lentes para correção de astigmatismo e um conjunto de diafragmas. Um sistema mecânico permite escolher três diferentes diafragmas. O primeiro denominado de diafragma de sete furos, sendo três furos com 60 μm e quatro furos com 30 μm . O segundo diafragma possui apenas um furo com 90 μm . O terceiro diafragma é denominado anular. Quanto menor o diâmetro do diafragma, menor será a divergência do feixe e maior a resolução da imagem. Entretanto, a escolha dos diafragmas, seja da lente condensadora ou da lente objetiva, é determinada pela técnica utilizada na observação, pela espessura da amostra, e pelo tipo de contraste que dá origem à imagem.

69 De Graef, M. *Introduction to Conventional Transmission Electron Microscopy* 2nd Ed. Cambridge University Press, Cambridge, **2003**.

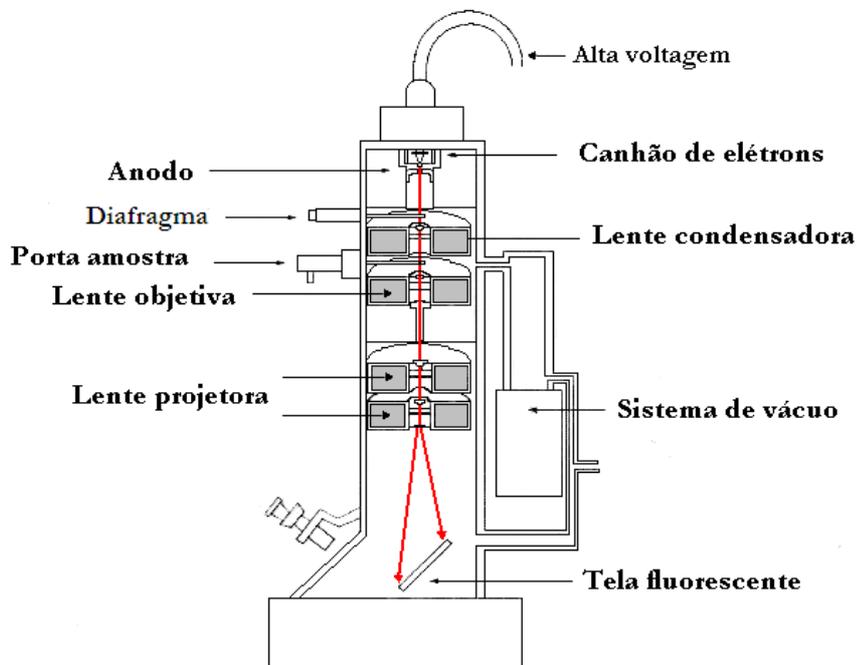


Figura 6. Esquema mostrando os principais componentes de um microscópio eletrônico de transmissão.⁷⁰

As imperfeições das lentes magnéticas, a repulsão mútua dos elétrons nos pontos de cruzamento e a variação da energia do feixe no instante da emissão provocam distorções na imagem. Os principais tipos de aberrações encontradas em imagens obtidas por TEM são: aberração esférica, aberração cromática, curvatura de campo e astigmatismo. A aberração esférica é um dos fatores que mais limitam a resolução da imagem, pois o elétron que penetra no campo da lente mais próximo à sua borda sofre a ação de uma força maior do que um elétron que atravessa a lente numa trajetória paraxial. Esses elétrons serão,

⁷⁰ Adaptado de Slayter, E. M. and Slayter, H. S. *Light and Electron Microscopy* Cambridge University Press, USA, 1972.

portanto focalizados em pontos diferentes gerando uma imagem de um disco e não a de um ponto.

O sistema de visualização é composto por um anteparo fluorescente localizado no fim da coluna do microscópio. Após a passagem pela lente projetora, os elétrons incidem sobre essa tela e emitem luz visível. Esta visualização é aperfeiçoada por uma lupa, localizada fora da coluna do microscópio, que amplia a imagem cerca de 10 vezes. Atualmente são utilizadas câmeras (CCD), do inglês *charged coupled device*, para gravar digitalmente a imagem e softwares que facilitam a análise das imagens.

2.4.1 *Espectroscopia por perda de energia de elétrons e imagens por espectroscopia de elétrons*

Na espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS), do inglês *electron energy loss spectroscopy* e na aquisição de imagens espectroscópicas (ESI), do inglês *electron spectroscopy image*, estuda-se diretamente os processos primários de excitação dos átomos da amostra provocado por elétrons do feixe incidente, onde um destes elétrons perde uma quantidade de energia característica, dependendo do elemento químico de interesse na amostra.⁷¹ Esta energia é aproximadamente igual à energia de ligação do elétron em uma determinada camada eletrônica.

⁷¹ Egerton, R. F. *Electron energy loss spectroscopy in the electron microscope* 1st Ed. Plenum Press, New York, 1984.

Os elétrons que atravessam a amostra são dirigidos até o filtro de energia, que os separa em função da energia cinética.⁷² Desta forma é possível construir um gráfico da intensidade de energia perdida em função do decréscimo de energia cinética dos elétrons do feixe, ou seja, um espectro de perda de energia. Esta técnica permite identificar os elementos químicos presentes na amostra, dando informações detalhadas sobre o seu estado eletrônico e sobre suas ligações químicas da amostra. A capacidade de identificar elementos de baixo número atômico com alta sensibilidade representa uma grande vantagem em relação às técnicas analíticas baseadas no uso de raios X, como o EDX do inglês *energy-dispersive x-rays spectroscopy*, em algumas aplicações.

O filtro de energia que separa os elétrons de acordo com a energia característica é um prisma que deflete os elétrons em um ângulo de 90°, atingindo um espelho eletrostático e sendo novamente defletidos a 90°. Após este processo os elétrons saem do filtro com uma trajetória colinear com o feixe original, mas discriminados por energias características.⁷³

A definição da região espectral a ser analisada depende das energias de ligação dos elétrons nas camadas eletrônicas dos átomos que constituem a amostra ou, em uma nomenclatura mais usual, das bordas de absorção dos elementos presentes. Um espectro completo pode ser convencionalmente dividido em três regiões: (1) região do pico zero; (2) região de baixa perda e (3) região de bordas características.⁷⁴

72 Mannheimer, W. A. *Microscopia dos materiais – uma introdução* 1st Ed. Editora E-papers, Rio de Janeiro, **2002**.

73 Leite, C. A. P. *O microscópio eletrônico de transmissão com filtro de energia*. Material de aula do curso de Microscopia e Morfogênese.

74 Buseck, P. R.; Cowley, J. M.; Eyring, L. (Eds). □ *High-resolution transmission electron microscopy and associated techniques*. 1st Ed. Oxford University Press, New York, **1991**.

A região 1 inclui o pico de perda zero, ou pico elástico, que corresponde aos elétrons que são transmitidos sem sofrer perda de energia mensurável, incluindo os que foram espalhados elasticamente na direção do detector e aqueles que excitaram modos fônons para os quais a energia perdida é muito pequena ($\sim 0,1$ eV). Além disso, o pico de perda zero inclui elétrons não espalhados, uma vez que eles emergem sem perder energia e sem sofrer deflexão após passar pela amostra.⁷⁵

A região 2, chamada de região de baixa perda, estende-se a partir da borda do pico zero até aproximadamente 50 eV. As perdas de energia nessa região são devidas a interações eletrostáticas diretas com elétrons atômicos e refletem o comportamento coletivo dos elétrons na banda de condução, no caso de condutores. A energia do pico é determinada pela densidade eletrônica média e por fenômenos de excitação e ionização de elétrons.

A região 3 (acima de 50 eV) exibe bordas de perda de energia características decorrentes de interações inelásticas com as camadas eletrônicas mais internas dos átomos. As bandas estão sobrepostas a uma intensidade de fundo (background) causada pela excitação das camadas de valência ou por bordas de absorção de elementos adjacentes. A intensidade nesta região do espectro é muito menor que nas regiões 1 e 2 e decai rapidamente com o aumento na perda de energia.

A intensidade em qualquer ponto de um espectro de perda de energia é a soma do background e de uma quantidade extra de energia perdida devido à ionização dos elétrons de uma determinada camada. A borda de perda de energia aparece como uma descontinuidade na intensidade de energia total, seguida de um decaimento gradual até o nível onde há apenas o sinal de background. Como

75 Williams, D. B.; Carter, C. B. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science* (Vol. 4) 1st Ed. Plenum Press, New York, 1996.

a energia em que a borda de absorção ocorre é uma característica única do elemento em questão e da camada ionizada, ela pode ser usada para identificar um átomo sem ambigüidade.

Para a obtenção de imagens por espectroscopia de elétrons (ESI), as informações espectrais são integradas em um intervalo particular em que ocorre a perda de energia para cada elemento químico. Desta forma, as informações espaciais, espectrais e até mesmo químicas podem ser coletadas de forma paralela, através da aquisição de uma série de imagens separadas por perda de energia. Existem vários métodos para obtenção de imagens elementares por espectroscopia de elétrons, sendo que o mais utilizado é o método das três janelas. Neste método são obtidas três imagens: uma em energia superior à da borda de absorção do elemento a ser mapeado (neste caso, a imagem será formada pelo sinal característico dos elétrons que excitaram uma determinada camada eletrônica e por um background não especificado) e duas imagens abaixo da borda característica. O efeito do background no sinal é determinado por extrapolação de uma função exponencial. Subtraindo-se o efeito do background, obtém-se a imagem espectroscópica.

Os fenômenos de espalhamento inelástico que dão origem a EELS e ESI são mostrados esquematicamente na Figura 7. O equipamento utilizado neste trabalho foi um microscópio de transmissão convencional Carl Zeiss, modelo CEM 902, 80 kV, equipado com um filtro de energia espectrométrico tipo Castaing-Henry Ottensmeyer na coluna.

As amostras de submonocamadas para análise de TEM foram preparadas diretamente sobre o porta-amostra do microscópio eletrônico de transmissão, que são telas de cobre vazadas de 400 mesh (Ted Pella), previamente recobertas com filmes muito finos de pariódio (≈ 10 nm) e de carbono evaporado (≈ 3 nm).

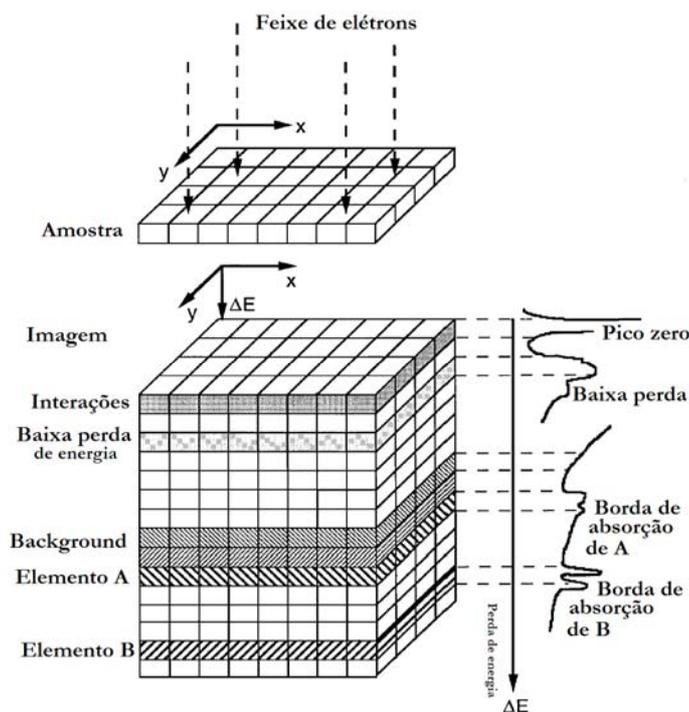


Figura 7. Diagrama esquemático mostrando como as interações inelásticas podem ser utilizadas nas técnicas de EELS e ESI. A imagem em determinada energia corresponde a diferentes tipos de perda de energia, que podem ser utilizadas para a obtenção de informações estruturais e químicas da amostra.⁷⁶

76 Adaptado de Wang, Z. L.; van Heerden, D.; Josell, D. *et al Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* 1997, 102, 1-13.

Foram analisados submonocamadas preparadas com as dispersões de látex estireno-acrílico e Na-, K-, Li- e Ca-MMT preparadas para a confecção dos filmes nanocompósitos, diluídas 20 vezes em água deionizada. As submonocamadas foram preparadas gotejando-se 0,02 mL das dispersões sobre o porta-amostra do MET (filme de carbono-paralódio com carbono evaporado suportado sobre uma telinha de Cu com furos de 400 mesh), deixando-as secar em temperatura ambiente (25 °C).

As imagens a partir do espectro de perda de energia foram obtidas pelo método das três janelas para o sódio, lítio, silício, carbono, oxigênio e enxofre e o de duas janelas para o cálcio, utilizando-se como referência a borda K localizada em 1072 eV para o sódio, em 54 eV para o lítio, a borda L_{2,3} em 101 eV para o silício, a borda K em 284 eV para o carbono, em 532 eV para o oxigênio, em 165 eV para o enxofre e em 346 eV para o cálcio.⁷⁷

Imagens do interior dos nanocompósitos foram obtidas de corte ultra-finos (~ 50 nm) feitos com uma faca de diamante (Drukker) em um crioultramicrotomo Leica EM FC6 em amostras resfriadas com nitrogênio líquido à -140 °C. Os cortes nos nanocompósitos preparados com látex foram feitos na face normal ao plano de secagem e nos preparados com termoplástico, na parte central de um corpo de prova injetado para o ensaio mecânico.

⁷⁷ Reimer, L.; Zepke, U. J.; St. Schulze-Hillert M.; *et al* *EELS Spectroscopy: A Reference Handbook of Standard Data for Identification and Interpretation of Electron Energy Loss Spectra and for Generation of Electron Spectroscopic Images*. Carl Zeiss, Oberkochen, **1992**.

2.5 Feixe de íons focalizado (FIB)

O equipamento de feixe de íons focalizado (FIB), do inglês *focused ion beam* produz um feixe de íons de alta energia que é capaz de escavar a amostra revelando seu interior.⁷⁸ A interação deste feixe com a amostra produz várias partículas secundárias (íons, átomos e elétrons).⁷⁹ Tanto íons como elétrons secundários podem ser coletados para formar a imagem da superfície. Para isso, ele pode ser incorporado a outro instrumento analítico como SEM, espectroscópio de elétrons Auger, TEM ou espectrômetro de íons. Contudo, o mais comum é acoplá-lo ao SEM (SEM /FIB).

Basicamente, o FIB é composto de um sistema de vácuo, uma fonte iônica de metal líquido e uma coluna iônica.⁸⁰ A fonte iônica de metal líquido (LMIS), do inglês *liquid metal ion source*, possui a capacidade de produzir íons utilizados para gerar um feixe iônico com $\sim 5\text{nm}$ de diâmetro. Basicamente, é composta por um reservatório contendo o metal líquido acoplado a uma ponteira de tungstênio, como esquematizado na Figura 8. Quando o metal é aquecido, molha a ponta que possui tipicamente raio entre 2 e 5 mm. Um campo elétrico de 108 V/cm é aplicado na ponteira fazendo com que o metal escoe até a extremidade inferior para formar uma ponta cônica com diâmetro entre 2 e 5 nm. O formato cônico é resultado do balanço entre a força eletrostática aplicada e a tensão superficial do metal sob ação do campo elétrico. Uma vez estabelecida à condição de equilíbrio entre tensão e fluidez, a camada de metal formada é fina o

78 Stevie, F. A.; Giannuzzi, L. A.; Prentner, B. I. *Introduction to Focused Ion Beam: Instrumentation, theory, techniques and practice* 1st Ed. Springer Science, New York, **2005**.

79 Reyntjens, S.; Puers, R. *Journal of Micromechanics and Microengineering* **2001**, 11, 287-300.

80 Krueger, R. *Micron* **1991**, 30, 221-226.

suficiente para que, aplicando-se uma voltagem, ocorra ionização dos átomos da extremidade dando origem a um ambiente rico em metal evaporado.

Existe uma gama de elementos metálicos ou ligas que podem ser utilizadas no LMIS. O gálio é o metal mais utilizado por suas características especiais: possui baixo ponto de fusão ($T_f = 29,8 \text{ }^\circ\text{C}$), que minimiza reações químicas ou interdifusão no substrato de tungstênio; é um metal pouco volátil no ponto de fusão, conservando o suprimento e proporcionando longa vida útil da fonte; possui baixa energia livre de superfície permitindo que escoe sobre o substrato de tungstênio; apresenta propriedades mecânicas e elétricas adequadas sob vácuo e também possui características de emissão que permitem que a coluna do FIB possa ser colocada em ângulo (52°) em relação a coluna do SEM, sem que haja grande propagação de energia pelo feixe.

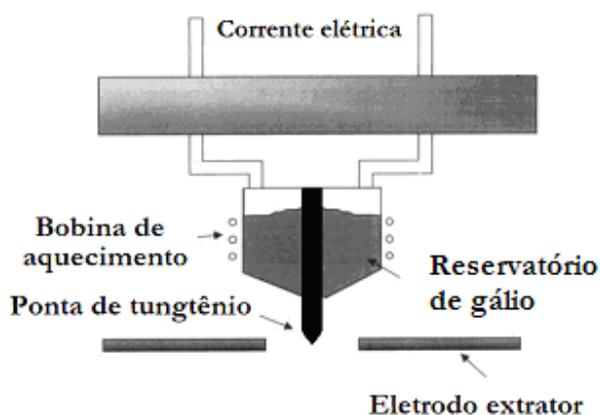


Figura □. Esquema ilustrativo da fonte iônica de metal líquido.⁸¹

81 Adaptado de Stevie, F. A.; Giannuzzi, L. A.; Prenitzer, B. I. *Introduction to Focused Ion Beam: Instrumentation, theory, techniques and practice* 1st Ed. Springer Science, New York, 2005.

Uma voltagem de supressão é utilizada para gerar uma corrente de emissão do LMIS. Esta voltagem (1 a 3 μA) é necessária para que o gálio ionizado gere uma corrente de emissão estável. Dependendo da corrente empregada, o feixe pode ser constituído de íons com uma ou duas cargas, além de átomos neutros não ionizados. Com o aumento da corrente, a propensão para formação de clusters carregados com duas ou três cargas aumenta.

Uma vez que os íons de gálio são extraídos do LMIS, eles são acelerados por uma diferença de potencial na coluna iônica. A voltagem típica de aceleração do FIB está entre 5 e 50 keV. Na coluna geralmente encontram-se duas lentes, uma condensadora e uma objetiva. A lente condensadora ajuda na colimação do feixe e a lente objetiva é utilizada para focalizar o feixe de íons sobre a amostra. Uma série de diafragmas ajuda a definir a forma e o diâmetro do feixe. Além disso, lentes octopolo cilíndricas podem ser utilizadas para a correção de astigmatismo, alinhar e defletir o feixe. A intensidade também pode ser controlada eletronicamente. A Figura 9 mostra um esquema ilustrativo da coluna iônica do FIB.

Uma vez ajustado, o feixe incide sobre a amostra e a colisão dos íons eletroenergéticos com a superfície leva a extração de material ejetado na forma de íons secundários ou átomos neutros. Além disso, elétrons secundários são gerados na superfície, e se o feixe for varrido na superfície da amostra, o sinal gerado pelos elétrons ou íons secundários pode ser coletado para gerar imagens com resolução de nanômetros.

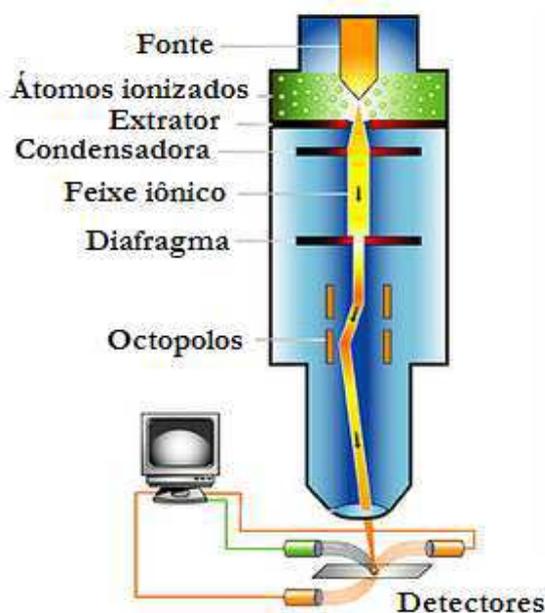


Figura □. Diagrama esquemático da coluna iônica do FIB.⁸²

Se a corrente do feixe iônico for elevada pode ocorrer retirada excessiva de material da superfície, o que permite escavar a amostra de maneira precisa e com resolução nanométrica (*milling*).

Além de *milling*, o feixe de Ga pode também induzir localmente a corrosão ou deposição de diferentes materiais (e.g., metais como Pt e W ou dielétricos como SiO₂) com alta resolução determinada pelo diâmetro do feixe.

O tamanho do reservatório de Ga é relativamente pequeno, assim a fonte pode ser aquecida um número limitado de vezes. Para aumentar a vida útil, a fonte deve ser aquecida somente quando necessário. Esta vida útil dependerá das propriedades inerentes do LMIS utilizado e da quantidade de material no reservatório e é expressa em $\mu\text{A-hora/mg}$. Tipicamente é de $400 \mu\text{A-hora/mg}$.

82 Adaptado de <http://addictedtonature.wordpress.com/2007/06/04/the-scanning-helium-ion-microscope/> Acesso em janeiro de 2008.

Estruturalmente, o equipamento é muito similar a um microscópio eletrônico de varredura (SEM). Contudo, possui duas colunas: uma de íons (o próprio FIB) e outra de elétrons (SEM), alinhadas para o mesmo ponto na superfície. Inicialmente, os FIBs foram empregados para a inspeção e correção de falhas de micro-nanoestruturas na indústria de semicondutores. Nos últimos anos, devido à redução de custos e ao aumento das funções disponíveis, os FIBs passaram a ser utilizados, para a análise e modificação de variados materiais e para preparação de amostras (cortes) para TEM.⁸³

Neste trabalho foi utilizado o equipamento fabricado pela empresa holandesa FEI modelo NanoLab200. As amostras foram cortadas com estilete de aço e fixadas no porta-amostra com cola de prata coloidal e recobertas com uma camada condutora de uma liga de Au/Pd.

2.6 Microtomografia de raio X

Na microtomografia, a intensidade de um feixe de raios X que atravessa a amostra e chega ao detector é utilizada para construir uma imagem bidimensional da amostra.⁸⁴ Nesta técnica, o porta-amostra é rotacionado durante o experimento para produzir a imagem com informações obtidas de vários ângulos. Utilizando a transformada de Fourier, as imagens em duas dimensões podem ser combinadas e formar um mapa tridimensional.⁸⁵

A intensidade do raio X que chega ao detector é controlada pela espessura da amostra e pelo coeficiente de atenuação do material. Quanto mais espessa a

83 Miller, M. K.; Russell, K. F. *Ultramicroscopy* **2007**, 107, 761-766.

84 Hancock, B. C.; Mullarney, M. P. *Pharmaceutical Technology* **2005**, 1, 23-27.

85 Farbes, L.; Tardos, G.; Michaels, J. N. *Powder Technology* **2003**, 132, 57-63.

amostra e maior o coeficiente de atenuação, maior será o número de eventos de difrações e espalhamentos, diminuindo a intensidade do feixe que chega ao detector. Os vários níveis de intensidade do sinal recebido permitem a confecção de uma imagem em tons de cinza que fornece informações sobre a densidade, espessura e morfologia do material. Regiões mais densas e espessas e áreas que possuem elementos mais pesados gerarão maior contraste na imagem.

A Figura 10 ilustra o princípio de funcionamento da técnica. A rotação da amostra possibilita a reconstrução de um mapa em três dimensões, mas como as medidas são realizadas rapidamente, podem ocorrer distorções e perda de resolução da imagem.⁸⁶ A resolução desta técnica é limitada por fatores como a intensidade do feixe de raios X e o número de píxeis do detector.⁸⁷

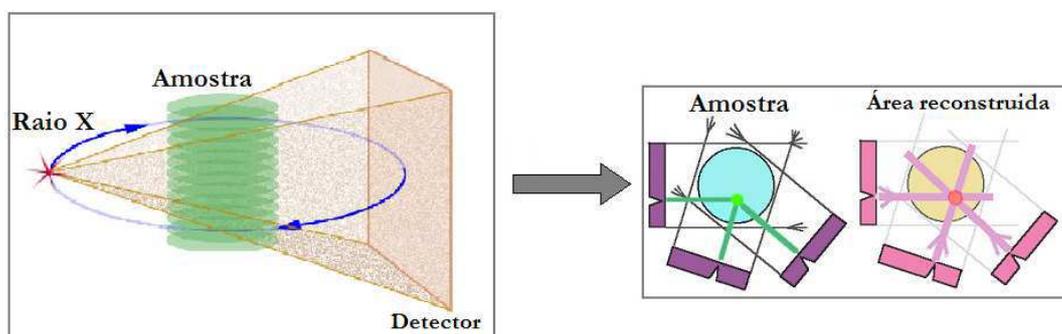


Figura 10. Esquema ilustrativo mostrando o princípio de funcionamento do microtomógrafo de raios X.⁸⁸

⁸⁶ Baruchel, J. *X-ray Tomography in Material Science* 1st Ed. Hermes Science Publications, Paris, 2000.

⁸⁷ Disponível em http://cobweb.ecn.purdue.edu/~malcolm/pct/CTI_Ch01.pdf. Consulta em Janeiro de 2008.

⁸⁸ Disponível em. <http://www.slaney.org/pct/pct-toc.html>. Consulta em Janeiro de 2008

As vantagens da tomografia de raios X são: a operacionalidade do equipamento e a utilização das amostras sem necessidade de preparação prévia.

O equipamento utilizado neste trabalho foi o micro-CT scanner de bancada (SkyScan 1074, Aartselaar, Belgica), equipado com uma câmera de raio X de 8-bits e 768x576 píxels de resolução.

2.7 Espectroscopia de Infravermelho

A superfície dos nanocompósitos foi analisada por espectroscopia na região do infravermelho. Para esta análise foi utilizado um espectroscópio FTIR marca ABB Modelo FTLA2000, com acessório de ATR de reflexão única horizontal, no intervalo de 4000 cm^{-1} a 525 cm^{-1} .

2.8 Difração de raios X

O equipamento utilizado neste trabalho foi o difratômetro de raios X Shimadzu XRD-7000 com radiação $\text{CuK}\alpha = 1,5418\text{ \AA}$, 40 kV e 30 mA, com velocidade de varredura de $1,0^\circ/\text{min}$ em módulo contínuo. Para os nanocompósitos e polímero puro foram utilizados porta-amostra metálicos com orifício de 1,5x1,5 cm. Para as dispersões aquosas utilizou-se um porta-amostra de vidro com cavidade esférica de 0,1 mm de profundidade.

2.□ Resistência a solvente

Um pedaço de amostra 2x2 cm com aproximadamente 2 mm de espessura foi cortado dos nanocompósitos e imerso em um frasco (pesa-filtro) mantido em um banho termostático em (23 ± 1) °C contendo solvente. O ganho de massa da amostra foi acompanhado através de pesagens periódicas removendo-se o solvente em excesso com papel absorvente preso numa pinça metálica. Em seguida, as amostras foram colocadas em pesa-filtros e pesadas em balança analítica Marte modelo AM-220. A massa do pesa-filtro foi descontada ao final, restando a massa da amostra e do solvente sorvido por ela. O controle da temperatura do banho foi mantido nas primeiras duas horas do ensaio. Medidas feitas após este intervalo foram feitas de maneira não periódica até a fragmentação da amostra ou até que a massa de equilíbrio fosse atingida.

No ensaio com os laminados poliméricos, o solvente utilizado foi o xileno da marca Synth e nos nanocompósitos com látex estireno-acrílico foi utilizado clorofórmio da marca Vetec.

2.10 Ensaio Mecânicos

O equipamento utilizado para avaliar as propriedades mecânicas dos nanocompósitos preparados neste trabalho foi a máquina de ensaio universal EMIC DL2000. Foram ensaiados pelo menos 10 corpos de prova de cada amostra e a média dos resultados obtidos é apresentada com seus respectivos desvios. Os corpos de prova dos nanocompósitos preparados com látex natural e

sintético foram cortados com uma faca-molde apropriada e os parâmetros de ensaio foram configurados de acordo com a norma DIN 53504.⁸⁹

Os corpos de prova dos nanocompósitos preparados com termoplástico e argila foram injetados e o ensaio de tração seguiu a norma ASTM D638⁹⁰ empregando uma velocidade de afastamento das garras de 50 mm.min⁻¹. O módulo elástico⁹¹ dos nanocompósitos preparados foi determinado através do coeficiente angular na parte linear (< 0,5 %) da curva de tensão-deformação.

Os ensaios mecânicos de flexão foram realizados segundo a norma ASTM D79059⁹² utilizando o mesmo equipamento de ensaios de tração, porém com outro arranjo. A distância entre apoios que suporta a amostra foi de 50 mm e velocidade de ensaio de 1,3 mm.min⁻¹. Todos os ensaios foram realizados após 48 horas de acondicionamento das amostras em sala climatizada a (23 ± 2) °C e (50 ± 5) % de umidade relativa.

2.11 Densidade e viscosidade

A densidade das argilas (Na-, K-, Li- e Ca-MMT) foi determinada por um picnômetro de hélio Micromeritics modelo 1305. Foram analisadas três frações de cada amostra, sendo realizadas dez medidas em cada fração; a média dos resultados foi utilizada.

89 **DIN 53504 (4-5)**. *Testing of rubber; determination of tensile strength at break, tensile stress at yield, elongation at break and stress values in a tensile test*. German Association for Testing Materials.

90 **ASTM D638-05**. *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*. American Society for Testing and Materials.

91 Hunt, B. J.; James, M. I. *Polymer Characterization* 1st Ed. Chapman and Hall, London, 1997.

92 **ASTM D790M-03**. *Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*. American Society for Testing and Materials.

As medidas de viscosidade das argilas que passaram por processo de troca iônica (dispersões com 5 % de sólidos) foram realizadas a 25 °C e 100 rpm em um reômetro Rheoscan com spindle tipo cone/placa.

2.12 Análise termogravimétrica

A estabilidade térmica das amostras foi determinada por análise termogravimétrica, sendo as amostras aquecidas à taxa de 10°/min de 25 a 600 °C, sob atmosfera inerte de argônio em um equipamento da marca TA Instruments modelo SDT Q600. A análise foi realizada em amostras com aproximadamente 30 mg de massa e os resultados apresentados na forma de gráficos e tabelas.

Capítulo 3

3 Efeito dos contra-íons nas propriedades físicas e morfológicas de nanocompósitos poliméricos preparados com látex

3.1 Introdução

Grande número das pesquisas desenvolvidas atualmente sobre nanocompósitos poliméricos com argila busca a obtenção de estruturas com morfologia esfoliada. Contudo, cada vez mais a atenção dos pesquisadores tem se voltado para a natureza da interação polímero-argila e as mudanças que ocorrem, por exemplo, na cristalinidade da matriz polimérica com a incorporação de cargas nanométricas. A compreensão mais abrangente destas interações pode levar ao controle das propriedades físicas nos nanocompósitos preparados com argila e também com uma diversidade de cargas nanométricas.

Em grande parte dos sistemas que envolvem fenômenos de superfície ou química coloidal, as interações físicas envolvidas entre os componentes do sistema podem ser de dois tipos – as interações eletrostáticas e aquelas agrupadas sob o termo geral de forças de van der Waals.

De maneira simplificada, pode-se dizer que as forças eletrostáticas surgem da interação entre átomos ou moléculas carregados eletricamente por cargas de sinais opostos. Trata-se de uma das maiores forças de interação entre átomos e moléculas, com energia de ruptura típica da ordem de $400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

As interações de van der Waals podem ser divididas em três tipos: interações dipolo-dipolo, onde um caso específico são as ligações de hidrogênio; interações entre dipolos induzidos e interações de London-van der Waals. Como o nome sugere, duas destas interações envolvem dipolos permanentes ou induzidos e não envolvem interações entre espécies formais carregadas. O terceiro tipo é a força mais fundamental e menos intensa delas em termos absolutos e também a que contribuiu de maneira mais importante para as

interações de van der Waals. Esta força é denominada de London-van der Waals ou forças dispersivas de London.

Este capítulo apresenta resultados e discute a influência das interações eletrostáticas nas propriedades mecânicas, de resistência a solvente, térmicas e morfológicas de nanocompósitos preparados com látex estireno-acrílico e argilas que passaram por processo de troca iônica, onde o sódio foi substituído por cálcio, lítio e potássio.

Dentre as propriedades físicas dos nanocompósitos poliméricos, o módulo elástico é a mais sensível à dispersão das nanopartículas na matriz e ao tipo de interação interfacial que ocorrem entre as fases orgânica e inorgânica.³⁷ Aumentos significativos no módulo elástico só são alcançados através de uma combinação de morfologia adequada e interações interfaciais significativas.^{93,94,95} Desta forma, o módulo elástico foi a propriedade física escolhida para representar o efeitos das interações eletrostáticas nos nanocompósitos preparados.

A primeira etapa de trabalho consistiu na seleção de um látex de poli(estireno-co-acrilato de butila-co-ácido acrílico) dentro de uma série sintetizada em laboratório, com diferentes tensoativos. Após a escolha do látex, uma nova síntese foi realizada para a preparação de filmes nanoestruturados com 10 phr (do inglês *per hundred resine*) de argila pelo processo de *casting*. A descrição

37 Schaefer, D. W.; Justice, R. S. *Macromolecules* **2007**, 40, 8501-8517.

93 Nagai, N.; Imai, T.; Fukasawa, R.; Kato, K.; Yamaushi, K. *Applied Physical Letters* **2004**, 85, 4010-4012.

94 Katti, K. S.; Sikdar, D.; Katti, D. R.; Ghosh, P.; Verma, D. *Polymer* **2006**, 47, 403-414.

95 Tran, N. H.; Wilson, M.A.; Milev, A.S.; *et al. Science and Technology of Advanced Materials* **2006**, 7, 786-791.

da metodologia experimental e os resultados obtidos estão descritos nas próximas seções.

3.2 Parte Experimental

3.2.1 Síntese de látexes poli(estireno-co-acrilato de butila-co-ácido acrílico)

Látexes poli(estireno-co-acrilato de butila-co-ácido acrílico), denominados aqui como estireno-acrílico foram polimerizados pelo método de polimerização em emulsão, utilizando a técnica de pré-emulsão, em reator de vidro com tampa removível de três bocas laterais e uma central, com capacidade de 3 L, contendo uma haste de agitação de aço inox com duas palhetas do tipo turbina na boca central. Duas bombas magnéticas (Cole Parmer modelo 7144-02) foram utilizadas para a adição do iniciador (4,3 g de persulfato de sódio e 85 mL de água deionizada) e da pré-emulsão contendo os monômeros, água e o tensoativo.

A pré-emulsão foi preparada dissolvendo-se 0,03 mol de cada um dos tensoativos mostrados na Tabela 2 em 280 g de água deionizada, seguido pela adição dos monômeros (266,0 g de estireno; 306,5 g de acrilato de butila e 11,5 g de ácido acrílico) (Figura 11) e agitação a 2000 rpm através de um dispersor tipo Cowles por 10 minutos. A pré-emulsão e a solução com iniciador (redox) foram adicionadas simultaneamente ao reator por 4 e 4,5 h respectivamente, mantendo-se o reator dentro de um banho aquecido a (65 ± 5) °C. Após o término da adição dos reagentes, a agitação e a temperatura do sistema foram mantidas por mais 30 minutos para reduzir a quantidade de monômeros residuais. A reação foi então finalizada, através da neutralização dos monômeros residuais, com a adição de 30mL de uma solução (14 % em massa) de hidroperóxido de terc-butila

(TBHP - C₄H₉OOH 70 %). O pH foi ajustado para 7,0 através da adição de 100 mL de uma solução de hidróxido de amônia (20 % v/v) e a dispersão final, resfriada a temperatura ambiente e filtrada através de uma peneira de poliamida com furos de 90 µm de diâmetro, para remover a fração de polímero que coagulou durante a síntese.

Tabela 2. Tensoativos utilizados nas sínteses dos látexes estireno-acrílico. A tabela mostra o nome comercial do tensoativo, a base química, o número de óxido de eteno por molécula de tensoativo e a denominação dada ao látex.

Nome comercial do tensoativo	Parte hidrófoba do tensoativo	Número de unidades de óxido de eteno por molécula de tensoativo	Designação dada ao látex
Renex 40	Nonilfenol	4	RE 40
Renex 120	Nonilfenol	12	RE 120
Renex 1000	Nonilfenol	100	R 1000
Renex 40 e 400	Nonilfenol	4 e 40	RE 440 I ⁱⁱ
Renex 40 e 400	Nonilfenol	4 e 40	RE 440 II ⁱⁱ
Ultrol L 230	Álcool laurílico	23	UTO 230
Ultrol C 200	Álcool oléico	20	UTO 200
Ultramonar R 400	Óleo de mamona	40	UMR 400
Ultraner NP 400	Nonilfenol	50	UTN 400

ii (Látex de poli(estireno-co-acrilato de butila-co-ácido acrílico) sintetizado com uma mistura de tensoativos. RE 440 I (75% Renex 400 e 25% de Renex 40) e RE 440 II (90% Renex 400 e 10% de Renex 40).

Os tensoativos utilizados nesta tese e mostrados na Tabela 2 foram fornecidos pela Oxiteno.

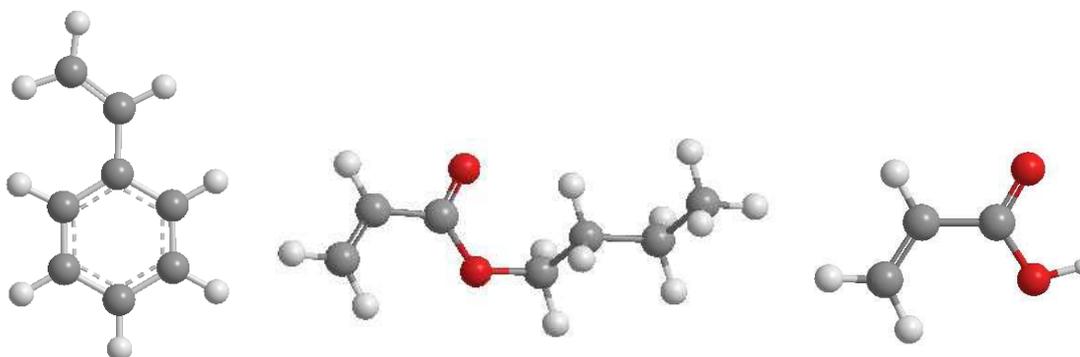


Figura 11. Representação esquemática da estrutura química do estireno, acrilato de butila e ácido acrílico, na sequência da esquerda para a direita. Os átomos de carbono estão representados em cinza escuro, os de hidrogênio em cinza claro e os de oxigênio em vermelho.

3.2.2 Substituição do sódio por potássio, lítio e cálcio na argila montmorilonita

A montmorilonita sódica foi adquirida da Southern Clay Products (Cloisite-Na) com capacidade de troca iônica = 102 mequiv/100 g de argila e utilizada como recebida. K-, Li- e Ca-MMT foram preparadas trocando-se o sódio pelos cátions correspondentes. O procedimento consistiu na dispersão de 500 g de montmorilonita sódica em 10 litros de água deionizada aquecida a 70 °C. Decorridos 60 minutos de mistura, 25 g de cloreto de lítio (LiCl – Acros 99 %); cloreto de potássio (KCl – Merck 99,5 %) ou 35 g de cloreto de cálcio (CaCl₂ – Carlo Erba 93 %) foram adicionados à dispersão. O sistema foi mantido sob aquecimento e agitação por 24 h. Após este período, o excesso de sal foi removido através de diálise, durante cerca de 20 dias, sendo a água externa trocada diariamente até que apresentasse condutividade menor que 2 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, determinada a 25 °C, utilizando-se um condutímetro Micronal B-330.

3.2.3 *Análise elementar das argilas*

Após o processo de troca iônica, uma fração de cada uma das argilas, foi seca em estufa a 120 °C por 48 horas, pulverizada em almofariz de ágata e passada por uma peneira granulométrica de aço inoxidável com abertura de 150 mm, sendo então novamente seca em estufa a 120 °C por mais 24 h.

Para a análise elementar, $100 \pm 0,1$ mg de cada argila foi adicionada a um bequer de polipropileno juntamente com 2,0 mL de HF (48 % Vetec) e 1 mL de HNO₃ (65 % Merck). Após oito horas foram adicionados aos bequers mais 0,25 mL de H₂SO₄ Merck (96 % em massa diluído em água 1:1) e 1 mL de HF. As dispersões foram aquecidas a 70 °C até quase secura. A solução resultante foi ressuspensa com 1mL de HCl Merck (36,5 % em massa diluído em água 1:1), 1 mL de HNO₃ e 100 mL de água deionizada. A solução resultante foi analisada através de espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP OES) utilizando-se condições instrumentais adequadas para soluções aquosas.⁹⁶ Os principais parâmetros instrumentais são mostrados na Tabela 3. Esta análise foi realizada em triplicata para cada uma das argilas por Thiago Gianeti.

96 Boss, C. B.; Fredeen, K. J. *Concepts Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, 2nd Ed. Perkin-Elmer Cop. Norwalk, 1994.

Tabela 3. Parâmetros utilizados na análise ICP OES das argilas que passaram por processo de troca iônica.

Potência aplicada	1300 W
Vazão do argônio (L.min ⁻¹)	15
Vazão do gás auxiliar (L.min ⁻¹)	0,5
Vazão nebulizador (L.min ⁻¹)	0,8

3.2.4 Preparação do nanocompósito com látex estireno-acrílico e tensoativo RE 40

O processo de troca iônica produziu dispersões de argila com cerca de 5 % em massa. Para a preparação dos nanocompósitos, 19,7 g do látex sintetizado com o tensoativo RE 40 (46,2 % sólidos), foi misturado através de agitação magnética, com 18 g da dispersão aquosa de cada uma das argilas que passou pelo processo de troca iônica. Para preparar o nanocompósito com a argila sódica, 9 g desta argila (utilizada como recebida) foram dispersos em 180 mL de água deionizada, permanecendo em repouso por 20 dias. Após este período 18 g desta dispersão foram misturados a 19,7 g do látex, seguindo-se o mesmo procedimento.

As dispersões de látex e argila foram acondicionadas em formas de polietileno (10x10x2 cm) e transformadas em filmes pelo processo de *casting* em estufa a 60 °C por 24 horas.

3.3 Resultados

3.3.1 Características físicas de látexes poli(estireno-co-acrilato de butila-co-ácido acrílico) sintetizados com diferentes tensoativos

A Tabela 4 mostra tamanho de partículas e potencial zeta de uma série de látexes estireno-acrílico sintetizados segundo a mesma metodologia, com os mesmos monômeros e diferentes tensoativos. Em todas as sínteses, a quantidade molar de tensoativo utilizada foi a mesma (0,03 mol).

Tabela 4. Diâmetro efetivo e potencial zeta das partículas dos látexes estireno-acrílico sintetizados com diferentes tensoativos.

Designação dada ao látex em função do tensoativo	Diâmetro efetivo das partículas (nm) ⁱⁱⁱ	Potencial Zeta (mV)
RE 40	781	- 29,3
RE 120	121	- 40,6
R 1000	58	- 33,4
RE 440 I	143 e 447	- 35,9
RE 440 II	274 e 623	- 42,9
UTO 230	174	- 52,9
UTO 200	320	- 31,3
UMR 400	184	- 23,8
UTN 400	55	- 32,1

ⁱⁱⁱ (Diâmetro efetivo das partículas determinado por espectroscopia de correlação de fótons (PCS) em meio aquoso)

Todos os látexes analisados possuem potencial zeta negativo, quando colocados em água, ou seja, as partículas do látex migraram em direção a um eletrodo positivo devido ao excesso de cargas negativas principalmente na superfície das mesmas. Esta carga é proveniente do ácido acrílico e do persulfato de sódio utilizados na síntese.⁹⁷

A Figura 12 exhibe micrografias de TEM de submonocamadas dos látexes estireno-acrílico listados na Tabela 2. É possível observar agregados formados principalmente pela coalescência das partículas durante o processo de secagem e estruturas de aspecto cristalino (indicadas por setas), possivelmente decorrentes de impurezas ou da recristalização de frações das matérias-primas utilizadas na síntese.

O objetivo deste trabalho não foi discutir as diferenças químicas e morfológicas destes látexes, mas escolher dentre estes um candidato para ser utilizado em um estudo sistemático sobre a influência das interações eletrostáticas nas propriedades de nanocompósitos preparados em meio aquoso. Neste sentido, seguiu-se o procedimento de dispersão e secagem de cada um dos látexes com uma montmorilonita sódica (dispersão aquosa com 5 % de sólidos deixada em repouso por 10 dias). Foram preparados filmes pelo processo de *casting* incorporando-se 5, 10 e 30 phr de argila ao polímero, tomando-se o cuidado de manter o teor de sólidos constante em todos os sistemas.

97 Keszlarék, A. J. *Influência da Variação dos Agentes Emulsionantes na Heterogeneidade de Filmes de Látexes*. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp, 2002.

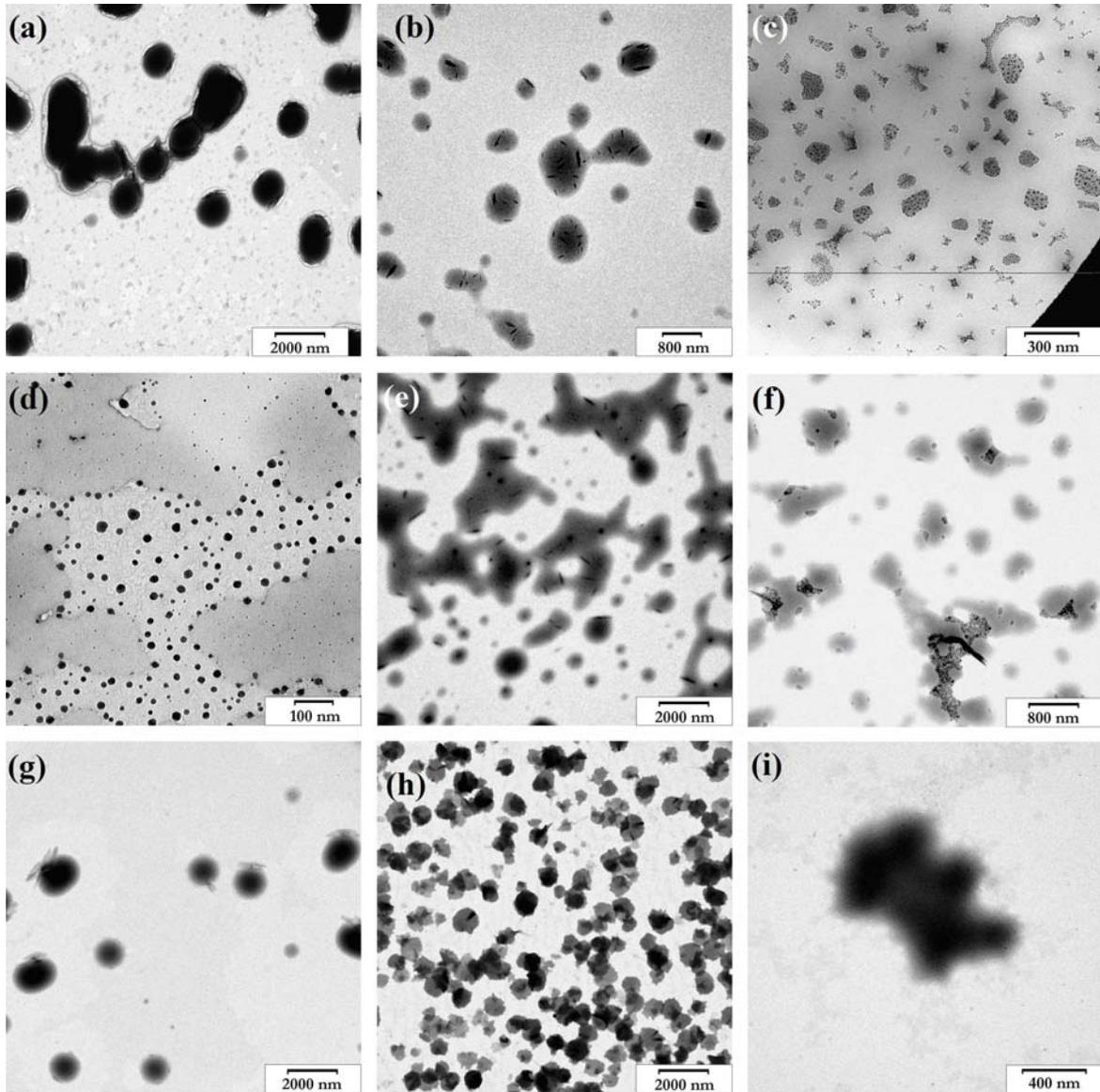


Figura 12. Imagens de TEM de submonocamadas dos látexes estireno-acrílico sintetizados com diferentes tensoativos. (a) RE40; (b) RE 120; (c) UTO 200; (d) UTO 230; (e) UMR 400; (f) RE 440 I; (g) RE 440 II; (h) UTN 400 e (i) R1000.

A avaliação inicial da estruturação das lâminas de argila nos filmes foi feita através de difratometria de raios X (XRD), monitorando-se mudanças de posicionamento do pico característico de difração $d_{(001)}$. Nos dados extraídos dos difratogramas e mostrados na Tabela 5, nota-se que nos nanocompósitos com 5phr de argila, os aumentos no espaçamento interlamelar variaram de 5,9 a 7,0 Å frente ao espaçamento interlamelar da argila pura. Para os nanocompósitos com 10phr de argila, os aumentos encontram-se no intervalo entre 4,6 e 5,7 Å. Já nos filmes com 30 % de argila, os aumentos variaram entre 2,8 e 5,6 Å. Como os filmes foram preparados por *casting*, foi dada atenção especial às duas faces do filme, a que secou em contato com o ar (topo) e a que secou em contato com o molde (fundo). Os resultados da Tabela 5 foram extraídos de difratogramas feitos no fundo dos filmes, pois em muitos sistemas, não se observa o pico característico de difração $d_{(001)}$ no topo do filme.

Além do aumento no espaçamento interlamelar, o aspecto macroscópico dos filmes nanocompósitos foi levado em conta na seleção do látex, pois a maioria dos filmes apresentou defeitos como trincas e rugosidades. Com a incorporação de argila, estes defeitos diminuíram significativamente, mas não desapareceram totalmente.

Tabela 5. Aumento no espaçamento interlamelar nos nanocompósitos preparados, em relação à argila pura.

Designação dada ao látex em função do tensoativo	Filmes com 5 phr de argila (d_{001} filme- d_{001} argila Å)	Filmes com 10 phr de argila (d_{001} filme- d_{001} argila Å)	Filmes com 30 phr de argila (d_{001} filme- d_{001} argila Å)
RE 40	+6,7	+4,0	+3,2
RE 120	+6,7	+5,4	+5,6
R 1000	+7,0	+5,7	+4,9
RE 440 I	+6,0	+5,7	+4,5
RE 440 II	+6,8	+4,6	+2,8
UTO 230	+5,9	+5,7	+5,4
UTO 200	+6,3	+5,5	+5,4
UMR 400	+6,0	+5,5	+4,8
UTN 400	+6,0	+5,3	+5,1

O grupo de pesquisa de Bourgeat-Lami⁹⁸ também observou este comportamento em um nanocompósito preparado com látex de estireno e acrilato de butila na presença de partículas de laponita organicamente modificadas (10 % em massa). A autora observou que as partículas de laponita recobrem parcialmente as de látex, mas ainda permitem que ocorra a coalescência e interdifusão das cadeias poliméricas formando um filme homogêneo, liso e translúcido. Já Alemdar e Pekcan⁹⁹ estudaram o efeito das lâminas de argila em filmes de poliestireno obtidos através de termo-compressão. Os autores indicam

98 Negrete-Herrera, N.; Putaux, J. L.; David, L. *et al. Macromolecular Rapid Communications* **2007**, 28, 1567-1573.

99 Ugur, S.; Alemdar, A.; Pekcan, O. *Polymer Composites* **2006**, 27, 299-308.

que a presença das lâminas de argila afeta a energia e temperatura mínima para a formação do filme de látex.

Neste trabalho, acreditamos que este fenômeno está possivelmente relacionado com o processo de formação do filme de látex, que orienta as lâminas de argila na direção do plano de secagem, diminuindo heterogeneidades e melhorando o aspecto macroscópico dos nanocompósitos em relação aos filmes sem argila.

Os filmes de látex puro e nanocompósitos obtidos com os látexes RE 40, RE 440 I e II apresentaram um aspecto macroscopicamente mais homogêneo que aos demais. Dentre estes, o RE 40 possui uma distribuição monomodal de partículas e também não apresentou quantidade significativa de material cristalino junto às partículas ou no soro do látex, sendo então selecionado para o estudo do efeito dos contra-íons nas propriedades de nanocompósitos preparados em meio aquoso.

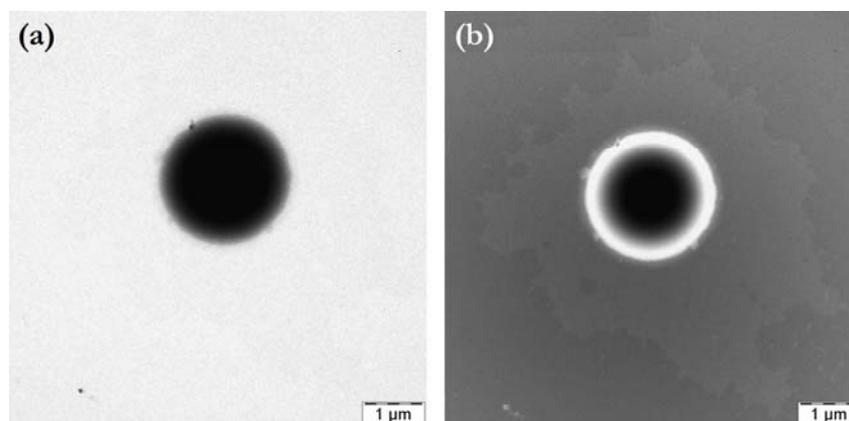
3.3.2 Síntese e caracterização do látex estireno-acrílico sintetizado com RE 40

Para esta etapa de trabalho foi realizada uma nova síntese do látex estireno-acrílico com RE 40, segundo o procedimento descrito na parte experimental. O produto desta nova síntese foi caracterizado e os resultados dos ensaios são mostrados na Tabela 6. O teor de sólidos (determinado por gravimetria), diâmetro efetivo das partículas (por PCS), potencial zeta medido através de mobilidade eletroforética e o pH deste látex são semelhantes ao utilizado nos na etapa anterior atestando a reprodutibilidade da síntese.

Tabela 6. Teor de sólidos, diâmetro efetivo, potencial zeta e pH do látex estireno-acrílico sintetizado com RE 40.

	Teor de sólidos (%)	Diâmetro efetivo (nm)	Potencial zeta (ζ)	pH
RE 40	46,5	762	-29,6	7,2

A Figura 13 mostra imagens (TEM) de campo claro ($\Delta E = 0\text{eV}$) e na região de baixa energia ($\Delta E = 25\text{eV}$) do látex RE 40 sintetizado. Na imagem obtida em $\Delta E = 25\text{eV}$, a borda da partícula apresenta brilho intenso e inversão de contraste frente à imagem de campo claro, indicando que o número de elétrons inelasticamente espalhados nesta região é suficiente para a utilização da técnica de ESI-TEM. Na parte central da amostra, a espessura é elevada causando espalhamentos múltiplos e impedindo a passagem do feixe.

**Figura 13.** Imagens de TEM de uma partícula de látex RE 40. (a) imagem de campo-claro ($\Delta E = 0\text{eV}$); (b) imagem em $\Delta E = 25\text{eV}$.

Imagens de TEM em baixo aumento de submonocamadas deste látex, não mostradas aqui, pois dificultam a obtenção de um sinal intenso por ESI-TEM, permitem descrever as partículas deste látex como sendo densas e de formato esférico. A Figura 14 mostra uma imagem de campo claro e os mapas

elementares de carbono, oxigênio e enxofre obtidos por ESI-TEM em uma partícula deste látex. O diâmetro observado nas imagens é maior que o diâmetro efetivo (determinado por PCS, da dispersão aquosa), indicando que a partícula está levemente achatada.

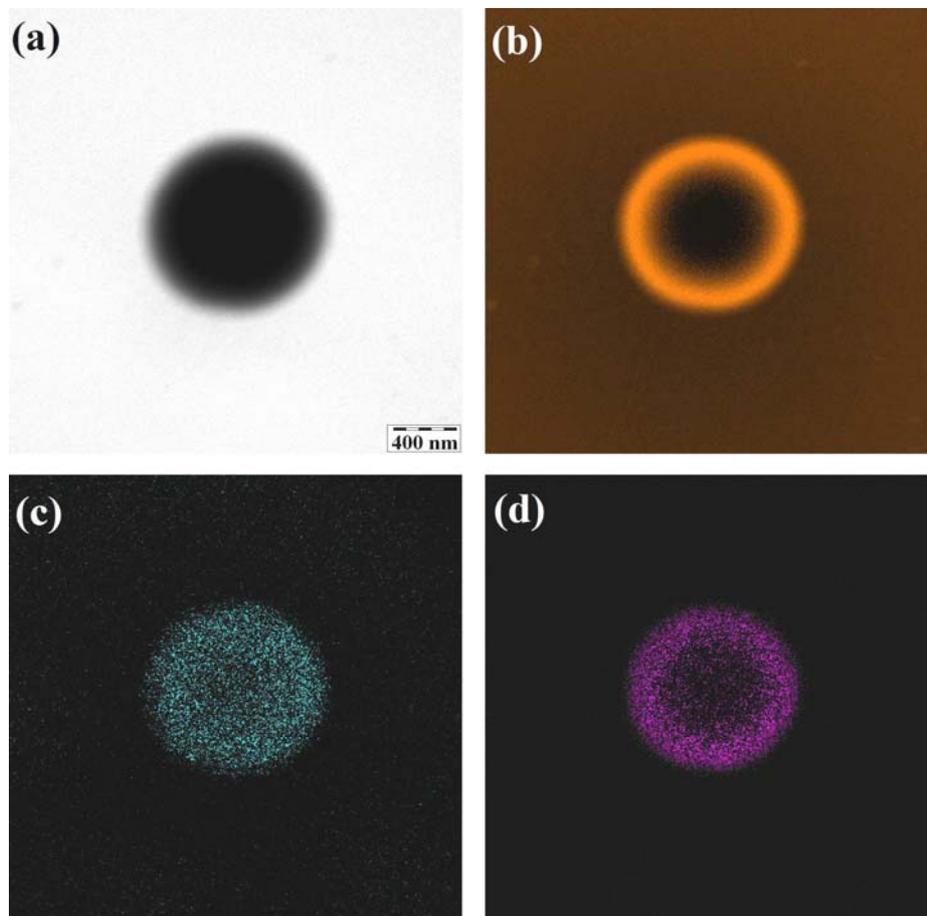


Figura 14. Imagens de TEM de uma partícula do látex sintetizado com RE 40. (a) imagem de campo claro; (b) mapa elementar de carbono; (c) mapa elementar de oxigênio e (d) mapa elementar de enxofre.

Apesar da maioria das imagens apresentarem sinal mais intenso na borda do que na parte central, o mapa de oxigênio mostrado na Figura 14 (c) indica a presença deste elemento em toda a partícula. Este fato pode estar relacionado com a presença do oxigênio na forma minoritária no interior da partícula, fazendo com que os fótons que colidem inelasticamente com estes átomos, percam energia e consigam sair da amostra sem sofrer outros espalhamentos. Observações deste tipo são feitas frequentemente, mas sua origem ainda não está bem explicada.

3.3.3 Argilas ionicamente modificadas

A eficiência do processo de troca iônica nas argilas foi avaliada através de ICP OES e a concentração dos íons de interesse em cada amostra é mostrada na Tabela 7. Como os íons que prevalecem em cada amostra são: Ca^{2+} , Li^+ , K^+ , Na^+ as argilas foram chamadas de Ca-MMT, Li-MMT, K-MMT e Na-MMT respectivamente.

Tabela 7. Concentração de elementos de interesse nas argilas que passaram por troca iônica obtidos experimentalmente por ICP OES.

	Cálcio (mequiv/100g)	Lítio (mequiv/100g)	Potássio (mequiv/100g)	Sódio (mequiv/100g)
Ca-MMT	89,8	*	*	1,3
Li-MMT	0,9	58,0	*	17,0
K-MMT	*	*	71,6	3,8
Na-MMT	1,9	*	*	117,3

* abaixo do limite de detecção

O somatório da concentração dos íons diverge da concentração da argila sódica, pois a troca dos cátions interlamelares é influenciável pelo tamanho e carga do cátion, energia de hidratação e pela distribuição de carga na superfície da lâmina de argila.¹⁰⁰ Elber¹⁰¹ revisou dados da literatura e sugeriu uma série teórica, que mostra a facilidade com que pode ocorrer a troca de cátions em argilas, estando estas nas mesmas condições ($\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Ca}^{2+}$). Apesar das concentrações de potássio e lítio serem semelhantes nas argilas modificadas, os dados da tabela acima concordam com esta série, pois o cálcio apresentou maior eficiência na troca frente aos demais íons.

Existem na literatura,^{102,103,104} outros métodos de preparação de argilas ionicamente modificadas. O procedimento de dispersão da argila em água, ou em uma solução contendo o cátion a ser trocado, seguido de centrifugação ou filtração é o mais empregado. Contudo, na maioria dos trabalhos, rendimentos de troca acima de 95 % só são conseguidos com a repetição do mesmo procedimento várias vezes.^{105,106,107}

Algumas propriedades destas argilas estão diretamente relacionadas com a densidade de carga dos íons e o grau de hidratação dos mesmos, como mostrado na Tabela 8. Os valores de densidade obtidos experimentalmente estão de acordo

100 Moore, D. M., Reynolds, R. C. J. *X-Ray diffraction and the identification and the analysis of clay minerals*, Oxford University Press, 1997.

101 Elber, D. D. *Clays and Clay Minerals*, 1990, 28, 161-172.

102Kopittke, P. M.; So, H. B.; Menzies, N. W. *European Journal of Soil Science*, 2006, 57, 626-633.

103 Ranaweera, A. U.; Bandara, H. M. N.; Rajapakse, R. M. G. *Eletrochimica Acta*, 2007, 52, 7203-7209.

104 Kim, S.; Park, S. J. *Solid State Ionics* 2007, 178, 973-979.

105 Laird, D. A. *Applied Clay Science* 2006, 34, 74-87.

106 Xu, W. Z.; Johnston, C. T.; Parker, P. *et al. Clays and Clay Minerals*, 2000, 48, 120-131.

107 Berendi, I.; Cases, J. M.; Francois, M. *et al. Clays and Clay Minerals*, 1995, 43, 324-336.

com a faixa de valores encontrados na literatura (entre 2,4 e 2,7 g/cm³).¹⁰⁸ As dispersões das argilas Na-, K- e Li-MMT apresentam-se mais viscosas que a argila Ca-MMT, sendo que esta apresentou leve sedimentação com o passar do tempo, fazendo-se necessário homogeneizar a dispersão no momento do uso. O pH determinado para a argila Ca-MMT mostrou-se levemente alcalino frente às outras dispersões, fato que pode influenciar a carga das lâminas favorecendo a atração destas com os cátions da dispersão.

Tabela 9. Densidade, viscosidade e pH das argilas que passaram por processo de troca iônica.

	Densidade g/cm ³ (argila seca)	Viscosidade mPa.s (dispersão com 5 % de sólidos - 100 RPM)	pH (dispersão com 5 % de sólidos)
Ca-MMT	2,61 ± 0,11	100 ± 4	7,9 ± 0,1
Li-MMT	2,54 ± 0,13	316 ± 4	7,1 ± 0,1
K-MMT	2,55 ± 0,12	209 ± 3	7,1 ± 0,1
Na-MMT	2,44 ± 0,14	292 ± 5	6,9 ± 0,2

O espaçamento interlamelar nas argilas preparadas por troca iônica, foi determinado utilizando-se o valor de 2 θ do pico de reflexão de primeira ordem $d_{(001)}$ de amostras secas em estufa a 120 °C.¹⁰⁹

Os valores calculados são apresentados na Tabela 9 e estão em concordância com os encontrados na literatura para argilas tipo montmorilonita que apresentam cátions interlamelares hidratados por uma camada de moléculas de água. Subtraindo-se o valor do espaçamento interlamelar experimental da

108 Somasundaran, P. (Ed.) *Encyclopedia of Surface and Colloid Science* 2nd Ed, Taylor & Francis, v. 3, Columbia University, New York, USA, **2006**.

109 Bragg, W. H.; Bragg, W. L. *The World of the Atom*, 1st Ed. Published by Basic Books, New York, **1966**.

espessura de uma lâmina de argila ($d_{001} = 9,6 \text{ \AA}$) é possível perceber que os valores concordam com o diâmetro dos íons.

No entanto, para a argila Ca-MMT este valor é significativamente superior ao diâmetro do Ca^{2+} possivelmente devido à umidade residual ou por ter ocorrido hidrólise parcial decorrente da carga deste íon. Esta hidrólise acarretaria também a diminuição do pH observado nesta argila.

Tabela 1. Espaçamento interlamelar da argila Na-MMT e das que passaram pelo processo de troca iônica.

	$d_{001} (\text{Å})$				
	Argilas (este trabalho)	d_{001} Argila – 9,6 (Å)	Raio iônico x 2 (Å)	Argilas (literatura)	Referências
Ca-MMT	13,3	3,7	1,9	11,19-12,45	110,111,112,113
Li-MMT	10,7	1,3	1,2	10,11-12,5	114,115,116
K-MMT	11,6	2,6	2,6	10,9-11,77	117,118,119
Na-MMT	11,7	2,1	1,9	11,0-12,8	120,121,122,123

110 Sato, T.; Watanabe, T.; Osuka, R. *Clays and Clay Minerals* **111**, 40, 103-113.

111 Pezerat, H.; Mering, J. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* **116**, 265, 529-542.

112 Bray, H. J.; Redfern, S. A. T. Clark, S.M. *Mineralogical Magazine* **111**, 62, 647-652.

113 Cases, J. M.; Berend, I.; François, M. *et al. Clays and Clay Minerals* **117**, 45, 8-22.

114 Quirk, J. P.; Marcelja, S. *Langmuir* **117**, 13, 6241-6248.

115 Ferrage, E.; Lanson, B.; Sakharov, B.A. *et al. American Mineralogist* **2005**, 90, 1358-1374.

116 Boek, E. S.; Coveney, P.V.; Skipper, N.T. *Journal of American Chemistry Society* **115**, 117, 12608-12617.

117 Denis, J. H.; Keall, M.J.; Hall, P.L. *et al. Clay Minerals* **111**, 26, 255-268.

118 Zysset, M.; Schindler, P. W. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **116**, 60, 921-931.

119 Sinegani, A. A. S.; Emtiazi, G.; Shariatmadari, H. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, 290, 39-44.

120 Cases, J. M.; Berend, I.; Besson, G. *et al. Langmuir* **112**, 8, 2730-2739.

121 Pusiano, A.; Liu, W.; Gessa, C. *Clays and Clay Minerals* **113**, 41, 335-340.

3.3.4 Características de uma submonocamada de látex e argila

A Figura 15 mostra uma imagem de campo claro, mapas elementares (ESI) e espectros de perda de energia de elétrons (EELS) obtidos de submonocamadas de látex RE 40 e a argila Na-MMT. A região marcada em vermelho na imagem de campo claro indica o local de onde foram obtidos os espectros.

Os espectros e mapas de elementos químicos evidenciam a localização predominante do sódio nas lâminas de argila e em regiões onde se sobrepõem polímero e argila. É importante observar que, no mapa elementar de sódio, o sinal proveniente deste elemento também advém das partículas de látex, evidenciando o fenômeno de interação eletrostática através da atração entre os grupamentos com carga negativa na partícula de látex e os cátions.

Na imagem de campo claro pode-se notar a alta compatibilidade entre as fases orgânica e inorgânica. Após a secagem da dispersão, as lâminas de argila depositam-se no substrato de carbono, mas também estão aderidas às partículas de látex. Estruturas mais densas e agregados de algumas lâminas também podem ser observados na imagem. Estas estruturas aparecem como pontos escuros aderidos à partícula do látex principalmente na imagem de campo claro e mapa de carbono e podem ser decorrentes de impurezas intrínsecas de produtos de origem natural como as argilas, reagregação das lâminas com a secagem da dispersão,¹²⁴ ou ainda agregados densos que não se dispersaram durante o processo de preparação da amostra.

122 Bongiovanni, R.; Mazza, D.; Ronchetti, S.; Turcato, E. A. *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, 296, 515-519.

123 Janek, M.; Lagaly, G. *Colloid and Polymer Science* **2003**, 281, 293-301.

124 Lagaly, G.; Dekany, I. *Advances in Colloid and Interface Science* **2005**, 114, 189-204.

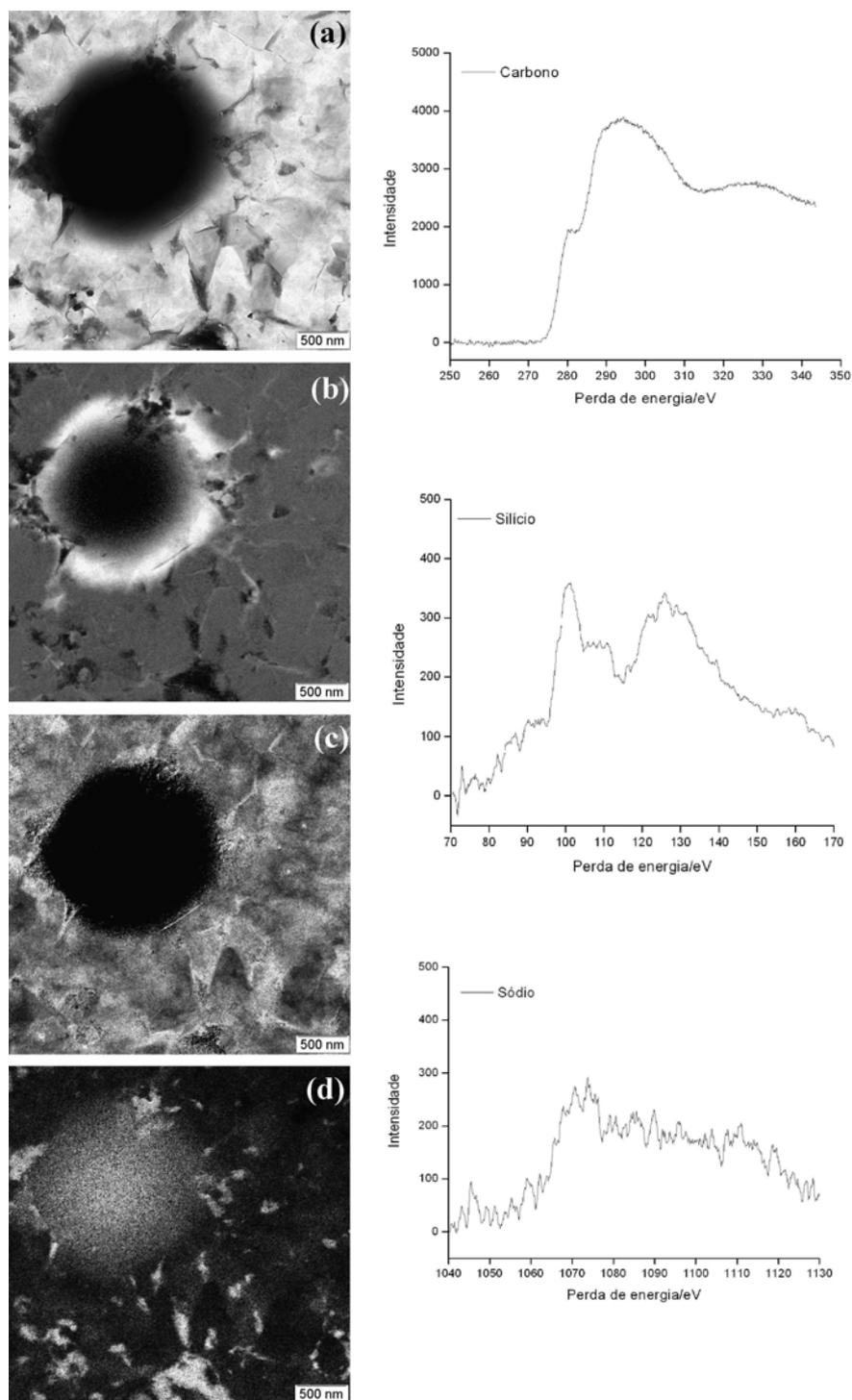


Figura 15. Imagens de TEM, mapas de elementos químicos e espectros de perda de energia obtidos em submonocamada de látex RE 40 e Na-MMT. (a) imagem de campo claro; (b) mapa de carbono; (c) mapa de silício e (d) mapa de sódio.

Os espectros e mapas elementares para as submonocamadas preparadas com Li- e Ca-MMT podem ser encontradas no Anexo 1. Imagens e informações complementares estão no Anexo 2.

Imagens obtidas com o microscópio eletrônico de transmissão na região onde ocorre baixa perda de energia (< 100 eV) podem ser utilizadas para fornecer informações sobre a distribuição dos componentes químicos em submonocamadas relativamente espessas em comparação a espessura das amostras geralmente empregadas no TEM.¹²⁵

Detalhes morfológicos que não podem ser observados nas imagens de campo claro e outros modos de microscopia podem ser facilmente detectados e analisados utilizando uma série de imagens do mesmo campo, obtidas na região de baixa perda de energia. Os espalhamentos múltiplos que ocorrem nesta região favorecem a formação de contrastes específicos para cada tipo de componente da amostra, tornando esta metodologia rápida e eficaz para análise de submonocamadas.

A Figura 16 mostra uma seqüência de imagens de uma submonocamada de látex RE 40 e K-MMT feitas em diferentes energias, onde é possível perceber que, após a secagem da dispersão, as lâminas de argila aderem às partículas de látex envolvendo-as de maneira efetiva. Na imagem de campo claro, pode-se perceber pouco claramente uma região onde se sobrepõem lâminas de argila e polímero (círculos azul e verde), e outra onde se sobrepõem pequenos agregados e polímero (círculo laranja).

125 Valadares, L. F.; Braganca F. C.; Silva, C. A., *et al. Journal of Colloids and Interface Science* **2007**, 309, 140-148.

Na seqüência de imagens obtidas com baixa perda de energias os detalhes morfológicos das regiões assinaladas tornam-se visíveis, evidenciando a compatibilidade entre as fases e as heterogeneidades presentes na argila.

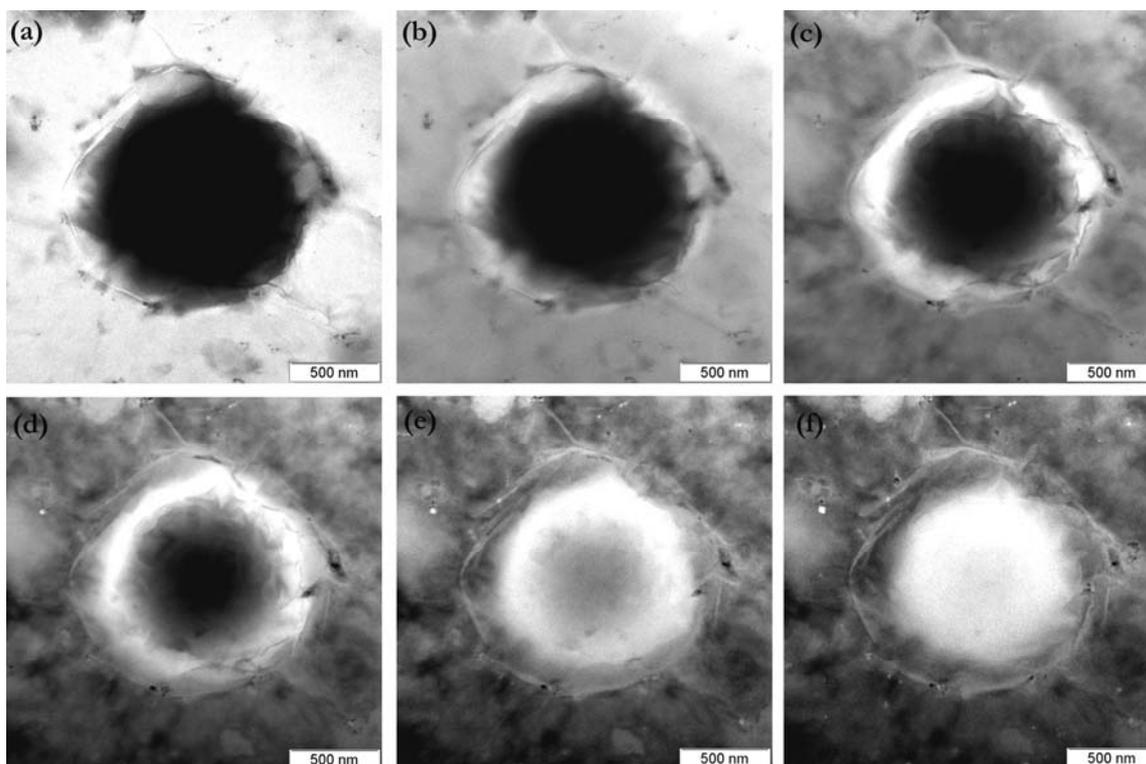


Figura 16. Imagens de TEM de uma submonocamada de látex estireno-acrílico RE 40 e K-MMT feitas em várias energias. (a) imagem de campo claro, (b) imagem em $\Delta E = 50$ eV, (c) imagem em $\Delta E = 100$ eV (d) imagem em $\Delta E = 150$ eV, (e) imagem em $\Delta E = 200$ eV (f) imagem em $\Delta E = 250$ eV.

3.3.5 Propriedades físicas dos nanocompósitos preparados com látex estireno-acrílico REA e argilas ionicamente modificadas

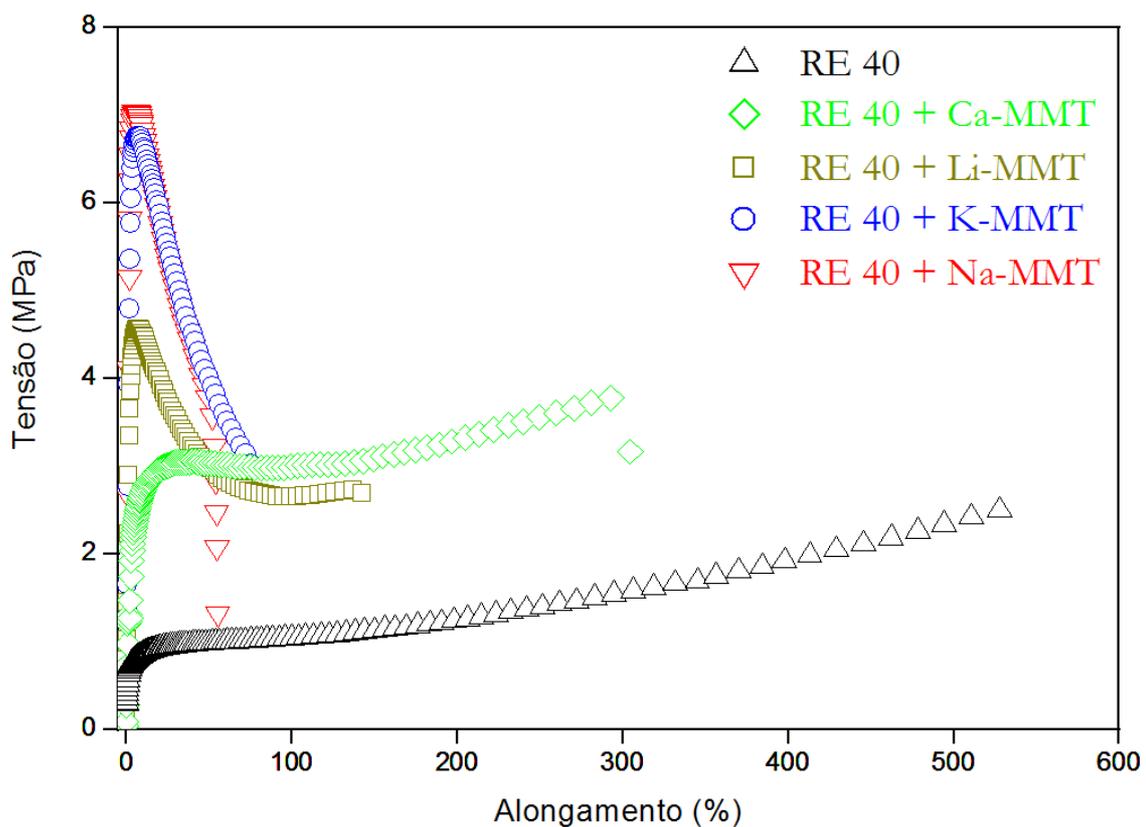
3.3.5.1 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos preparados variaram significativamente em função do cátion presente no sistema como mostram a Tabela 10 e a Figura 17. O polímero puro apresentou módulo elástico baixo e uma acentuada deformação sob tensão inferior a 2 MPa, sendo estas características típicas de um polímero elastomérico com temperatura de transição vítrea (T_g) baixa. Os nanocompósitos preparados com Na-MMT e K-MMT apresentaram módulo de Young elevado, 375 e 411 MPa respectivamente, e começaram a fluir (formar pescoço) sob tensão entre 7 e 8 MPa, sendo este um comportamento típico de polímeros termoplásticos semicristalinos como, por exemplo, o polietileno de baixa densidade. O nanocompósito com Ca-MMT começou a fluir sob uma tensão menor (3 MPa), mas apresentou uma elongação de mais de 300 %, antes da ruptura.

Para confirmar a influencia dos cátions interlamelares na propriedade mecânica destes nanocompósitos e principalmente no módulo elástico, um filme com 10 phr de argila, sendo 50 % de Na-MMT e 50 % de Ca-MMT foi confeccionado e analisado. Os valores de módulo elástico, tensão na força máxima e alongamento na ruptura deste filme foi intermediário às propriedades dos nanocompósitos preparados com as argilas Na- e Ca-MMT. Este resultado atesta a hipótese inicial do trabalho, confirmando que as interações eletrostáticas envolvendo os contra-íons possuem papel majoritário nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos preparados com argila.

Tabela 10. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos preparados com látex RE 40 e 10 phr de Ca-, Li-, K- e Na-MMT e a mistura de Na- e Ca-MMT.

	Tensão máxima (MPa)	Módulo elástico (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
RE 40	$1,3 \pm 0,1$	34 ± 8	544 ± 40
RE 40 + Ca-MMT	$3,8 \pm 0,2$	171 ± 29	305 ± 38
RE 40 + Li-MMT	$4,6 \pm 0,6$	316 ± 30	151 ± 34
RE 40 + K-MMT	$6,9 \pm 0,6$	411 ± 33	77 ± 19
RE 40 + Na-MMT	$7,1 \pm 0,5$	375 ± 39	59 ± 23
RE 40 + (50%Na-MMT e 50%Ca-MMT)	$4,9 \pm 0,4$	304 ± 32	126 ± 30

**Figura 17.** Tensão-deformação de nanocompósitos confeccionados com látex RE 40 e 10 phr de Ca-, Li-, K- e Na-MMT.

O efeito do grau de hidratação dos íons nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos foi avaliado através de um processo de secagem exaustiva, quando os corpos de prova para o ensaio mecânico foram colocados em estufa a 120 °C por 120 horas. Os resultados das propriedades mecânicas obtidas através deste ensaio e os gráficos de tensão-deformação são mostrados na Tabela 11 e Figura 18. Em todos os casos, a tensão na qual os nanocompósitos começaram a fluir aumentou em pelo menos 10 % e a elongação máxima para os sistemas com Ca-MMT e Li-MMT diminuiu. O nanocompósito preparado com Li-MMT apresentou um aumento no módulo de Young de quase 60 % em relação ao resultado obtido para o sistema seco a 60 °C. Esta diferença é atribuída ao alto grau de hidratação do lítio, que após perder o excesso de umidade, interage mais fortemente com o polímero e as lâminas de argila.

Tabela 11. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos preparados com látex RE 40 látex 10 phr de Ca-, Li-, K- e Na-MMT secos a 120 °C.^{iv}

	Tensão máxima (MPa)	Módulo elástico (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
RE 40+ Ca-MMT	4,6 ± 0,2	177 ± 23	180 ± 21
RE 40 + Li-MMT	7,4 ± 0,3	492 ± 50	98 ± 26
RE 40 + K-MMT	7,5 ± 0,7	458 ± 54	61 ± 12
RE 40 + Na-MMT	8,8 ± 0,6	473 ± 52	60 ± 14

iv (O polímero puro flui nesta temperatura impossibilitando a realização do experimento comparativo)

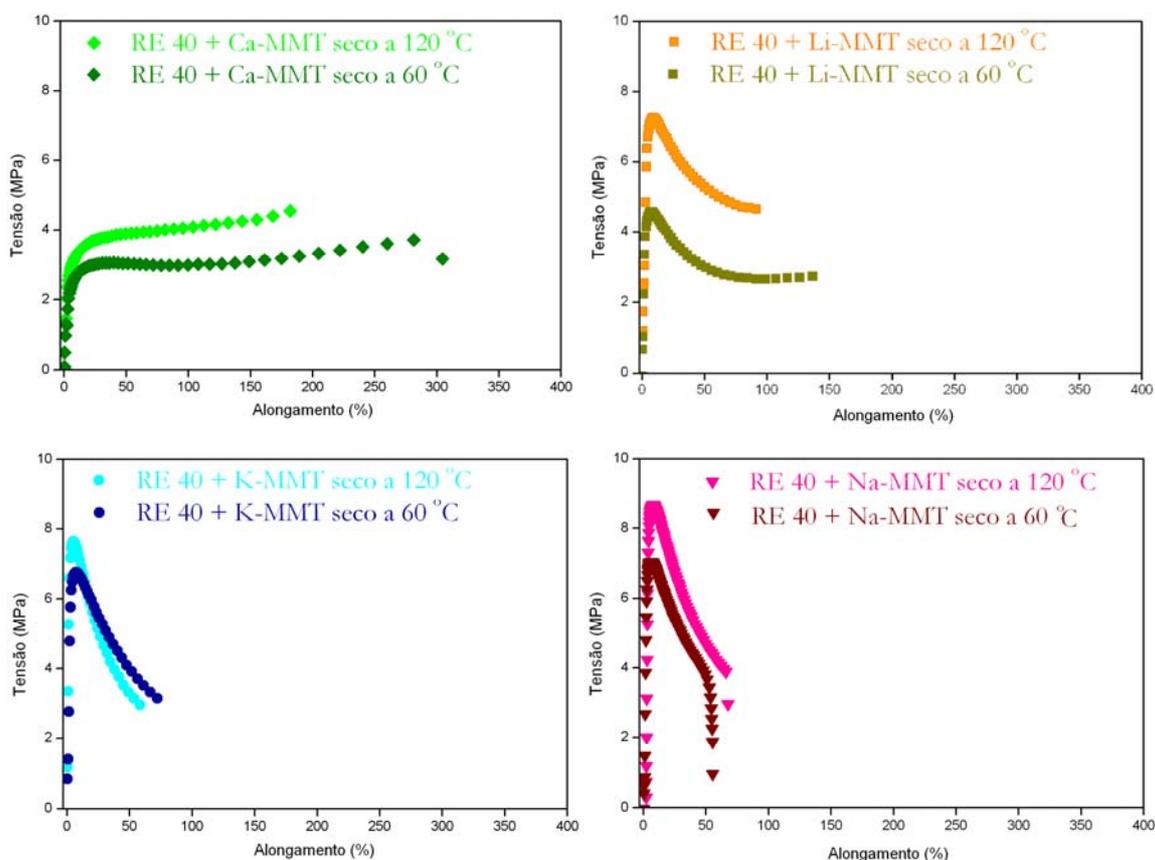


Figura 1 □. Tensão-deformação de nanocompósitos preparados com látex RE 40 10 phr de Ca-, Li-, K- e Na-MMT secos a 60 e 120 °C.

3.3.5.2 Difração de raio X

A Figura 19 apresenta os difratogramas das argilas que passaram pelo processo de troca iônica e os adquiridos expondo-se o topo e no fundo dos filmes nanocompósitos preparados com estas argilas. Os valores referentes ao espaçamento interlamelar mostrados na Tabela 12 foram determinados através do posicionamento do pico de referência da argila (d_{001}) no fundo dos filmes.

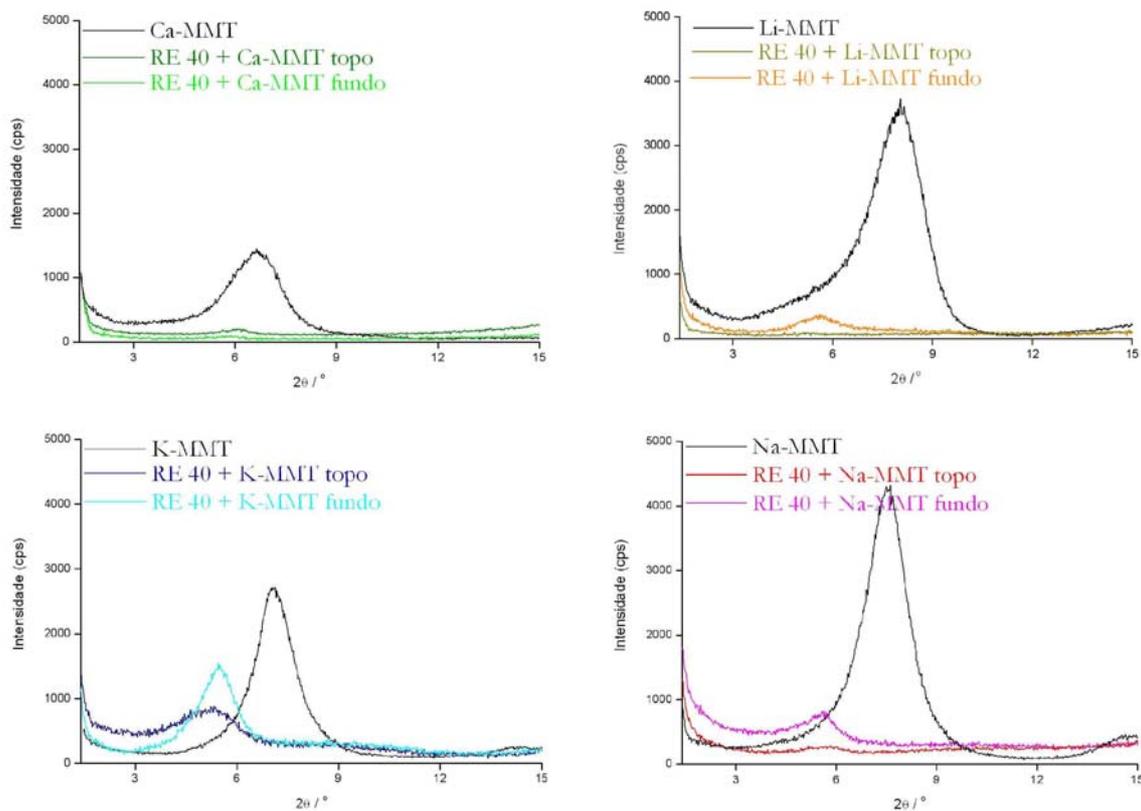


Figura 1 □. Difratoqramas de raios X das argilas Ca-, Li-, K- e Na-MMT e dos nanocompósitos preparados com estas argilas secas a 60 °C. Topo do filme refere-se à face que secou em contato com o ar; fundo do filme refere-se à face que secou em contato com o molde.

Dados extraídos dos difratogramas obtidos expondo-se o fundo dos filmes nanocompósitos mostram um aumento no espaçamento interlamelar de 1,4 Å para o nanocompósito preparado com Ca-MMT, 5,0 Å para o preparado com Li-MMT, 5,0 Å para o preparado com K-MMT e 4,5 Å para o preparado com Na-MMT, quando comparados com os valores dos espaçamentos interlamelares nas respectivas argilas, o que caracteriza a formação de um nanocompósito de morfologia intercalada.

A Tabela 12 também mostra o valor do espaçamento interlamelar dos nanocompósitos secos a 120 °C, obtidos expondo-se o fundo dos filmes. As amostras preparadas com Na-, K- e Li-MMT apresentaram uma suave redução do espaçamento interlamelar com o processo de secagem. Já o espaçamento interlamelar no nanocompósito com Ca-MMT não apresentou variação com a secagem, possivelmente devido à proximidade das lâminas, à forte interação entre as lâminas e o Ca²⁺ e pela forma como se agregaram as lâminas desta argila, dificultando o processo de desidratação destes cátions.

Tabela 12. Espaçamento interlamelar da argila Ca-, Li-, K- e Na-MMT e dos nanocompósitos preparados com 10phr destas argilas e secos a 60 e 120 °C.

	d_{001} (Å)		
	Nanocompósitos secos a 60 °C	Nanocompósitos secos a 120 °C	Argilas
Ca-MMT	14,7	14,9	13,3
Li-MMT	15,7	15,0	10,7
K-MMT	16,1	15,2	11,6
Na-MMT	15,6	15,1	11,7

3.3.5.3 Microtomografia de raio X

A microtomografia de raios X foi utilizada para investigar a existência de agregados de argila nos nanocompósitos, lembrando que a resolução do equipamento utilizado é de $\sim 20 \mu\text{m}$. Para esta análise, o topo do filme nanocompósito foi unido a um filme de látex puro, utilizado como referência. A

Figura 20 mostra imagens de fatias do interior dos nanocompósitos e um gráfico do tipo perfil de linha traçado nas imagens, em função da intensidade do píxel. No gráfico do nanocompósito com Ca-MMT, ocorre uma transição suave do filme de referência para o nanocompósito e uma variação de intensidade no interior do filme, quando comparado com os outros sistemas, como indicado pelas setas. Este fato revela que o topo do filme nanocompósito com Ca-MMT possui densidade semelhante ao filme de referência, ou seja, é rico em polímero e, além disso, no interior do filme existem pequenos agregados de argila. O perfil de linha dos demais nanocompósitos não apresentou variações significativas de intensidade do píxel no interior dos filmes e contou com uma transição mais definida do filme de referência para o nanocompósito.

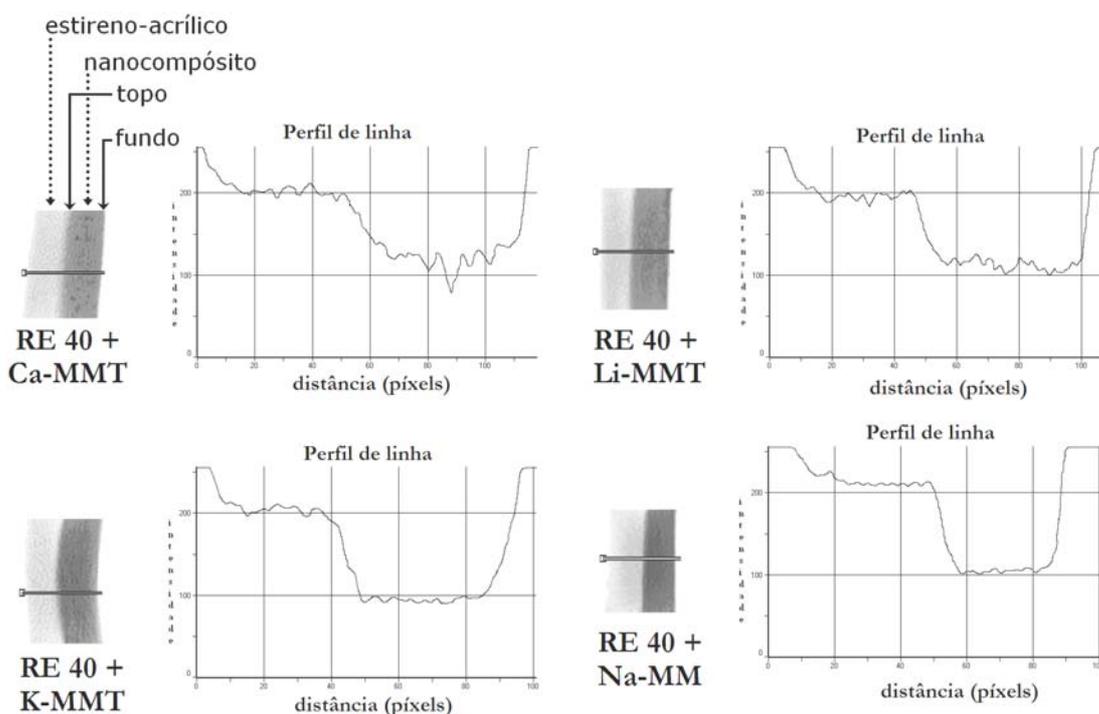


Figura 20. Microtomografias de raio X dos nanocompósitos preparados com látex RE 40 e 10 phr de Ca-, Li-, K- e Na-MMT.

3.3.5.4 Resistência a solvente

O aumento na resistência à dissolução é um comportamento esperado quando cargas lamelares encontram-se nometricamente dispersas na matriz polimérica,¹²⁶ sendo este comportamento fortemente dependente da razão de aspecto da argila.¹²⁷

A Figura 21 apresenta o ganho de massa em função do tempo para os nanocompósitos e para o polímero puro, quando imersos em clorofórmio. O polímero puro apresentou dissolução após 3 minutos de imersão, já os nanocompósitos resistiram por 20 minutos nas mesmas condições, pois a forte interação entre as lâminas de argila e a matriz polimérica ajudou a manter integridade da amostra, quando esta foi imersa no solvente.

Os filmes com Li-, K- e Na-MMT apresentaram comportamento similar, mostrando menor ganho de massa que o nanocompósito com Ca-MMT. Este resultado está de acordo com o observado nas tomografias de raios X e nos ensaios mecânicos, pois a formação de agregados de argila diminui o efeito de reforço causado pela incorporação das lâminas de argila à matriz polimérica.

Este experimento também foi realizado imergindo-se as amostras em hexano. Contudo, mesmo após 60 minutos não foi observado ganho de massa significativo para o polímero puro ou para os nanocompósitos. Por ser um solvente pouco polar, o hexano não é sorvido na matriz polimérica.

126 Xia, X. H.; Yih, J.; D'Souza, N. A. *et al. Polymer* **2003**, 44, 3389-3393.

127 Yano, K.; Usuki, A.; Okada, A. *et al Journal Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry* **11**, 31, 2493-2498.

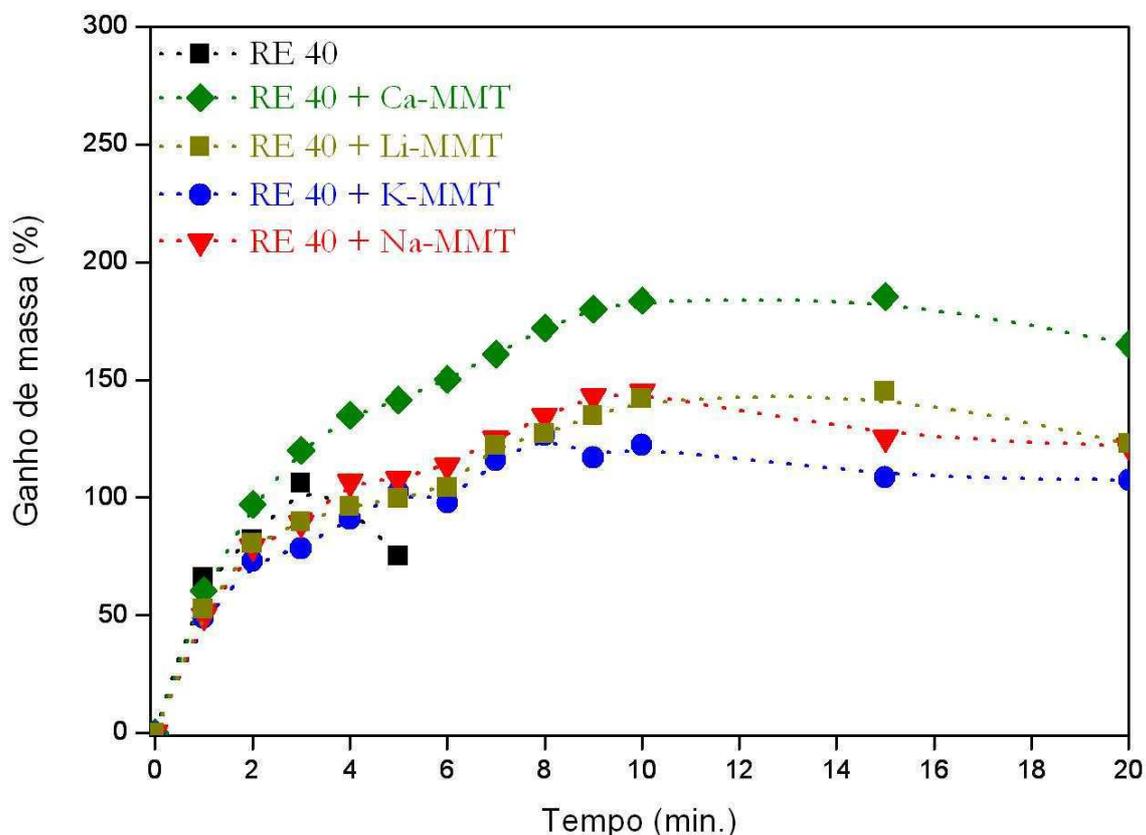


Figura 21. Ganho de massa em função do tempo para os nanocompósitos preparados com látex RE 40 e 10phr de Ca-, Li- K- e Na-MMT quando imersos em clorofórmio.

3.3.5.5 Análise térmica

A estabilidade térmica de compósitos poliméricos pode ser estimada pela perda de massa sob aquecimento, resultando em produtos voláteis.¹²⁸ O resultado da análise termogravimétrica (TGA) feita no polímero puro e nos nanocompósitos com 10 phr de cada uma das argilas é apresentado na Tabela 13 e na Figura 22(a). A tabela mostra os valores de temperatura em que ocorrem

128 Goettler, L. A.; Lee, K. Y.; Thakkar, H. *Polymer Reviews* **2007**, 47, 291-317.

5 % e 50 % de perda de massa (T_i) e (T_m) respectivamente. O termograma da Figura 22 mostra um processo de degradação que ocorre em apenas um único passo para todas as amostras. As massas decrescem continuamente até um nível onde sobram apenas os resíduos inorgânicos.

De forma geral, os nanocompósitos apresentaram um aumento de 15 °C na temperatura em que iniciam a perda de massa em relação ao polímero puro. Esta melhora na estabilidade térmica foi promovida pelas lâminas de argila que retardam a difusão dos voláteis responsáveis pela queima do polímero após a decomposição térmica da matriz. Existe na literatura um elevado número de trabalhos que estudam os efeitos de aumento da estabilidade térmica em nanocompósitos com argila.^{129,130} Estes trabalhos mostram que, para polímeros como PMMA¹³¹ e poli(estireno-co-acrilonitrila)¹³² ocorre um aumento médio de 20 °C na temperatura em que ocorre 50 % de perda de massa, frente ao polímero puro, em nanocompósitos com 5 % de argila em massa. Estes valores são superiores aos observados para nanocompósitos com RE 40 devido às características do polímero.

Uma forma de perceber o aumento na estabilidade térmica dos nanocompósitos frente ao polímero puro é mostrada na Figura 22(b). Amostras cortadas com 2 cm² foram alocadas sobre uma placa de alumínio e aquecidas de 25 a 120 °C com uma taxa de aquecimento de 1 °C/min. Na imagem pode-se notar que a 120 °C o polímero puro perdeu o contorno da forma original escoando pela placa de metal, fato não verificado para os nanocompósitos,

129 Golebiewski, J.; Galeski, A. *Composites Science and Technology* **2007**, 67, 3442-3447.

130 Morgan, A. B.; Chu, L. L.; Harris, J. D. *Fire and Materials* **2005**, 29, 213-229.

131 Blumstein, A. *Journal of Polymer Science – Part A*. **1965**, 3, 2665-2669.

132 Jang, B. N.; Wilkie, C. A. *Polymer* **2005**, 46, 9702-9713.

mesmo o preparado com argila cálcica. Este comportamento é muito importante, pois mostra que artefatos produzidos com estes nanocompósitos são esterilizáveis.

Tabela 13. Valores extraídos da análise termogravimétrica dos nanocompósitos preparados com látex RE 40 e argilas que passaram por processo de troca iônica.

	Perda de massa a 110 °C (%)	Perda de massa a 600 °C (%)	T _i °C	T _m °C
RE 40	0,26	96,8	355,2	389,1
RE 40 + Ca-MMT	0,25	87,3	369,3	408,2
RE 40 + Li-MMT	0,25	87,1	366,2	406,8
RE 40 + K-MMT	0,29	86,9	374,3	409,5
RE 40 + Na-MMT	0,21	87,2	370,4	409,4

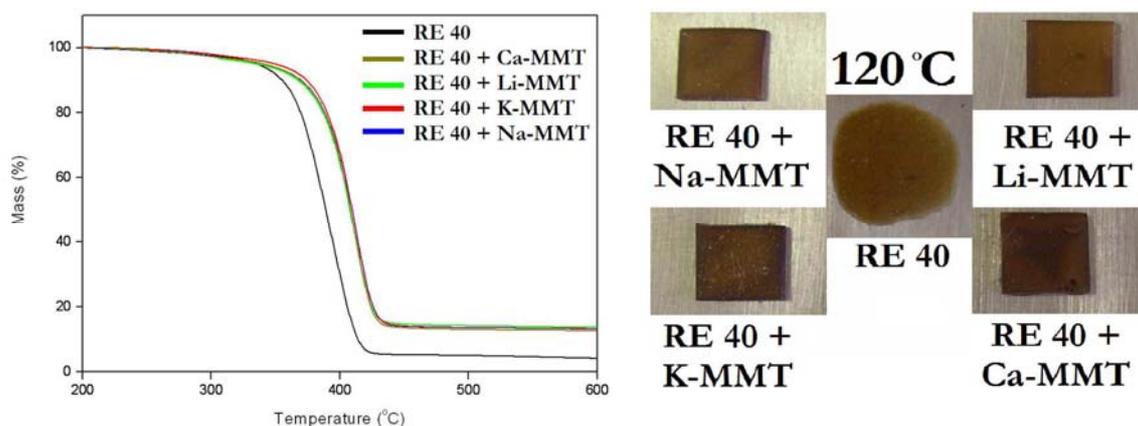


Figura 22. Evidências do aumento de estabilidade térmica dos nanocompósitos preparados com látex RE 40 e 10 phr de Ca-, Li-, K- e Na-MMT. (a) termogramas, (b) macrografia dos filmes aquecidos a 120 °C.

3.3.5.6 Microscopia eletrônica de transmissão de cortes ultra-finos dos nanocompósitos

As Figuras 23, 24, 25 e 26 apresentam micrografias de transmissão de cortes ultra-finos obtidos do interior dos nanocompósitos e a medida estimada da espessura dos agregados de argila nos filmes. Nas imagens de todos os nanocompósitos é possível observar lâminas individualmente dispersas e pequenos agregados de algumas lâminas. A ausência de buracos ou defeitos na interface polímero/argila evidencia a forte compatibilidade entre as fases orgânica e inorgânica. A espessura média dos agregados de argila no nanocompósito preparado com argila cálcica foi de 60 nm, já nos nanocompósitos preparados com as argilas Na-, K- e Li-MMT a espessura média foi entre 25 e 30 nm.

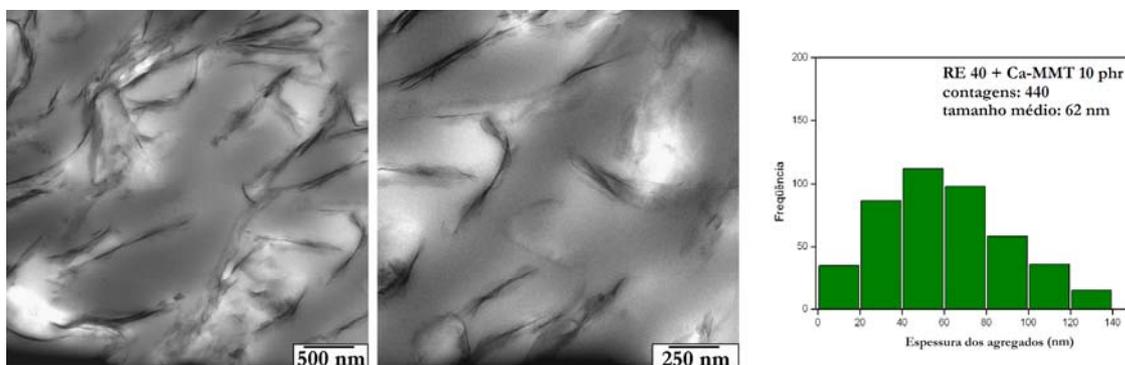


Figura 23. Imagens de TEM do interior de um filme nanocompósito de RE 40 e 10 phr de Ca-MMT e gráfico da espessura estimada dos agregados de argila neste nanocompósito.

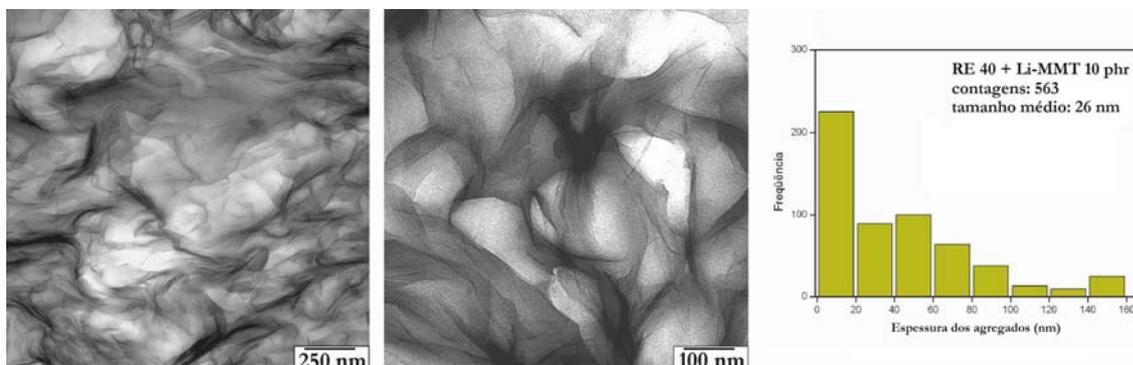


Figura 24. Imagens de TEM do interior de um filme nanocompósito RE 40 e 10 phr de Li-MMT e gráfico da espessura estimada de agregados de argila neste nanocompósito.

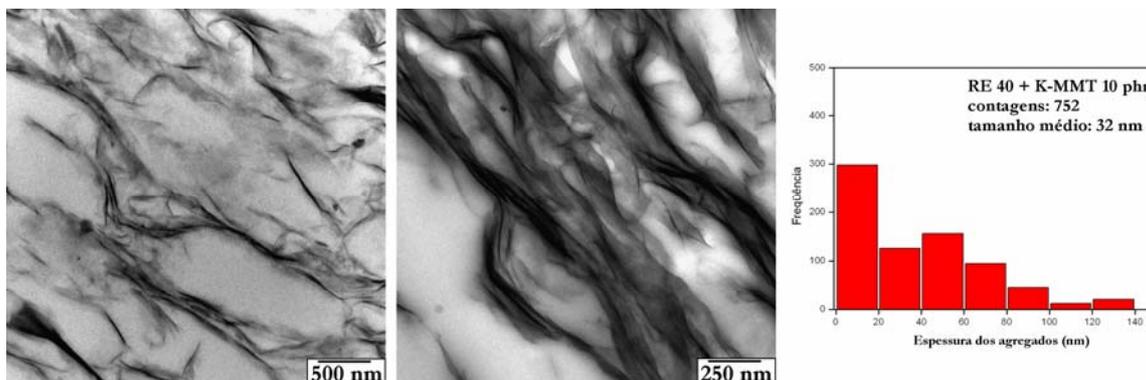


Figura 25. Imagens de TEM do interior de um filme nanocompósito Re 40 e 10 phr de K-MMT e gráfico da espessura estimada de agregados de argila neste nanocompósito.

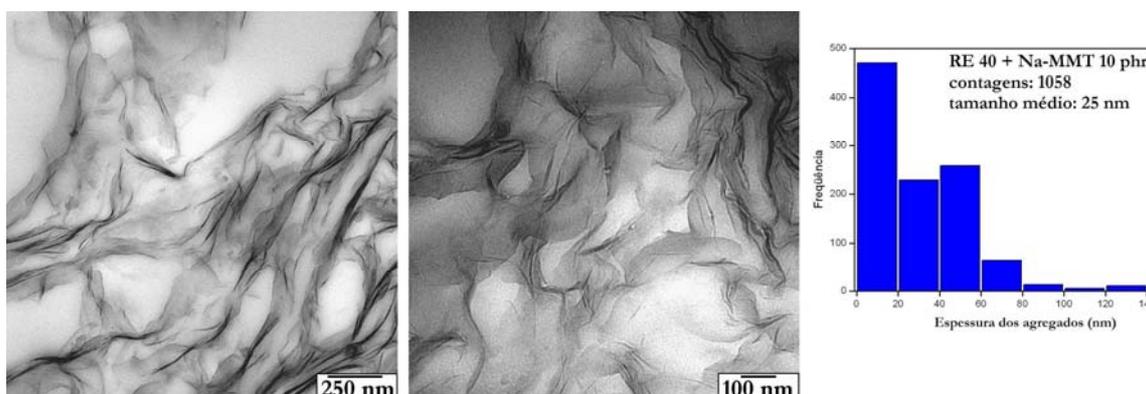


Figura 26. Imagens de TEM do interior de um filme nanocompósito RE 40 e 10 phr de Na-MMT e gráfico da espessura estimada de agregados de argila neste nanocompósito.

As Figuras 23 a 26 mostram que as lâminas de argila individualmente dispersas estão torcidas e deformadas, devido ao contato entre as partículas de látex durante a formação do filme. Contudo, imagens feitas com menor ampliação mostram que o processo de formação do filme de látex alinha as lâminas segundo o plano de secagem do filme, como mostrado na Figura 27.

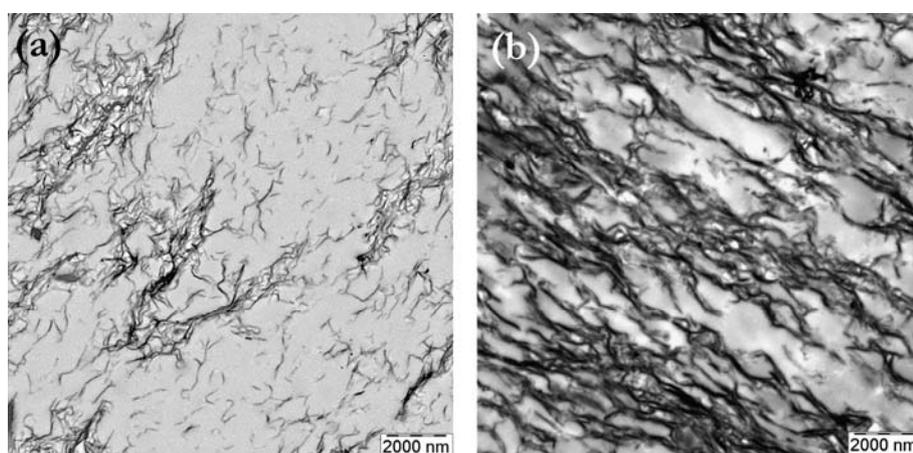


Figura 27. Imagens de TEM do interior dos nanocompósitos preparados com látex estireno acrílico e RE 40 e 10 phr de argila (a) Na-MMT e (b) K-MMT.

Os resultados apresentados neste capítulo indicam a presença dos contra-íons na região interfacial polímero-argila determinando a resposta do nanocompósito ao estresse externo, em função da intensidade da interação eletrostática entre eles e as fases orgânica e inorgânica. Mapas elementares obtidos por ESI em cortes ultra-finos nos nanocompósitos com Ca-MMT (verde) e Li-MMT (amarelo) mostrados na Figura 28 confirmam a presença destes cátions nas lâminas de argila e também na região onde se sobrepõem polímero e argila.

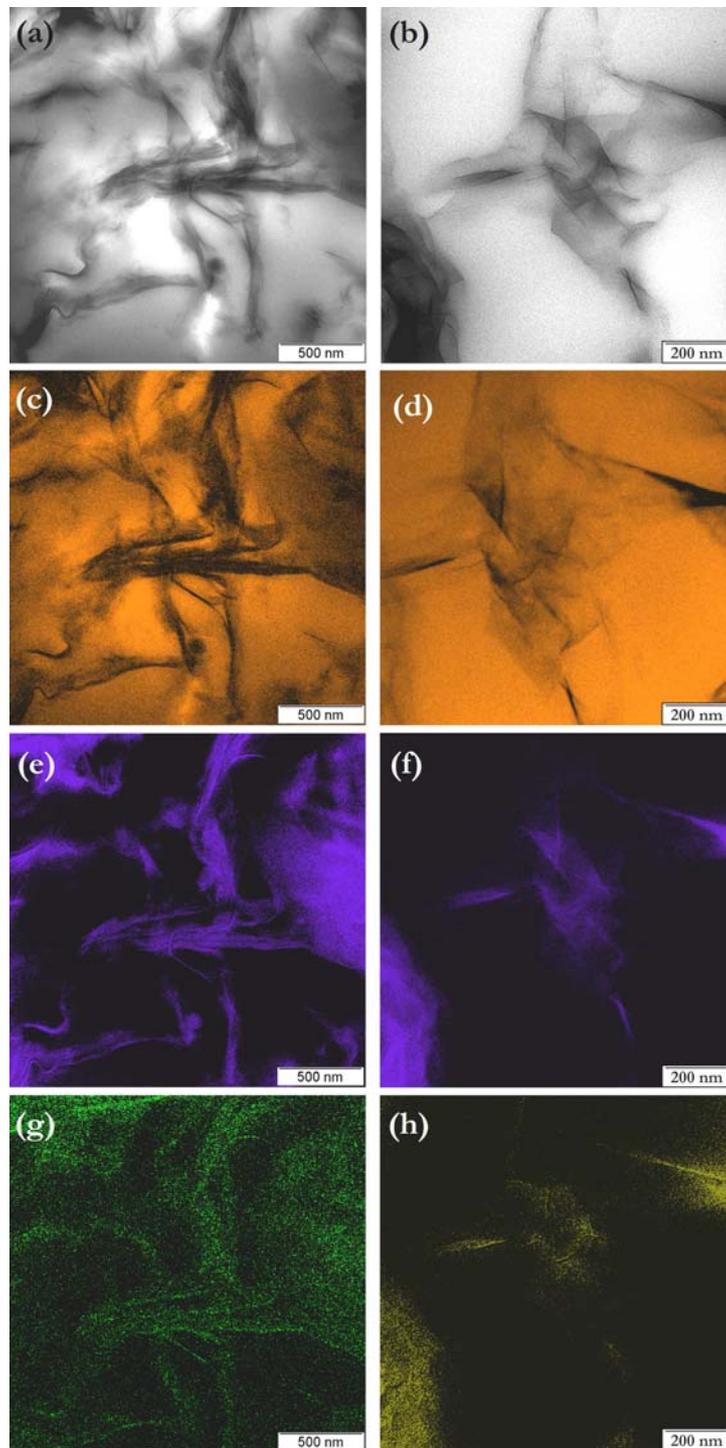


Figura 2. Imagem de TEM e mapas elementares obtidos de cortes finos dos nanocompósitos preparados RE 40 e 10 phr de Ca- e Li-MMT. (a) e (b) imagens de campo claro, (c) e (d) mapas de carbono (e) e (f) mapas de silício (g) mapa de cálcio (h) mapa de lítio.

Este resultado analítico forneceu a base definitiva para que pudesse ser proposto um modelo para explicar a formação dos nanocompósitos preparados com látex e argila em meio aquoso e também o papel dos contra-íons nas propriedades físicas destes nanocompósitos.

3.4 Discussão

A influência das interações eletrostáticas nas propriedades físicas de nanocompósitos preparados em meio aquoso pode ser compreendida através do modelo de adesão eletrostática proposto neste trabalho e esquematizado na Figura 29. Segundo este modelo, os contra-íons são responsáveis pela intensa adesão entre as partículas de látex e as lâminas de argila, ambas contendo excesso de cargas negativas, mas que se tornam compatíveis graças à interação eletrostática criada pela deposição de íons positivos na interface.

A utilização de um polímero na forma de látex, ou seja, um polímero que está disperso em um meio onde existe aproximadamente 50 % de água facilita o processo de separação das lamelas, visto que a água disponível no meio irá penetrar na região interlamelar, hidratar os contra-íons e diminuir a interação entre as lâminas. Este processo de separação pode ser auxiliado por métodos de cisalhamento como, por exemplo, agitação mecânica. Quando uma dispersão de látex e argila é colocada para secar, as lâminas de argila e as partículas de látex aproximam-se, pois além das forças de atração intermoleculares, a força capilar, que é função do raio de curvatura e da distância entre as duas superfícies (matematicamente representada pela equação de Young-Laplace), atua aproximando as duas fases. Quando o raio de curvatura entre as superfícies é bem pequeno, partículas com carga positiva (cátions) fazem uma ponte entre as

superfícies de carga negativa da argila e do polímero. Desta forma, após a união da superfície através da adesão capilar, forças eletrostáticas passam a unir fortemente as lâminas de argila ao polímero, formando um nanocompósito.¹³³

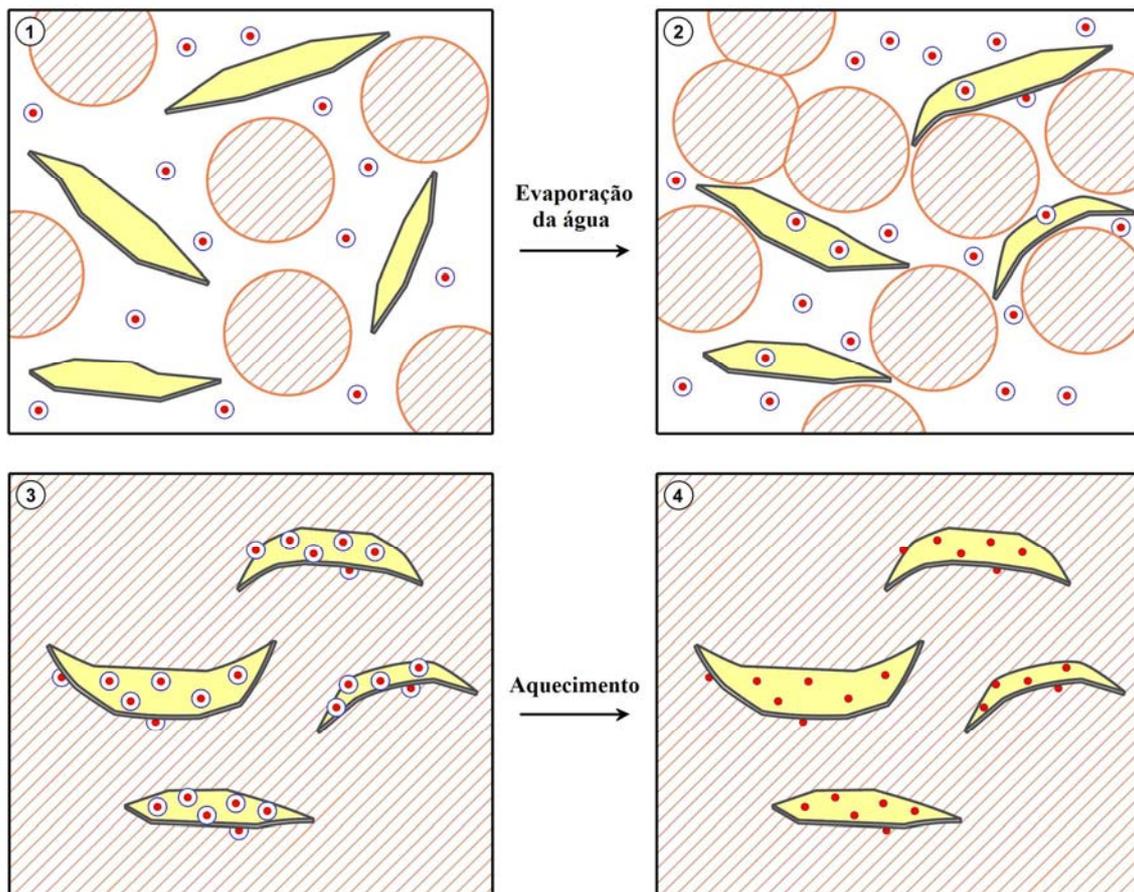


Figura 2 □. Representação esquemática do mecanismo de atuação dos contra-íons positivos (esferas pequenas) na adesão entre as lamelas de argila e o polímero. (1) Dispersão de látex e argila; (2) aproximação das partículas de polímero e argila durante o processo de secagem; (3) contra-íons hidratados intermediando a ligação entre as lâminas de argila e o polímero e (4) contra-íons desidratados ligando as lâminas de argila e a matriz polimérica.

133 Braganca, F. D.; Valadares, L. F.; Leite, C. A. D. *et al. Chemistry of Materials* **2007**, 19, 3334-3342.

Alem dos contra-íons, os prótons disponíveis no meio aquoso também podem atuar como intermediários entre as fases orgânica e inorgânica.

A difratometria de raios X foi utilizada para verificar a estruturação da argila nos nanocompósitos. Contudo, as lâminas podem se organizar em diferentes estados morfológicos que mascaram o resultado da análise, como por exemplo, se estiverem agrupadas, mas de maneira desordenada (delaminadas). Nos nanocompósitos preparados neste trabalho, o sinal do pico de difração $d_{(001)}$ apresentou intensidade diferente no topo e no fundo dos filmes. Esta variação pode estar relacionada a estados morfológicos da argila (esfoliada e/ou delaminada), ou mesmo com regiões mais ricas em polímero. No entanto, se a argila estiver distribuída por todo o filme, a fração presente no fundo possui maior grau de organização que a argila presente na parte superior do filme.

A argila utilizada para a confecção dos filmes nanoestruturados encontrava-se na forma de dispersões com 5 % em massa. Um difratograma feito nestas dispersões (Figura 30) mostra que, mesmo nesta concentração, a argila Ca-MMT apresenta o pico $d_{(001)}$ intenso. O grau de hidratação dos íons deslocou-o para uma região de (19,6 Å), mas não foi suficiente para que as lâminas perdessem a orientação. O mesmo ocorre com uma fração da argila Na-MMT, que apresenta um pico de difração em (55 Å).

Segundo Schaefer,³⁶ quando uma dispersão de partículas lamelares com carga superficial é colocada para secar, a intensidade da interação entre as lâminas e os contra-íons pode levar à uma orientação local, ou associação fractal, propiciando um processo de percolação ou formação de regiões mais ordenadas, o que explicaria em parte, a diferença na intensidade do pico de difração $d_{(001)}$ no topo e no fundo dos filmes.

36 Schaefer, D. W.; Justice, R. S. *Macromolecules* **2007**, 40, 8501-8517.

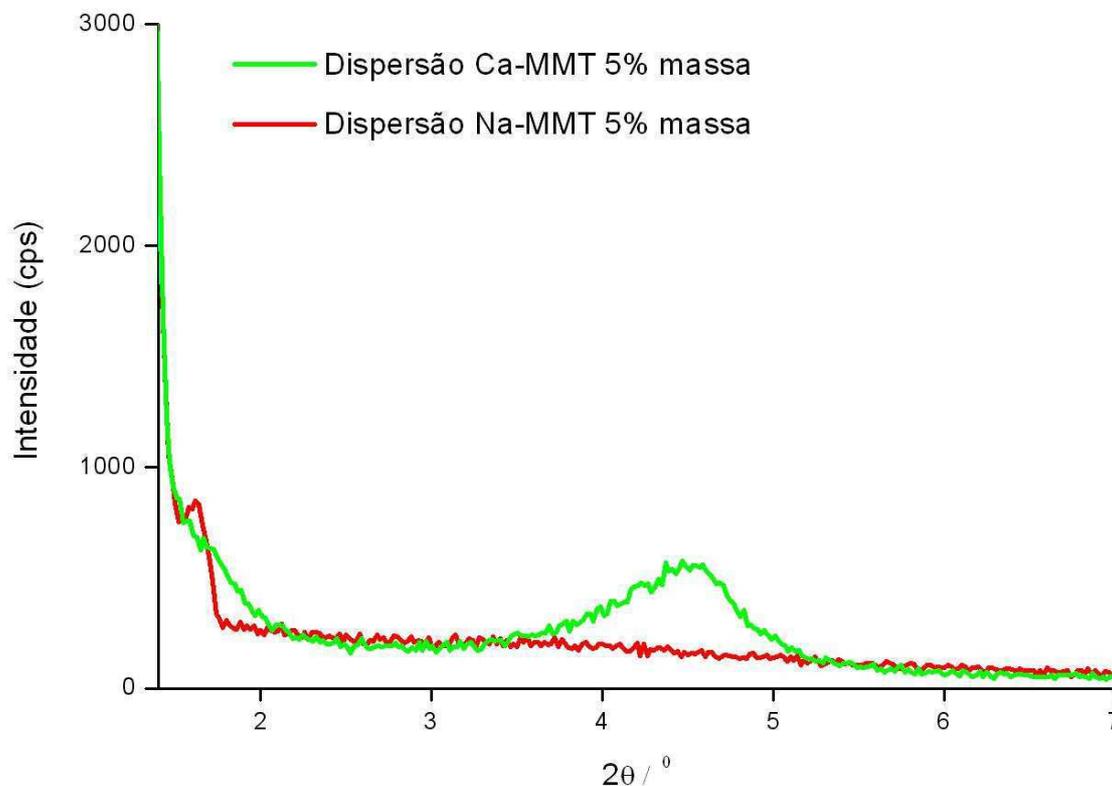


Figura 30. Difratograma de raios X das argilas Na-MMT e Ca-MMT, obtidos de dispersões diluídas com 5 % em massa.

Uma questão ainda a ser considerada está no fato do aumento no espaçamento interlamelar (d_{001} nanocompósitos – d_{001} argila) ser geralmente associado à entrada de material polimérico na região interlamelar. Okamoto^{134,135} propõe um mecanismo para explicar este fenômeno, através do balanço que ocorre entre a penetração de polímero na região interlamelar e a intensidade das

134 Yoshida, O.; Okamoto, M. *Journal of Polymer Engineering* **2006**, 26, 919-939.

135 Saito, T.; Okamoto, M.; Hiroi, R. *et al Macromolecular Materials and Engineering* **2006**, 291, 1367-1374.

interações iônicas entre as lamelas e os contra-íons. Neste sentido, o espaçamento interlamelar da argila cálcica no nanocompósito preparado neste trabalho apresentou menor modificação frente a argila pura devido à força da interação eletrostática entre as lâminas e os cátions. No entanto, através do mecanismo de formação dos nanocompósitos apresentado na Figura 29 pode-se inferir que, após a adesão da primeira camada de argila sob a superfície da partícula de látex, outras lâminas podem aderir a esta primeira camada, formando “multicamadas de argila”, principalmente devido à elevada quantidade de argila (10 phr) utilizada. Este mecanismo também explica o fato de, após a secagem exaustiva, todos os nanocompósitos apresentaram aproximadamente o mesmo espaçamento interlamelar. Como o látex utilizado possui distribuição de tamanho de partícula bem estreita e o mecanismo de formação é o mesmo, o espaçamento interlamelar passa a ser função da força eletrostática que une as lâminas entre si ou com as partículas de látex.

Tomografias e imagens de TEM do interior dos nanocompósitos mostram estes agregados de argila Ca-MMT no interior dos nanocompósitos. Apesar destes agregados, também existem lâminas individualmente dispersas na matriz polimérica dos nanocompósitos preparados com todas as argilas.

De maneira geral, a morfologia das lâminas de argila em nanocompósitos preparados com látex é reflexo do processo de secagem e formação do filme, formando estruturas macroscópicas alinhadas segundo o plano de secagem. Contudo, a aproximação das partículas de látex acaba por moldar (torcer) as lâminas de argila individuais aderidas a elas. O fato das lâminas de argila serem lábeis (flexíveis),¹³⁶ permite que estejam alinhadas segundo o plano de secagem do filme de látex, mas também caoticamente torcidas, formando um esqueleto

136 Pandey, R. B.; Anderson, K. L.; Farmer, B. L. *Polymer Science Part A* **2005**, 43, 3478-3486.

tridimensional que pode influenciar o módulo elástico do polímero.³⁶ Esta é uma das propriedades que mais sofre alterações com a incorporação da carga nanométrica.^{137,138,139}

O aumento no valor do módulo elástico observado neste trabalho deve-se à boa afinidade entre o polímero e a argila conseguida graças à grande quantidade de sítios disponíveis para interações interfaciais majoritariamente eletrostáticas e que são mediadas por contra-íons. Esta afirmação pode ser ilustrada através do aumento no valor do módulo elástico conseguido com a desidratação dos contra-íons, principalmente no nanocompósito confeccionado com Li-MMT. Este íon é fortemente solvatado em meio aquoso e possui uma razão carga/raio elevada enquanto hidratado. Uma vez desidratado, sua razão carga/raio diminui consideravelmente.¹⁴⁰ Consequentemente, as interações eletrostáticas mediadas por este íon são incrementadas, refletindo em um aumento de aproximadamente 50 % no módulo elástico.

O aumento de 11 vezes no módulo elástico do nanocompósito com 10 phr de montmorilonita sódica, frente ao polímero puro foi 95% superior aos resultados encontrados na literatura, para nanocompósitos preparados com látex sintético e a mesma quantidade desta argila.³⁸ Fatores como a diminuição na mobilidade das cadeias poliméricas por seu confinamento entre as lâminas também podem estar relacionados com o aumento no módulo.

137 Wang, Z.; Pinnavaia, T. J. *Chemistry of Materials* **1994**, 10, 3769-3775.

138 Chan, C. M.; Wu, J. S.; Li, J. X. *et al. Polymer* **2002**, 43, 2981-2992.

139 Okamoto, M. *Materials Science and Technology* **2006**, 22, 756-779.

140 Yizhak, M. *Ion Solvation*, 1st Ed., John Wiley & Sons Inc., New York, **1995**.

38 Rao, Y. Q.; Pochan, J. M. *Macromolecules* **2007**, 40, 290-296.

3.5 Conclusão

A forte adesão entre as lâminas de argila e o polímero, ambos contendo excesso de carga negativa, deve-se às interações eletrostáticas criadas pela deposição de íons positivos na interface polímero-argila.

O efeito destes contra-íons nas propriedades estruturais dos nanocompósitos ficou evidente através dos ensaios mecânicos e de resistência a solvente. O grau de hidratação destes íons também foi capaz de influenciar as propriedades mecânicas, sendo o nanocompósito com Li-MMT o mais afetado, apresentando um aumento de cerca de 50 % no módulo de elasticidade, quando seco exaustivamente.

A caracterização morfológica através de microtomografia de raios X mostrou que o sistema com Ca-MMT possui agregados de argila no interior do filme e o topo do filme possui características semelhantes ao filme de polímero puro. No entanto, a adesão das lâminas de argila à matriz polimérica é considerável, pois através de microscopia eletrônica de transmissão não é possível perceber falhas ou buracos nas regiões interfaciais. Isto significa que o cálcio contribui para a adesão entre o polímero e a argila, mas também para a interação entre as lâminas de argila.

Os nanocompósitos preparados com látex estireno-acrílico RE 40 e 10 phr das argilas Ca-, Li-, K-, e Na-MMT possuem morfologia esfoliada/intercalada onde co-existem domínios com lâminas individualmente dispersas e agregados de algumas lâminas. Apesar disso, a dispersão de argila na matriz polimérica conferiu ao polímero propriedades de barreira a solvente e aumentou a estabilidade térmica.

Capítulo 4

4 Aplicação do modelo de adesão eletrostática para a preparação de nanocompósitos com termoplástico em meio aquoso

“Faça as coisas o mais simples que você puder,
mas não as mais simples”

Albert Einstein

4.1 Introdução

As rotas geralmente empregadas para a confecção dos nanocompósitos com termoplásticos envolvem a polimerização do monômero na presença da argila, a dissolução do polímero ou a fusão do termoplástico acompanhada de intenso cisalhamento. A fusão do polímero é a mais utilizada, pois não utiliza solventes orgânicos nem introduz argila no meio reacional. Contudo, a intensa força eletrostática entre as lâminas de argila torna a separação das mesmas um processo difícil apenas através de cisalhamento. Para diminuir esta interação entre as lâminas e aumentar a possibilidade das cadeias poliméricas penetrarem na região interlamelar, os cátions metálicos são substituídos por sais orgânicos.^{141,142,143,144,145}

Numerosos estudos sobre a obtenção deste tipo de nanocompósito indicam que a obtenção de estruturas intercaladas ou altamente esfoliadas podem ser conseguidas mais facilmente quando são utilizados polímeros polares^{146,147,148,149,150} e no máximo 5% em massa de argila.^{151,152,153}

141 Stretz, H. A.; Paul, D. R. *Polymer* **2006**, 47, 8123-8136.

142 Madhuchhanda, M.; Suman, M.; Anil, K. B. *Polymer Degradation and Stability* **200**, 93, 188-200.

143 Sayena, R.; Mehrdad, K. *European Polymer Journal* **2007**, 43, 2856-2865.

144 Reinking, M. K.; Rufener, K. P. *US 6,004,034* Equistar Chemicals, **2005**.

145 Lee, E. C-C.; Mielewski, D. F. *US6,020,301* Ford Global Technologies, **2004**.

146 Zhao, J.; Morgan, A. B.; Harris, J. D. *Polymer* **2005**, 46, 8641-8660.

147 Loo, L. S.; Gleason, K. K. *Polymer* **2004**, 45, 5933-5939.

148 Bertmer, M.; Wang, M.; Kruger, M.; *et al Chemistry of Materials* **2007**, 19, 1089-1097.

149 Dasari, A.; Yu, Z-Z.; Mai, Y-W.; *et al. Composites Science and Technology* **2005**, 65, 2314-2328.

150 Fornes, T. D.; Yoon, P. J.; Paul, D. R. *Polymer* **2003**, 44, 7545-7556.

151 Okada, A.; Usuki, A. *Macromolecular Materials Engineering* **2006**, 291, 1449-1476.

A utilização de polímeros apolares como, por exemplo, polietileno e polipropileno, requer invariavelmente a modificação do polímero para que este passe a apresentar grupos capazes de interagir com as lâminas de argila. A estratégia mais utilizada para este fim é a adição de uma pequena quantidade de anidrido maleico graftizado à matriz do polímero. Acredita-se que as características polares do anidrido criem uma afinidade com as lâminas de argila, atuando como um compatibilizante entre a matriz e a carga.^{154,155,156}

A proposta desta etapa de trabalho foi aplicar os conceitos de adesão capilar e interações eletrostáticas fundamentados no capítulo 3 para avaliar as propriedades de nanocompósitos poliméricos feitos com polietileno e argila, preparados em meio aquoso.

Antes de esclarecer a proposta de trabalho, faz-se necessário definir alguns conceitos que serão utilizados:

- Tensoativos ou surfactantes são agentes capazes de reduzir a tensão superficial do meio em que se encontra disperso.¹⁵⁷ Estas substâncias são geralmente constituídas por moléculas grandes contendo parte apolar, hidrofóbica ou cauda e parte polar, hidrofílica ou cabeça. São classificadas de acordo com o grupamento hidrofílico como: (a) catiônicos, quando são agentes tensoativos que possuem um ou mais grupamentos funcionais que, ao se ionizar em solução aquosa, fornecem íons orgânicos carregados positivamente; (b)

152 Hussain, F.; Hojjati, M.; Okamoto, M.; *et al.* *Journal of Composite Materials* **2006**, 40, 1531-1575.

153 Chisholm, B. J.; Moore, R. B.; Barber, G. *et al.* *Macromolecules* **2002**, 35, 5508-5516.

154 Golebiewski, J.; Galeski, A. *Composites Science and Technology* **2007**, 67, 3442-3447.

155 Manias, E; Touny, A; Wu, L, *et al.* *Chemistry of Materials* **2001**, 13, 3516-3523.

156 Treece, M. A.; Oberhauser, J. P. *Macromolecules* **2007**, 40, 571-582.

157 Somasundaran, P. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Vol. 1, 2nd Ed. Columbia University, New York, USA, **2006**.

aniônicos, quando são agentes tensoativos que possuem um ou mais grupamentos funcionais e ao se ionizar em solução aquosa, fornecem íons orgânicos carregados negativamente e que são responsáveis pela tenso atividade e (c) anfóteros, quando são agentes tensoativos que contem em sua estrutura tanto o grupo ácido como o básico.

Algumas características importantes dos tensoativos são: a existência de uma concentração máxima das espécies molecularmente dispersas; a diminuição da tensão superficial e interfacial de soluções bastante diluídas devido à adsorção e orientação das moléculas nas superfícies e interfaces e a solubilização de substâncias insolúveis (hidrofóbicas) em água através de adsorção e micelização.

- Adsorção é a concentração seletiva de um tipo particular de molécula líquida ou gasosa, em superfícies sólidas ou em interfaces.¹⁵⁸ Da mesma forma que a tensão superficial, adsorção é uma consequência da energia de superfície. Na superfície exterior dos materiais, os átomos ou moléculas não estão completamente cercados por outros átomos, sendo energeticamente favorável que estes interajam com entidades disponíveis no meio. A natureza exata da interação dependerá das espécies envolvidas e pode ser de natureza química (ligação química) ou de natureza física (forças intermoleculares eletrostáticas ou fracas do tipo van der Waals).

Este capítulo apresenta e discute os resultados obtidos com a obtenção de nanocompósitos preparados com polietileno linear de baixa densidade (LDPE) e argila em meio aquoso através da adsorção de um tensoativo em partículas de polímero finamente divididas. Esta adsorção faz com que as superfícies das partículas de polímero sejam capazes de mimetizar a superfície das partículas de

158 Atkins, P.; De Paula, J. *Físico-Química* 7th Ed. Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro Brasil, 2007.

um látex e assim interagir com lâminas de argila em meio aquoso através de interações eletrostáticas mediadas pelos contra-íons.

4.2 Parte Experimental

O polímero utilizado foi o polietileno linear de baixa densidade (LDPE) micronizado na forma de grânulos que passaram por peneira com furos de 500 μm de diâmetro, índice de fluidez 3,0 g/10min e densidade 0,92 g/cm³. Este polímero foi adquirido da Microsul Micronização de Polímeros Ltda (Porto Alegre – RS).

A argila utilizada foi a montmorilonita sódica (Cloisite-Na) já descrita no capítulo anterior.

4.2.1 Metodologias para a confecção dos nanocompósitos com LDPE

Antes da aplicação da metodologia que utiliza as interações eletrostáticas entre a argila e o polímero como mecanismo de compatibilidade, foi necessário conhecer o comportamento da mistura, em meio aquoso, de polietileno micronizado e argila e também verificar se a presença de grupos polares na superfície das partículas de polímero poderia influenciar as interações polímero-argila.

4.2.1.1 Mistura direta

Nesta metodologia, LDPE micronizado, água destilada e montmorilonita sódica na forma de pó foram adicionados a um moinho coloidal nas proporções mostradas na Tabela 14. Cada formulação permaneceu sob ação do moinho por 60 minutos, sendo então seca, processada em extrusora dupla-roca e injetada na forma de corpos de prova para ensaio mecânico.

Foram utilizados três procedimentos diferentes para secar o material retirado do moinho coloidal: em estufa a 80 °C, em sacos de diálise à temperatura ambiente e sob agitação e aquecimento.

Tabela 14. Quantidades de água, argila e polímero utilizadas para a preparação de compósitos com 2 e 10% de argila através de mistura direta.

Formulação	Água (L)	Polímero (g)	Argila (g)
2%	0,3	294	6
10%	1,5	270	30

4.2.1.2 Oxidação

No intuito de criar grupos polares na superfície das partículas de polietileno, o polímero foi oxidado com peróxido de hidrogênio. Nesta metodologia, 900 g de polímero foram colocados em um recipiente plástico juntamente com 3 L de H₂O₂ (30 % Vetec). Esta mistura foi deixada em repouso por 72 horas, sendo então filtrada e o polietileno lavado com água destilada para remoção do excesso de peróxido.

Para a preparação dos nanocompósitos, 300 g do polímero que passou pelo processo de oxidação, e uma dispersão de argila (2 % em massa) previamente preparada foram misturados por agitação mecânica. Após 60 minutos de homogeneização, a mistura foi acondicionada em bandejas plásticas e seca em estufa a 80 °C, processada em extrusora dupla-rosca e injetada na forma de corpos de prova para o ensaio mecânico. Foram preparadas formulações com 2, 4 e 6 % de argila em massa, em relação ao polímero.

4.2.1.3 Adsorção

Para a aplicação do modelo de adesão eletrostática mediada por contra-íons, foram misturados com um agitador mecânico: LDPE micronizado, água, dodecil sulfato de sódio (SDS – 99 % - Aldrich) e uma dispersão de argila com 2 % em massa, que havia sido previamente preparada e foi deixada em repouso por 5 dias. Após a mistura, a dispersão permaneceu em repouso por 24 horas e então acondicionada em uma bandeja plástica e colocada para secar em estufa a 80 °C. Foram preparadas formulações com 4 e 8 partes de argila por 100 partes de polímero. Esta metodologia faz parte de um pedido de patente encaminhado a Inova em 2007.

4.2.2 *Processamento do polietileno e argila*

Os produtos obtidos com as metodologias de mistura direta e oxidação passaram por processamento com extrusora. O equipamento utilizado foi uma extrusora dupla rosca corotacional interpenetrante APV-MPC/V30, com rosca de 29 mm de diâmetro, utilizando um perfil médio cisalhante, relação L/D = 12,

com 12 elementos de mistura dispostos a 90° e matriz do tipo espaguete. A rotação da rosca foi mantida em 60 rpm e o perfil de temperatura das várias zonas de aquecimento na extrusora foi: 170 °C (zona de alimentação), 180 °C (zona de compressão) e 200 °C (zona vazão). Após a extrusão, o material foi cortado em um granulador acoplado à extrusora.

Para cada formulação foram injetados 10 corpos de prova em uma injetora da marca Arburg All Rounder M-250. As temperaturas para cada uma das 5 zonas da injetora foram 120 °C (zona 1), 125 °C (zonas 2 e 3) e 130 °C (zonas 4 e 5). As demais especificações do processo de injeção encontram-se na Tabela 15.

Tabela 15. Especificações de controle do processo de injeção

Especificação	
Velocidade de injeção	8 cm ³ s ⁻¹
Volume de dosagem (tração)	12,8
Volume de dosagem (flexão)	9,2
Tempo de resfriamento	20 s
Temperatura do molde	25 °C
Pressão de injeção	1200 bar
Pressão de recalque	800 bar
Tempo de recalque	5 s

4.3 Resultados

4.3.1 Mistura Direta

Esta metodologia foi utilizada para verificar se a adesão capilar atua entre as fases orgânica e inorgânica formando uma fina camada nanoestruturada envolvendo o polímero, após a secagem da dispersão. A Figura 31 mostra imagens de SEM de elétrons retroespalhados (BEI) do material com 2 % de argila que foi retirado do moinho coloidal e seco em estufa. Nestas imagens foi usado o contraste de composição, pois o coeficiente de emissão dos elétrons retroespalhados (η) está diretamente relacionado com o número atômico, assim as substâncias de maior número atômico aparecem mais claras que as substâncias com número atômico menor.

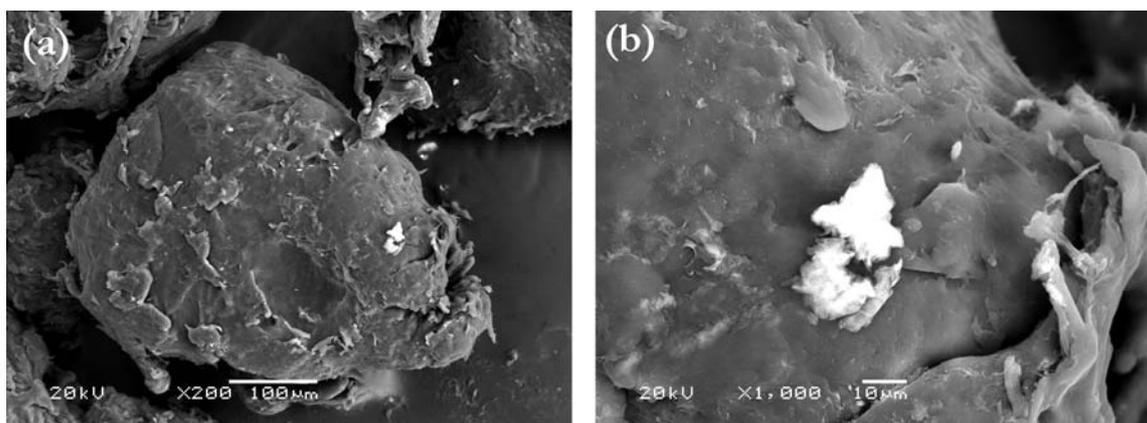


Figura 31. Imagens de SEM do produto obtido com a mistura de LDPE micronizado e argila em moinho coloidal segundo o procedimento de mistura direta.

Na Figura 31 (a), a estrutura maior ao centro refere-se à partícula de LDPE micronizada. Na superfície desta partícula pode-se perceber pontos mais claros e também uma estrutura maior assinalada em vermelho. A figura (b) mostra a região em vermelho com maior aumento e permitindo concluir, pela forma e contraste da imagem, que trata-se de um tactóide de aproximadamente 10 nm formado pela reagregação da argila durante a secagem.

As propriedades mecânicas obtidas nos ensaios de tração e flexão são mostradas nas Tabelas 16 e 17. A incorporação da argila à matriz de LDPE produziu uma melhora no módulo elástico do compósito frente ao polímero sem que houvesse comprometimento da tensão na ruptura. Esta melhora também foi observada no módulo de flexão, indicando que o material ficou mais rígido que o polímero puro.

Tabela 16. Propriedades mecânicas obtidas no ensaio de tração dos compósitos de polietileno e argila secos sob agitação e processados em extrusora dupla-rosca.

	Tensão máxima (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo elástico (MPa)
PE micronizado	9,0 ± 0,1	107 ± 8	74 ± 7
PE + 2% Na-MMT	8,9 ± 0,1	106 ± 3	87 ± 5
PE + 10% Na-MMT	8,7 ± 0,3	85 ± 5	92 ± 7

Tabela 17. Tensão e módulo obtidos no ensaio de flexão dos compósitos de polietileno e argila secos sob agitação e processados em extrusora dupla-rosca.

	Tensão máxima (MPa)	Módulo de flexão (MPa)
PE micronizado	1,5 ± 0,1	5,8 ± 0,4
PE + 2% Na-MMT	1,5 ± 0,1	6,7 ± 1,2
PE + 10% Na-MMT	1,8 ± 0,1	9,9 ± 0,5

A Figura 32 mostra uma imagem de elétrons retroespalhados e mapas elementares de carbono (verde) e silício (azul), da superfície de um corte feito no compósito com 10 % de argila. A imagem mostra que predominam agregados micrométricos de argila dispersos na matriz de polietileno. A ação da faca de aço utilizada para fazer o corte retirou alguns agregados menores da matriz, evidenciando a falta de adesão entre as fases. Na região ampliada, pode-se perceber a existência de falha entre a matriz e o agregado de argila, caracterizando um compósito com pouca interação entre as fases.

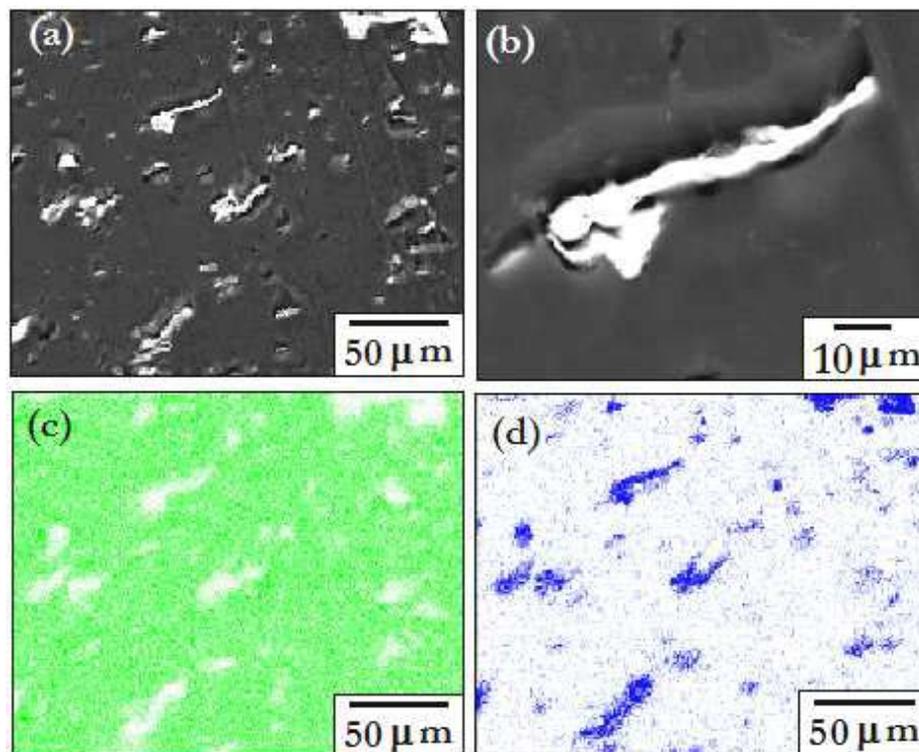


Figura 32. Imagem de SEM e mapas elementares obtidos em um corte do compósito de polietileno com 10 % de argila. (a) imagem de elétrons retroespalhados (BEI); (b) ampliação da região marcada em vermelho em (a); (c) mapa de carbono e (d) mapa de silício.

4.3.2 Oxidação

A oxidação da superfície do polímero com peróxido teve o intuito de criar grupos polares como carbonilas, que seriam capazes de interagir com as lâminas de argila através de ligações de hidrogênio. O processo de oxidação foi verificado colocando-se o polímero em contato com uma solução ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$) de azul de metileno. Após 5 minutos de contato, o polímero foi recolhido e permaneceu azulado, indicando a presença de grupos aniônicos, produtos da oxidação.¹⁵⁹

Antes do material ser processado e injetado, uma fração foi observada através de SEM. As imagens de elétrons retroespalhados e mapas elementares mostrados na Figura 33 indicam que após a secagem da mistura, as partículas de LDPE passaram a contar com argila aderida em sua superfície. Na imagem apresentada, a argila aparentemente envolve de maneira mais eficiente a partícula de polímero que no método de mistura direta. O sinal de carbono proveniente do substrato deve-se ao adesivo de grafite utilizado para fixar a partícula no porta-amostra. Os sinais provenientes do silício e do sódio coincidem com as regiões claras na imagem de BEI confirmando a presença de argila sobre polímero.

Os ensaios mecânicos das formulações preparadas segundo esta metodologia mostraram que o módulo elástico do polímero não foi alterado pela incorporação da argila, como mostrado na Tabela 18. Os resultados obtidos segundo esta metodologia foram inferiores aos de mistura direta indicando que o processo de oxidação pode ter afetado as propriedades físicas do polímero.

159 Myers, D. *Surfaces, Interfaces and Colloids – Principles and Application* 2nd Ed. John Wiley & Sons 1□□□.

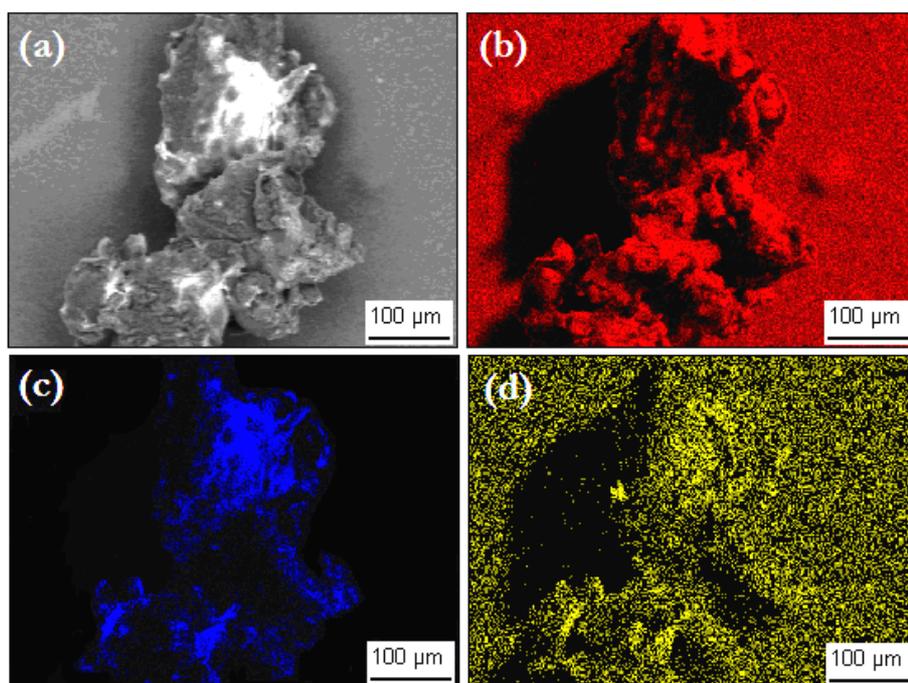


Figura 33. Imagens de SEM e mapas elementares do produto obtido através da secagem de partículas de polietileno oxidado com argila secos em estufa. (a) imagem de elétrons retroespalhados (BEI), (b) mapa elementar de carbono, (c) mapa elementar de silício e (d) mapa elementar de sódio.

Tabela 1□. Propriedades mecânicas do compósito de polietileno oxidado e argila.

	Tensão máxima (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo elástico (MPa)
PE oxidado (ox)	$8,0 \pm 0,1$	99 ± 8	60 ± 7
PE ox 2% Na-MMT	$9,2 \pm 0,1$	83 ± 5	62 ± 8
PE ox 4% Na-MMT	$9,1 \pm 0,1$	80 ± 4	63 ± 7
PE ox 6% Na-MMT	$9,3 \pm 0,1$	70 ± 3	72 ± 5

4.3.3 Adsorção

Com a evidente necessidade de aumentar a interação entre as fases e aplicar o conceito de adesão eletrostática utilizado na confecção de nanocompósitos com látex, um tensoativo aniônico foi adsorvido na superfície do LDPE micronizado. A mistura obtida foi adicionada diretamente à injetora, para a confecção dos corpos de prova para o ensaio mecânico. A Figura 34 mostra os difratogramas de raios X obtidos de nanocompósitos com 4 e 8 % de argila preparados segundo esta metodologia. O espaçamento interlamelar passou de 11,7 Å na argila pura para 14,8 Å na amostra com 4 % de argila e para 12,9 Å na amostra com 8 % de argila.

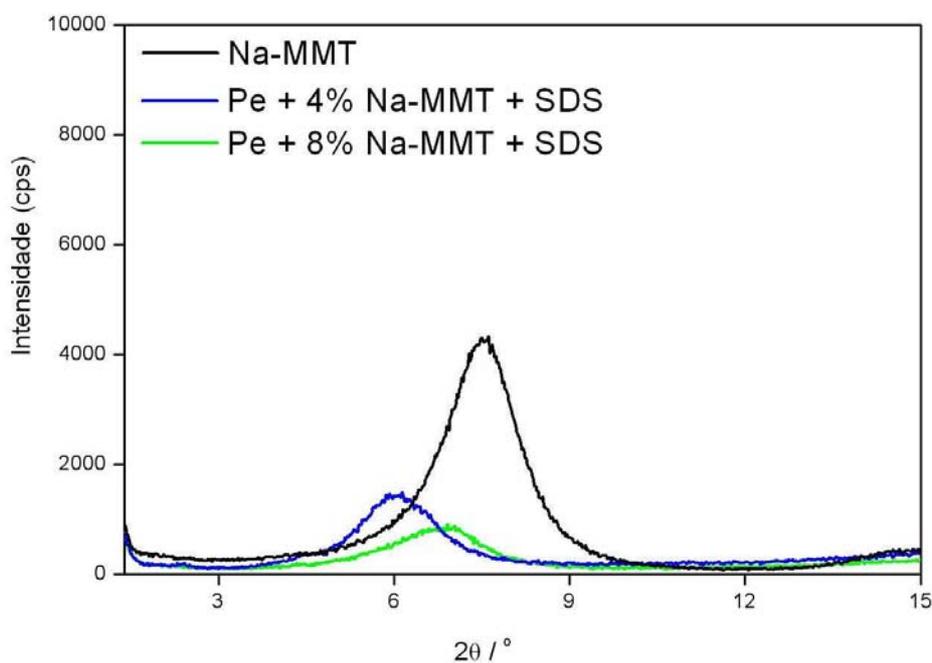


Figura 34. Difratograma de raios X do nanocompósito de polietileno Na-MMT obtidos de amostras preparadas segundo a metodologia de adsorção.

A caracterização através de ensaios mecânicos (Tabela 19 e Figura 35) mostrou que houve uma mudança significativa nas propriedades mecânicas do polietileno. A tensão máxima nas duas formulações aumentou em média 1,5 MPa em relação a tensão do polietileno micronizado. O módulo elástico passou de 74 MPa no polímero puro para 104 MPa na formulação com 4 % de argila e para 122 MPa na preparada com 8 % de argila. Já o alongamento na ruptura apresentou queda significativa passando de 107 % no polietileno, para 72 % e 56 % nas formulações com 4 e 8 % de argila respectivamente. A Tabela 20 mostra que também o módulo de flexão do polímero foi alterado, passando de 5,8 para 10,0 e 12,6 nos nanocompósitos com 4 e 8 % de argila respectivamente.

Tabela 19. Propriedades mecânicas obtidas no ensaio de tração do compósito de polietileno e argila preparados com 4 e 8 % de argila segundo a metodologia de adsorção.

	Tensão máxima (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo elástico (MPa)
Pe micronizado	9,0 ± 0,1	107 ± 8	74 ± 7
Pe + 4% Na-MMT + SDS	10,6 ± 0,1	72 ± 2	104 ± 3
Pe + 8% Na-MMT + SDS	10,5 ± 0,2	56 ± 4	122 ± 4

Tabela 20. Tensão máxima e módulo obtidos no ensaio de flexão dos nanocompósitos com 4 e 8 % de argila preparados segundo a metodologia de adsorção.

	Tensão máxima (MPa)	Módulo de flexão (MPa)
Pe micronizado	1,5 ± 0,1	5,8 ± 0,4
Pe + 4 % Na-MMT + SDS	1,8 ± 0,1	10,0 ± 0,3
Pe + 8 % Na-MMT + SDS	2,0 ± 0,2	12,6 ± 0,5

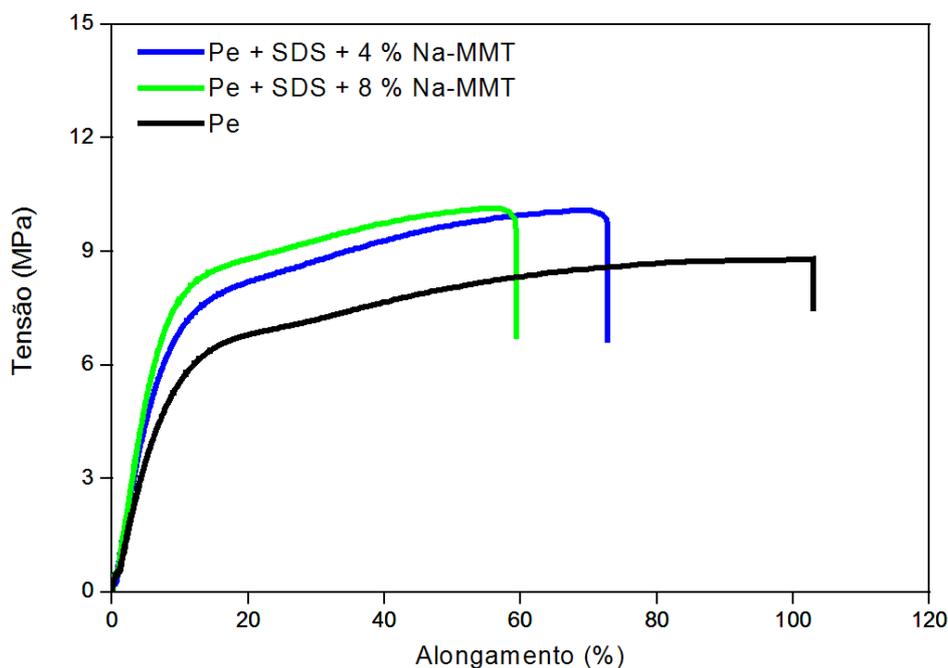


Figura 35. Tensão-deformação para os nanocompósitos polietileno micronizado com 4 e 8 % de argila preparados em meio aquoso segundo a metodologia de adsorção.

Microtomografias de raios X dos nanocompósitos mostradas na Figura 36 mostram que existem regiões das amostras onde a argila está aglomerada. Estes tactóides originam-se no processo de secagem lenta da dispersão aquosa de argila com LDPE (principalmente no filme com 8 % de argila), que permite que as lâminas se organizem. Além disso, nesta metodologia, não foi utilizado processo de mistura mecânica como extrusora, que auxiliaria a dispersão da argila na matriz polimérica. O contraste observado na matriz de LDPE, utilizado como referência é causado por fenômenos de difração durante a aquisição da imagem e não se referem a heterogeneidades no LDPE.

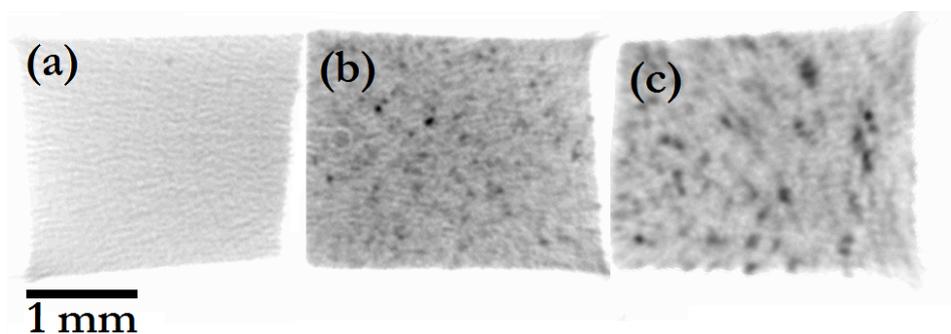


Figura 36. Microtomografias de raio X dos nanocompósitos preparados com LDPE e argila segundo a metodologia de adsorção. (a) LDPE, (b) nanocompósito com 4 % de argila e (c) nanocompósito com 8 % de argila.

Imagens de TEM obtidas de cortes ultra-finos do nanocompósito com 8 % de argila e mostrados na Figura 37 mostram lâminas individuais dispersas na matriz de LDPE e também a presença de alguns aglomerados de argila. Apesar de não ter passado por um processo de mistura vigoroso, existem regiões onde as lâminas estão desconectadas umas das outras. A forma com que as lâminas estão dispersas neste polímero difere bastante da observada nos nanocompósitos preparados com látex. No entanto, nos dois tipos de nanocompósitos as lâminas de argila parecem se conectar formando uma rede.

Outra característica fundamental nos dois tipos de nanocompósitos é a presença dos contra-íons na região interfacial entre as fases orgânica e inorgânica. A Figura 38 mostra uma única lâmina de argila com elevada área superficial dispersa na matriz do polímero. O mapa elementar de silício (Figura 38 b) confirma que a estrutura observada é argila. O mapa elementar de enxofre (Figura 38 c) indica a presença deste elemento por todo campo observado, mostrando que o processo de adsorção do tensoativo (SDS) foi efetivo. O mapa elementar de sódio (Figura 38 d) mostra a presença deste elemento na matriz de LDPE e principalmente na região onde se sobrepõem polímero e argila,

confirmando a hipótese de adesão eletrostática mediada por contra-íons proposta neste trabalho, onde os cátions interlamelares presentes na argila e no tensoativo (sódio) atuam como agentes interfaciais, unindo as fases orgânica e inorgânica.

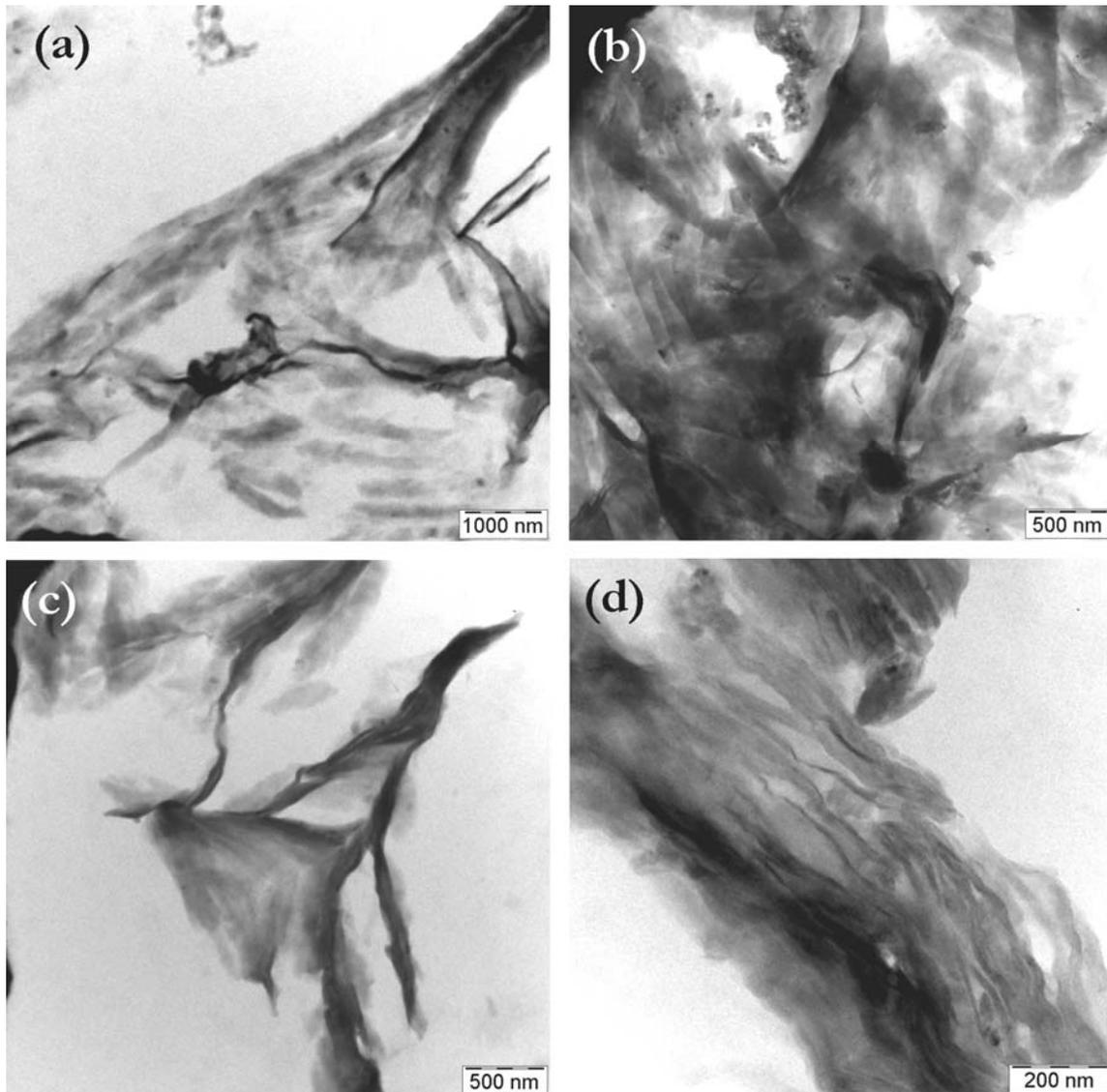


Figura 37. Imagens de TEM do interior do nanocompósito com LDPE e 8 % de argila em massa preparado segundo a metodologia de adsorção.

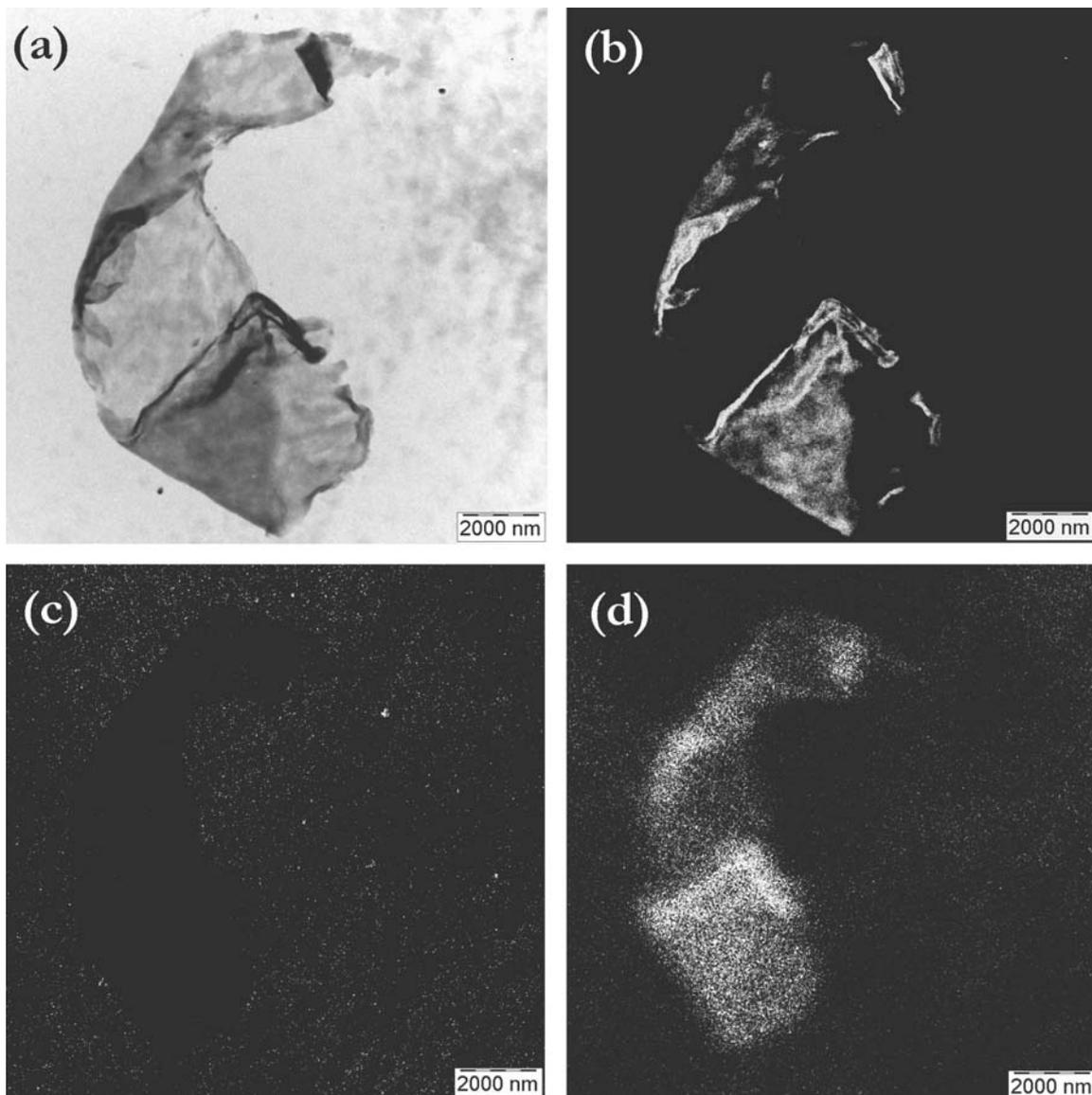


Figura 3 □. Imagem de TEM e mapas elementares obtidos de cortes ultra-finos do interior do nanocompósito de LDPE e 8 % de argila. (a) imagem de campo claro, (b) mapa de silício, (c) mapa de enxofre e (d) mapa de sódio.

As imagens elementares de silício e enxofre mostradas na Figura 38 foram obtidas pelo método de duas janelas, pois no método de três janelas, as energias destes dois elementos são selecionadas em janelas muito próximas (150 eV para Si e 165 eV para S).

Nos mapas de enxofre e sódio a estrutura observada (lâmina de argila) aparece ligeiramente menor que no mapa de silício e na imagem de campo claro, pois a intensidade do feixe de elétrons durante a aquisição destas imagens fez com que o corte ultrafino se rompesse e, conseqüentemente, ocorresse a contração do campo observado. Outras imagens e mapas elementares podem ser encontrados no Anexo 3.

4.4 Discussão

Os resultados dos ensaios mecânicos obtidos com a mistura direta de polietileno e argila mostram que houve um aumento de aproximadamente 24 % no módulo elástico do polímero quando 10 % de argila foi incorporado à matriz. Este aumento não é desprezível, mas está longe do valor esperado para o módulo elástico de um nanocompósito com 10 % de argila.¹⁶⁰ Cargas inorgânicas inertes de tamanho micrométrico como caulim e carbonatos são utilizadas para reforçar o polietileno e produzem aumento da mesma ordem neste polímero.^{161,162}

A proposta de criar grupos polares capazes de interagir com as lâminas de argila através da oxidação da camada superficial das partículas de polímero não surtiu o efeito desejado, ocasionando até a diminuição do módulo elástico do polímero puro.

O modelo de adesão eletrostática introduzido no Capítulo 3 foi aplicado com sucesso através da metodologia de adsorção. O fenômeno de adsorção de

160 Okada, A.; Usuki, A. *Macromolecular Materials and Engineering* **2006**, 291, 1449–1476.

161 Kozak, M.; Danch, A.; Osoba, W. *et al. Polymers & Polymer Composites* **2004**, 12, 409-416.

162 Wetherhold, R. C.; Mouzakis, D. E. *Journal of Engineering Materials and Technology – Transactions of the Asme* **1**□□□, 121, 483-487.

tensoativos aniônicos ou de suas misturas binárias em polímeros hidrofóbicos já é conhecido.¹⁶³ Quando um polímero hidrofóbico é adicionado a uma solução de tensoativo, este fornece uma área superficial com a qual o tensoativo pode interagir. Assim, a cadeia carbônica do tensoativo aproxima-se das cadeias de polímero, adsorvendo em sua superfície, reduzindo a tensão superficial polímero/água e diminuindo a energia livre do sistema. Se os tensoativos presentes no meio aquoso forem iônicos, após a adsorção, as partículas hidrofóbicas do polímero passam a contar com grupos ionicamente carregados ligados à sua superfície.

Quando partículas de tamanho nanométrico que também possuem carga iônica são adicionadas à dispersão de polímero/surfactante, passam a existir no meio reacional entidades distintas (polímero/tensoativo e nanopartículas), carregadas eletrostaticamente, que são capazes de interagir fortemente. Se o sinal das cargas na estrutura polímero/tensoativo e na partícula nanométrica for igual, (positivo-positiva ou negativo-negativa), a associação das partículas será intermediada por contra-íons presentes no meio ou adicionados à dispersão. Por este mecanismo, a metodologia de adsorção permitiu alterar as características interfaciais das partículas de LDPE micronizado, criando uma interface de comunicação com o meio aquoso e com as nanopartículas dispersas neste meio.

O aumento no módulo elástico observado para os nanocompósitos preparados segundo esta metodologia apresentou relações incrementais semelhantes a outras encontradas na literatura, como mostrado na Tabela 21.

163 Boury, F.; Proust, J. E. *Journal of Adhesion Science and Technology* **11**(2), 6, 1359-1369.

Esta tabela mostra cinco trabalhos citados nos principais artigos de revisão sobre nanocompósitos com termoplásticos.^{164,165} Para cada trabalho estão indicados o módulo do polietileno utilizado e o módulo do nanocompósito preparado, juntamente com a quantidade de argila.

Dentre estes, o trabalho mais expressivo em termo de aumento no módulo elástico é o de Hotta e Paul que prepararam nanocompósitos com polietileno de baixa densidade graftizado com anidrido maleico e duas argilas organofílicas. Uma delas foi modificada, substituindo-se o cátion interlamelar por um grupamento orgânico com duas cadeias carbônicas. Na outra, o substituinte utilizado possuía apenas uma cadeia. Os autores prepararam vinte e uma formulações com diferentes quantidades de argila e anidrido. A maioria dos nanocompósitos preparados com a argila onde o substituinte possuía apenas uma cauda apresentou um aumento de aproximadamente 50 % no módulo com a incorporação de 4,5 % de argila à matriz.

O aumento no módulo dos nanocompósitos preparados com a argila onde o substituinte possuía duas caudas foi muito superior a qualquer outro resultado já publicado chegando a valores entre 110 e 152 % com a incorporação de 4,4 a 4,9 % de argila ao polímero. Este resultado é oposto ao observado pelos mesmos autores para nanocompósitos preparados com nylon-6. Segundo eles, o polietileno apresenta maior afinidade pela cadeia orgânica do tensoativo que o nylon, pois este prefere interagir diretamente com a superfície do silicato, como ilustrado na Figura 39.

164 Powell, C. E.; Beall, G. W. *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **2006**, 10, 73-80.

165 Okada, A.; Usuki, A. *Macromolecular Materials and Engineering* **2006**, 291, 1449–1476.

Tabela 21. Módulo elástico de nanocompósitos preparados com polietileno e argilas organicamente modificadas.

Amostra	Argila (%)	Módulo elástico (MPa)	Aumento no módulo frente ao polímero (%)	referência
PE-g-Ma ^v	0	118	52	166
PECH1 ^{vi}	5,4	180		
PE-g-Ma	0	109	37	167
PEMA 80/15/5	5	150		
PE-g-Ma	0	206	45	168
PECN-5	4,6	299		
PE-g-Ma	0	200	16	169
PECN	7	233		
PE-g-Ma	0	649	16	170
PECN-6V	6	753		
PE	0	74	40	adsorção
PE + 4% Na-MMT + SDS	4	104		

v (Polietileno graftizado com anidrido maleico)

vi (Nomenclatura utiliza pelos autores no referido trabalho)

A metodologia de adsorção possui condições para ser utilizada em termoplásticos e elastômeros de maneira geral. Neste sentido, um dos principais requisitos deverá ser a densidade do polímero, pois polímeros mais densos que a

166 Kato, M.; Okamoto, H.; Hasegawa, N. *et al. Polymer Engineering and Science* **2003**, 43, 1312-1316.

167 Zhang, M.; Sundararaj, U. *Macromolecular Materials and Engineering* **2006**, 291, 697-706.

168 Hotta, S.; Paul, D. R. *Polymer* **2004**, 45, 7639-7654.

169 Gopakumar, T. G.; Lee, J. A.; Kontopoulou, M. *et al. Polymer* **2002**, 43, 5483-5491.

170 Tjong, S. C.; Meng, Y. Z. *Journal of Polymer Science B: Polymer Physics* **2003**, 41, 2332-2341.

água, estejam eles micronizados ou na forma de pellets sedimentam em uma solução de tensoativo, proporcionando uma segregação indesejada durante o processo de secagem e possivelmente não resultando em aumento significativo nas propriedades mecânicas. Polímeros menos densos como o LDPE micronizado flutam quando adicionados a um recipiente com água e, com a adição do tensoativo, a tensão superficial é reduzida fazendo com que o polímero se misture de forma mais efetiva com a fase aquosa.

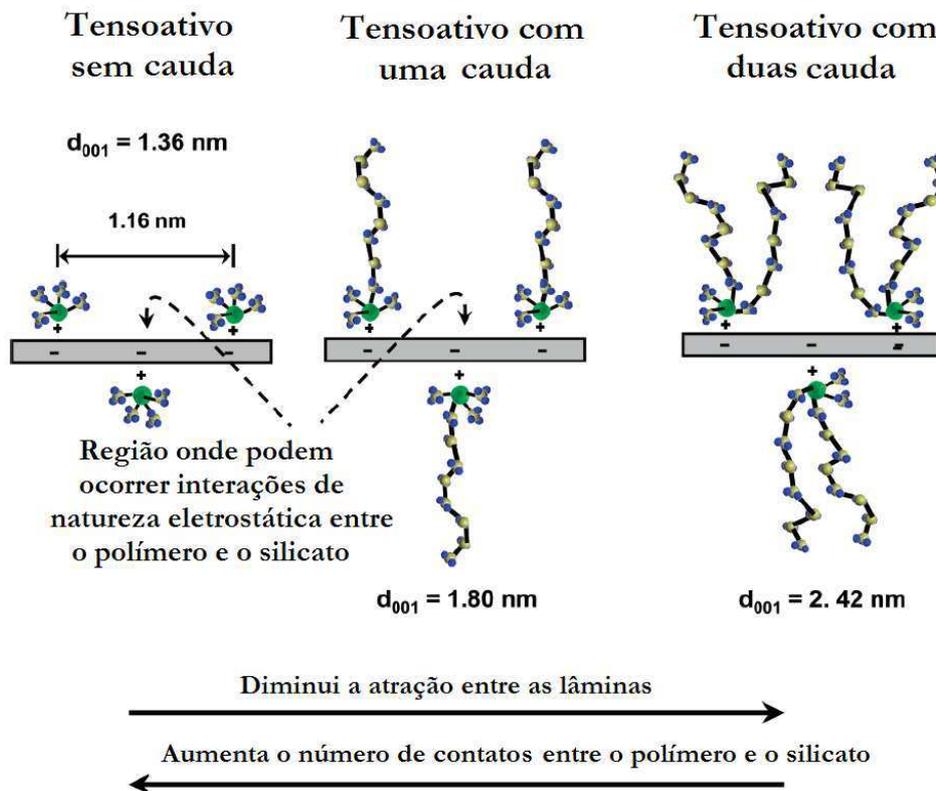


Figura 3 □. Esquema ilustrativo mostrando os tipos de íons orgânicos mais utilizados para modificar as características de silicatos lamelares e a consequência desta modificação em nanocompósitos.¹⁷¹

171 Adaptado de Fornes, T. D. *Polyamide – Layered Silicate Nanocomposites by Melt Processing*, PhD Thesis, University of Texas at Austin, 2003

4.5 Conclusão

O modelo de adesão eletrostática mediada por contra-íons foi comprovado através da metodologia de adsorção. Além disso, permitiu a obtenção de nanocompósitos com polímeros termoplásticos através de uma rota inovadora e que apresentou resultados significativos. Estes resultados podem ser melhorados com a otimização da quantidade e do tipo de tensoativo utilizado, com o aperfeiçoamento das condições de secagem e até mesmo com a utilização de processamento em extrusora ou misturador interno para auxiliar a dispersão das lâminas de argila.

As propriedades mecânicas, especialmente o módulo elástico, apresentaram valores que podem ser comparados com os encontrados nos trabalhos mais bem sucedidos da literatura. A morfologia dos nanocompósitos apresenta lâminas individualmente dispersas e agregados de algumas lâminas.

Capítulo 5

5 Laminados poliméricos nanoestruturados e auto- adesivos preparados com borracha natural e argila

“A verdadeira medida de um homem não é como ele se comporta em momentos de conforto e conveniência, mas como ele se mantém em tempos de controvérsia e desafio”

Martin Luther King

5.1 Introdução

A teoria de Flory¹⁷² admite que, sob a incidência de uma força externa, as mudanças de forma em materiais viscoelásticos, como a borracha, ocorrem instantaneamente, sem produzir qualquer deformação permanente. A borracha natural, em seu estado nativo (não reticulada) não satisfaz este critério, pois quando as moléculas estão estendidas tendem a escoar umas entre as outras, não recuperando totalmente a forma original.¹⁷³ Quando a borracha natural passa pelo processo de reticulação, este fluxo é restringido através de ligações entre as cadeias, formando uma rede tridimensional que torna a borracha mais elástica.^{174,175}

Existem vários tipos de ligações entre as cadeias, mas a ligação por pontes de enxofre (vulcanização) é a mais comum. Em consequência da vulcanização, a borracha perde a capacidade de entrar em contato íntimo com um substrato sólido sem a utilização de um agente adesivo.¹⁷⁶ Este processo também limita a utilização da borracha em algumas aplicações industriais, pois ela perde o *tack*, ou seja, perde a adesividade, mas torna a borracha insolúvel em solventes orgânicos e mais resistente à degradação causada por luz ou calor.¹⁷⁷

172 Flory, P. J.; *Principles of Polymer Chemistry* Cornell University Press, Ithaca; **1953**.

173 Smitthipong, W.; Nardin, M.; Schultz, J. *et al. International Journal of Adhesion & Adhesives* **2007**, 27, 352-357.

174 Ward, I. M.; Sweeney, J. *An introduction to the mechanical properties of solid polymer*, 2nd Ed. John Wiley & Sons, England, **2004**.

175 Brydson, J. A. *Rubber Chemistry*, 1st Ed. Chapman & Hall, London, **1971**.

176 Stern, H. J. *Rubber: natural and Synthetic*, 1st Ed. McLaren & Sons Ltd, London, **1954**.

177 Roberts, A. D. *Natural rubber science and technology*, 1st Ed. Oxford University Press, New York, **1991**.

Um desafio tecnológico é combinar em um só sistema a auto-adesividade conseguida através da interdifusão das cadeias de borracha natural em seu estado natural com algumas das propriedades físicas da borracha vulcanizada. Este material seria capaz de justapor-se nanometricamente sua superfície a de substratos sólidos semelhantes e simultaneamente resistir a esforço mecânico. Outra vantagem seria sua capacidade de reciclagem e/ou biodegradação, pois sem as ligações químicas entre cadeias, estes processos são favorecidos.

A proposta apresentada para este capítulo é a construção de estruturas laminadas intercalando-se filmes de borracha natural e argila preparados por *casting*, sem a utilização de adesivos. Esta proposta leva em conta que filmes de borracha natural e argila possuem propriedades como tensão na ruptura e módulo elástico dependentes da quantidade de carga incorporada à matriz. Em alguns casos, estas propriedades podem apresentar valores semelhantes aos da borracha natural com baixo grau de vulcanização.¹⁷⁸ Apesar desta diferença de propriedades, estes filmes possuem mesma matriz polimérica o que torna-os altamente compatíveis.

Este aparente antagonismo pode produzir monolitos onde as cadeias poliméricas são capazes de se interdifundir entre os filmes, quando estes são colocados em contato próximo. Considerando este tipo de monolito como uma junta adesiva obtida por auto-adesão, dois tipos de falha podem acontecer quando aplicada uma força externa: coesiva, quando a ruptura ocorre no interior de um ou dos dois filmes aderidos, ou interfacial, onde a ruptura ocorre na interface dos filmes. O tipo de falha pode fornecer informações sobre a eficiência do processo de adesão e dependerá sobretudo do tipo de interação interfacial e da composição química das superfícies em contato.

178 Rippel, M. M.; Schumacher, H. C.; Galembeck, F. *Relatório técnico Finep* 2007.

De maneira geral, o processo de *casting* não é utilizado em aplicações tecnológicas, pois a etapa de secagem dos filmes é lenta. Buscar maneiras de tornar este processo mais atrativo também é um desafio constante.

Este capítulo apresenta e discute os resultados conseguidos com a confecção de laminados nanoestruturados auto-adesivos fabricados com borracha natural e argila pelo processo de *casting*.

5.2 Parte Experimental

5.2.1 Preparação dos filmes nanocompósitos para laminação

Os laminados foram montados através da união de três filmes nanocompósitos com 0,65 mm cada, preparados por *casting*. Para a confecção destes filmes, foi utilizado látex de borracha natural centrifugado com alto teor de amônia e 58,3 % de sólidos juntamente com uma montmorilonita sódica adquirida da Southern Clay Products (Cloisite-Na).

No preparo dos filmes com 5 % de carga, 0,66 g de argila foram dispersos em 30 mL de água destilada através de agitação magnética por 10 minutos. Esta dispersão foi adicionada a 21,50 g de látex de borracha natural, mantendo-se o sistema sob agitação por mais 10 minutos para promover uma completa homogeneização. A mistura foi colocada em um dessecador ligado a uma bomba de vácuo, para retirar gases da dispersão e evitar o aparecimento de bolhas no filme seco. Em seguida, a dispersão foi transferida para uma forma retangular de polietileno e levada à estufa a 60 °C até secar, o que se deu em 24 horas.

Para a produção dos filmes com 30 % de argila, o procedimento foi repetido, utilizando-se 3,96 g de argila, 100 mL de água e 15,84 g de látex.

5.2.2 Montagem dos laminados

Os laminados foram montados apenas com auxílio de um bastão metálico cilíndrico com 2 cm de diâmetro, tomando-se o cuidado de unir os filmes externos ao filme interno pela justaposição das superfícies que secaram em contato com a forma de polietileno como mostrado na Figura 40. Os laminados

denominados “Tipo A” foram construídos intercalando-se um filme com 30 % de argila entre dois com 5 %. Os laminados denominados “Tipo B” foram construídos intercalando-se um filme com 5 % de argila entre dois com 30 %, como ilustrado na Figura 41.

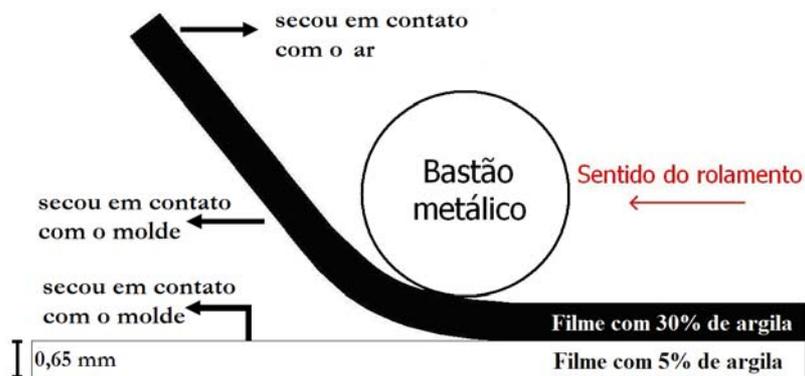


Figura 40. Esquema ilustrativo da montagem dos laminados indicando como os filmes com 0,65 mm de espessura foram unidos apenas com o auxílio de um bastão metálico.

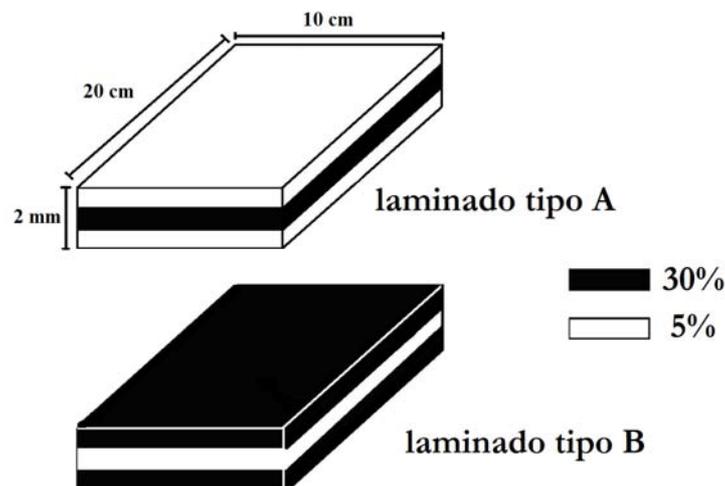


Figura 41. Esquema ilustrativo mostrando a estruturação e as dimensões dos laminados. Laminados do “Tipo A” montados com um filme com 30 % de argila intercalado entre dois filmes com 5 % de argila e laminados do “Tipo B” montados com um filme com 5 % de argila intercalado entre dois filmes com 30 % de argila.

Após a montagem, os laminados foram prensados e aquecidos e a influência destes tratamentos, avaliada através de ensaios mecânicos e de resistência a solvente. Foram confeccionados quatro laminados do tipo A e quatro do tipo B, sendo um laminado de cada tipo submetido às condições experimentais mostradas na Tabela 22.

Um laminado do tipo A e um do tipo B foram colocados em estufa a 120 °C por duas horas e denominados de A-A120 e B-A120, respectivamente. A primeira letra da denominação indica o tipo do laminado e após o hífen a condição a que foi submetida, neste caso aquecimento a 120 °C (A120). Outro par foi colocado em estufa a 60 °C por duas horas e denominado de A-A60 e B-A60. Um terceiro par foi prensado por 500 kg durante 60 minutos em uma prensa hidráulica, sendo os laminados denominados de A-P60 e B-P60 respectivamente. Os últimos laminados foram prensado por 500 kg durante 10 minutos e denominados de A-P10 e B-P10.

Tabela 22. Identificação dada aos laminados segundo a composição e a condição experimental a que foram submetidos.

Variáveis	Código	Significado
Tipo do laminado	A	5% 30% 5%
	B	30% 5% 30%
Condição	A120	Aquecimento a 120 °C por 2 horas.
	A60	Aquecimento a 60 °C por 2 horas.
	P60	Prensagem com 500 kg por 60 minutos.
	P10	Prensagem com 500 kg por 10 minutos.

Filmes utilizados como referência com 5 e 30 % de argila em massa e 2 mm de espessura (espessura total do laminado) também foram produzidos pelo processo de *casting*.

Nos filmes com 5 % de argila (F5%) foram utilizados 0,90 g de argila, 28,79 g de látex e 40 mL de água. Nos de 30 % de argila (F30%), foram utilizados 5,10 g de argila, 20,02 g de látex e 125 mL de água. O procedimento utilizado foi o mesmo para a confecção dos filmes que foram unidos para formar os laminados, mas o tempo de secagem destes filmes foi de 72 h.

5.3 Resultados

5.3.1 Características dos filmes nanoestruturados de borracha natural e argila utilizados na montagem dos laminados

5.3.1.1 Difractometria de raios X

A Figura 42 mostra os difratogramas da montmorilonita sódica e dos filmes nanocompósitos utilizados para a confecção dos laminados. Na argila, o pico de reflexão de primeira ordem¹⁷⁹ (d_{001}) aparece intenso na região de $2\theta = 7,5^\circ$ correspondendo a um espaçamento interlamelar de 11,7 Å. Nos filmes preparados por *casting*, foi dada atenção especial às duas faces do filme, a que secou em contato com o ar (topo) e com o molde (fundo).

181 Moore, D. M.; Reynolds, R. C. J. *X-Ray diffraction and the identification and the analysis of clay minerals*, 2nd Ed. Oxford University Press, London, 1997.

A análise feita expondo-se o fundo do filme com 5 % de argila mostrou o pico de difração de primeira ordem deslocado para uma região de menor ângulo, correspondendo a um aumento de 10 Å no espaçamento interlamelar em relação à argila. O difratograma feito expondo-se o topo não acusou a presença deste pico, indicando uma região rica em polímero, ou onde existe argila, mas sem um ordenamento típico, ou seja, estaria esfoliada e/ou delaminada.

A análise feita expondo-se o fundo do filme que contém 30 % de argila mostrou um deslocamento pouco pronunciado do pico de difração $d_{(001)}$. O difratograma feito expondo-se o topo mostra um pico menos intenso e com um aumento no espaçamento interlamelar de 6,8 Å frente à argila. Os valores para o espaçamento interlamelar nos filmes e na argila também são mostrados na Tabela 23.

A estruturação da argila de diferentes maneiras no topo e no fundo de filmes nanocompósitos preparados com látex foi observada em vários sistemas diferentes preparados no laboratório como evidenciado no capítulo 3. Os trabalhos da literatura que utilizaram o processo de *casting* para a confecção de nanocompósitos como regra, não atentam para a possibilidade de diferenciação das faces dos filmes.^{180,181}

180 Sengupta, R.; Chakraborty, S.; Bandyopadhyay, S. *et al. Polymer Engineering and Science* **2007**, 47, 1956-1974.

181 Gatos, K. G.; Martínez Alcázar, J. G.; Psarras, G. C. *et al Composite Science and Technology* **2007**, 67, 157-167.

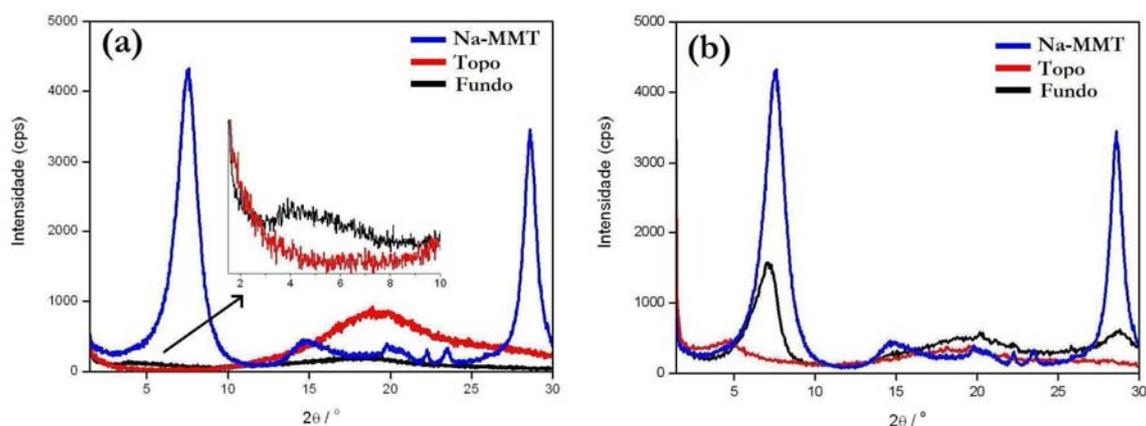


Figura 42. Difrátogramas de raios X obtidos expondo-se o topo e o fundo dos filmes utilizados na confecção dos laminados. (a) Filme com 5 % de argila e (b) Filme com 30 % de argila.

Tabela 23. Espaçamento interlamelar dos filmes com 5 e 30 % de argila utilizados na confecção dos laminados. Análise feita expondo-se o topo e no fundo dos filmes.

		d_{001} (Å)		
		Filme com 5 % de argila	Filme com 30 % de argila	Na-MMT
Topo	-		18,5	11,7
Fundo	21,7		12,3	11,7

5.3.1.2 Espectroscopia de reflectância total atenuada na região do infravermelho (ATR/FTIR)

Os espectros de infravermelho mostrados na Figura 43 possuem resolução de 2 cm^{-1} e foram normalizados pelas absorções em 1375 cm^{-1} . Os espectros do obtidos expondo-se o topo dos filmes com 5 e 30% de argila apresentaram bandas em $3390\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$ e em $1650\text{-}1550 \text{ cm}^{-1}$ mais intensas do que os

espectros obtidos expondo-se o fundo. Por outro lado, as bandas em 1090-1040 cm^{-1} são mais intensas nos espectros obtidos expondo-se o fundo do que nos espectros do topo dos filmes.

Os intervalos 3390-3300 cm^{-1} e 1650-1550 cm^{-1} consistem em absorções de grupos polares, como estiramento O-H, N-H em ligação de hidrogênio e os estiramentos C=O de carbonila, indicando que a superfície dos filmes que secou exposta ao ar apresenta uma característica mais polar que a superfície que secou em contato com o molde. Os intervalos 2850-2960 cm^{-1} correspondem a absorções de porções menos polares da cadeia de *cis* 1,4-poli-isopreno, como os estiramentos e deformações angulares da ligação C-H dos grupos metilênicos.

Os intervalos 1090-1040 cm^{-1} referem-se a absorções de Si-O-Si e aparecem nas duas faces do filme, mas com maior intensidade no fundo dos filmes. Este resultado está de acordo com o observado nos difratogramas de raios X e indica que existe maior quantidade de argila no fundo dos filmes, embora esta também esteja presente no topo dos filmes.

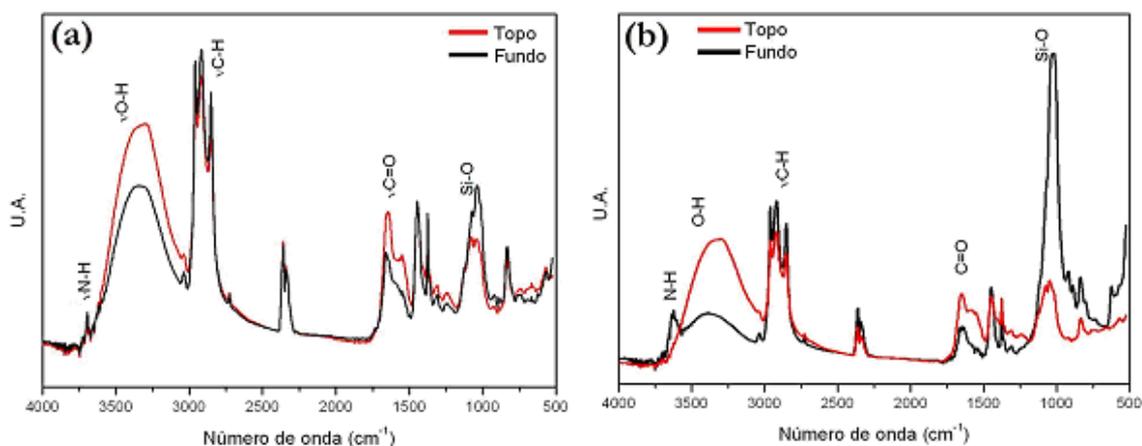


Figura 43. Espectros de ATR-FTIR obtidos no topo e no fundo dos filmes com 5 % e com 30 % de argila em massa utilizados na confecção dos laminados.

5.3.2 Morfologia dos laminados

5.3.2.1 Microtomografia de raio X

A Figura 44 mostra microtomografias de raios X do interior dos laminados A-P10 e B-P10. Como o silício, alumínio e sódio presentes na argila possuem densidade eletrônica maior que o carbono e outros elementos presentes em quantidade minoritária na borracha natural, quanto maior a quantidade de argila no filme, menor a intensidade do píxel. Nos filmes com 5 % de argila não é possível observar domínios escuros dispersos na matriz, indicando que os agregados de argila neste filme possuem dimensões menores que o poder de resolução do aparelho. Já nos filmes com 30 % de argila, possivelmente a elevada quantidade de carga incorporada à matriz faz com que os domínios de argila e de polímero estejam muito próximos, o que faz a matriz parecer densa e homogênea.

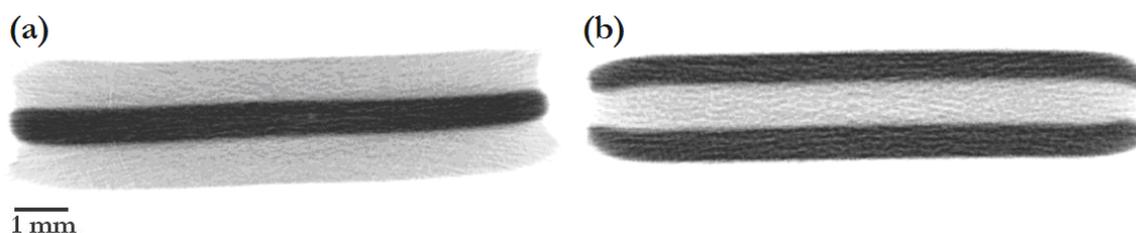


Figura 44. Microtomografias de raios X do interior dos laminados. (a) laminado A-P10 e (b) laminado B-P10.

As “estrias” observadas nas imagens indicam que o processo de formação dos filmes de látex orienta as lâminas de argila segundo o plano de secagem.

Outra observação importante é perceber que as interfaces entre os filmes com 5 e 30 % de argila são lisas e homogêneas.

5.3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para uma avaliação mais precisa da região interfacial, foram obtidas imagens de elétrons secundários (SEM) e mapas elementares (EDX) da superfície do laminado A-P10 (Figura 45) seccionada com uma lâmina de aço.

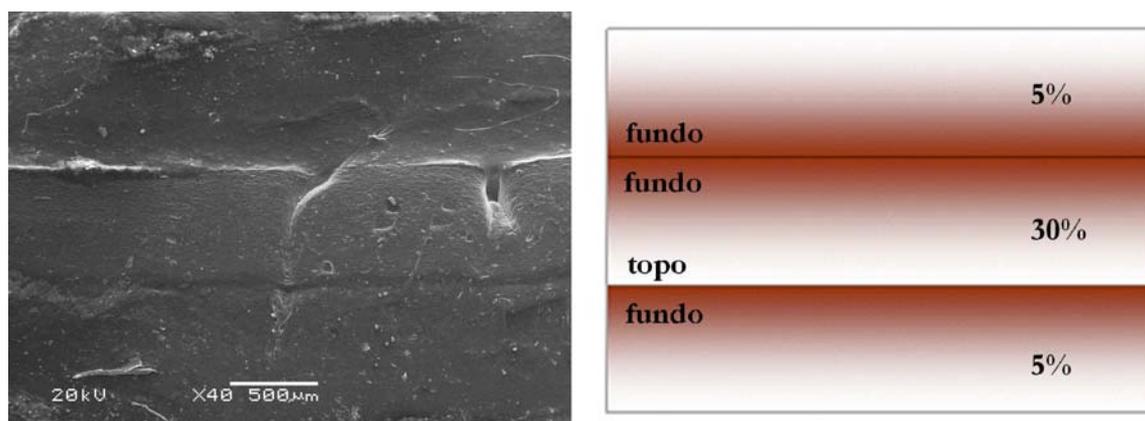


Figura 45. Imagem de MEV (SEI) e esquema identificando como o laminado A-P10 foi montado.

A interface formada pela união do fundo do filme com 5 % e o fundo do filme com 30 % de argila apresenta-se bem definida, sem defeitos ou descolamentos como mostra a Figura 46. Nesta mesma figura, nota-se que o filme com 5 % de argila apresenta uma superfície lisa e suave e o filme com 30 % possui aspecto rugoso. Através do mapeamento elementar mostrado na Figura 46 (d) é possível perceber a presença de pequenas regiões ricas em silício na parte

inferior do filme com 5 % de argila, sendo que estas regiões coincidem com as regiões com depleção de carbono mostradas na Figura 46 (b).

Independentemente da quantidade de argila incorporada ao polímero, a intensidade do sinal do sódio é semelhante nos dois filmes.

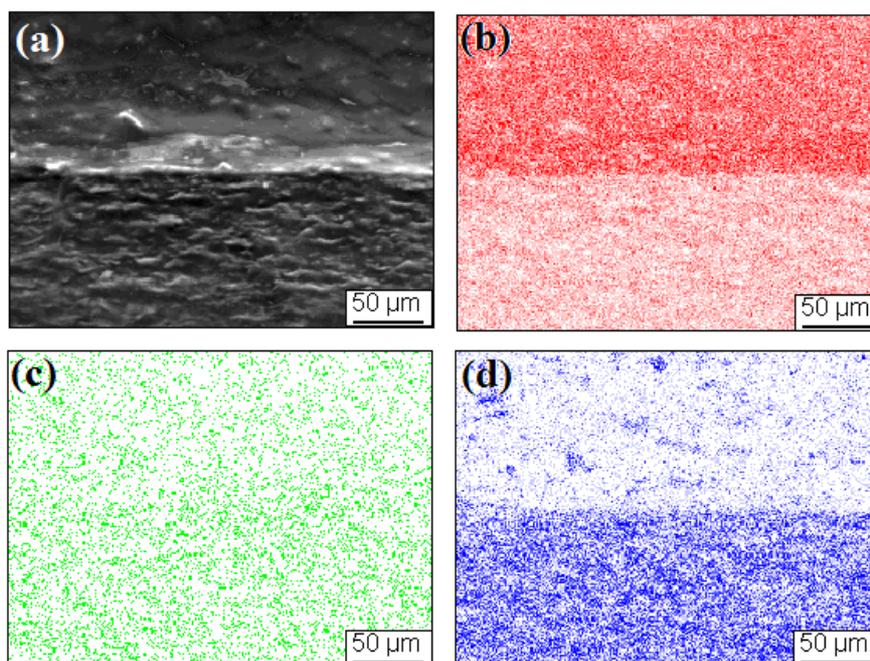


Figura 46. Imagem de SEM e mapas elementares obtidos da superfície de corte do laminado A-P10, mostrando a interface formada pelo fundo do filme com 5 % com o fundo do filme com 30 % de argila. (a) Imagem de elétrons secundários (SEI); (b) mapa de carbono; (c) mapa de sódio e (d) mapa de silício.

A imagem e os mapas elementares da interface formada pelo fundo do filme com 5 % de argila e o topo do filme com 30 % de argila (Figura 47), indicam que o contorno desta interface é menos definido do que a interface mostrada na Figura 46. Não é possível perceber uma delimitação precisa entre os filmes, apesar das diferenças de rugosidade e contraste característicos dos filmes com 5 e 30 % de argila.

Nesta imagem também é possível perceber que existem domínios de silício no fundo do filme com 5 % de argila e que estes coincidem com as regiões onde ocorre acúmulo de sódio e depleção de carbono.

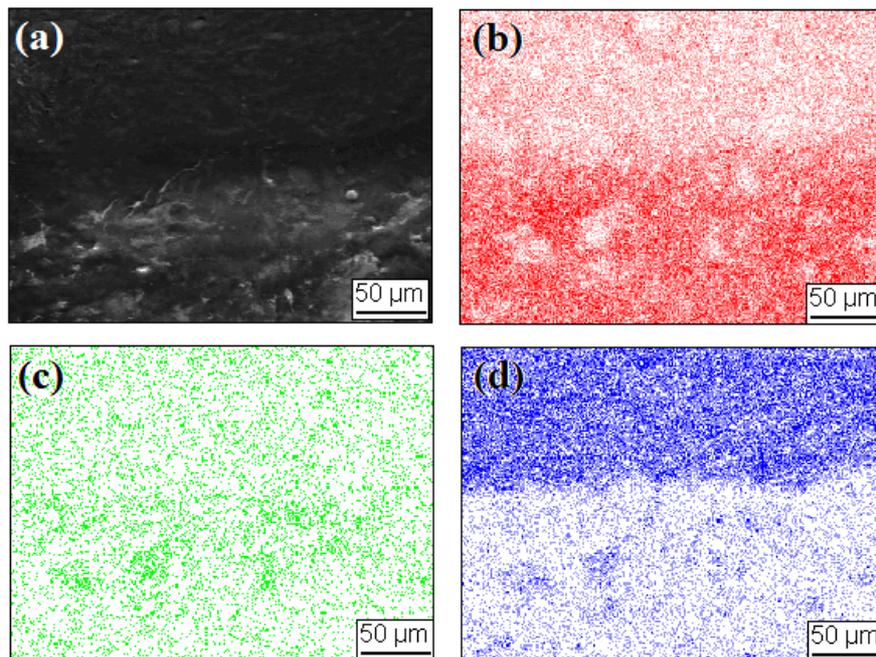


Figura 47. Imagem de SEM e mapas elementares obtidos da superfície de corte do laminado A-P10, mostrando a interface formada pelo fundo do filme com 5 % com o topo do filme com 30 % de argila. (a) Imagem de elétrons secundários (SEI); (b) mapa de carbono; (c) mapa de sódio e (d) mapa de silício.

5.3.2.3 Imagens do interior dos laminados obtidas por microscopia eletrônica de varredura acoplada a um feixe de íons focalizado (SEM/FIB)

A Figura 48 mostra micrografias eletrônicas de varredura do interior do laminado A-P10. Com um feixe de íons focalizado (FIB), foi possível fazer uma

incisão na matriz polimérica e revelar a morfologia dos filmes e as características da região interfacial.

A Figura 48 (a) mostra uma imagem do interior do filme com 30 % de argila, onde é possível perceber a existência de lâminas individuais e agregados de poucas lâminas dispersos por toda matriz polimérica. Nesta mesma imagem, mas em maior aumento (Figura 48 b), pode-se perceber uma região onde possivelmente um conjunto de lâminas foi retirado da matriz pela ação do feixe de íons, mas de forma geral, a adesão entre as lâminas e a borracha foi intensa para resistir à ação do feixe. Na Figura 48 (c) pode-se notar que o contraste da imagem não permite distinguir de imediato a localização das lâminas no interior do filme com 5 % de argila, mas na imagem em maior aumento, Figura 48 (d), é possível observar que existem algumas lâminas de argila dispersas na matriz de borracha natural.

A interface entre os filmes foi delineada com uma linha pontilhada na Figura 48 (e) e mostrada em maior ampliação na Figura 48 (f). A região à direita da linha refere-se ao filme com 30 % de argila e a região à esquerda da linha, ao filme com 5 % de argila. A imagem mostra que a interface entre os filmes é contínua e suave, sem uma delimitação que caracterize o fim do filme com 30 % e o início do filme com 5 % de argila.

O FIB é geralmente utilizado para escavar superfícies metálicas e desenhar circuitos eletrônicos em substratos de silício maciço. Contudo, mesmo sob a incidência do feixe de íons de gálio, a união entre os filmes não se desfez, sendo este mais um forte indício da afinidade entre os substratos.

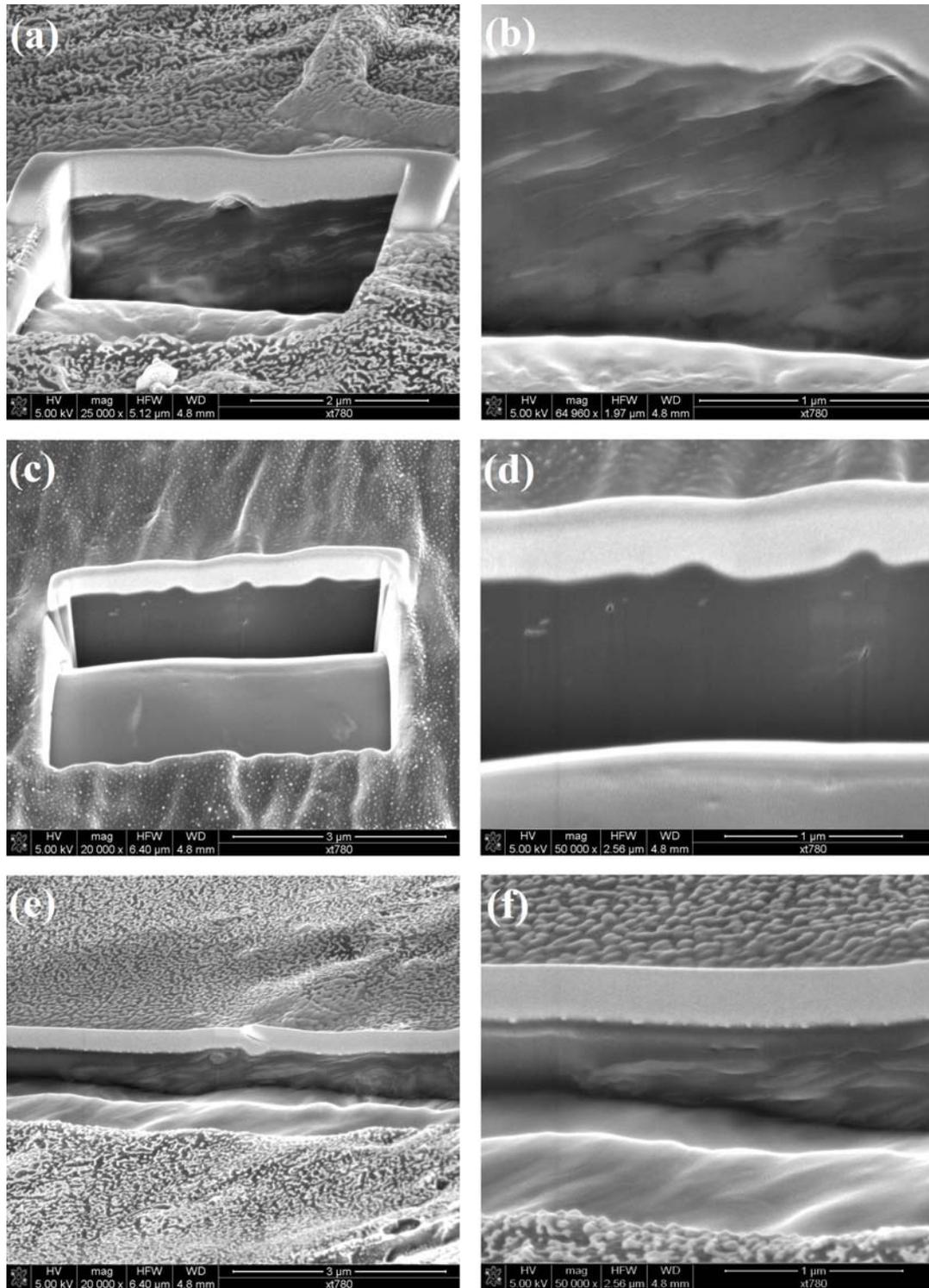


Figura 4. Imagens de SEM/FIB dos filmes com 5 e 30 % de argila e na interface entre os filmes.

Não existe na literatura precedentes bem sucedidos do uso desta técnica para revelar a morfologia de nanocompósitos poliméricos. Através do *Web of science*, o único trabalho relacionado com esta técnica para observar a morfologia de sistemas poliméricos multi-fase é o de Brostow e colaboradores,¹⁸² que estudaram um compósito de polietileno de baixa densidade e partículas de alumínio de 1 mm de diâmetro.

A otimização dos parâmetros de operação do FIB permitiu a confecção de cortes precisos na borracha natural não vulcanizada revelando o interior do laminado. A operação do SEM/FIB para a obtenção das imagens mostradas na Figura 48 foi realizada por Carlos Alberto de Paula Leite.

5.3.3 *Propriedades físicas dos laminados*

5.3.3.1 Propriedades mecânicas

Tensão na ruptura, módulo elástico, alongamento na ruptura e tenacidade dos laminados tipo A e tipo B preparados segundo as condições experimentais descritas no início deste capítulo são mostradas na Tabela 25. A Figura 49 apresenta as curvas de tensão-deformação obtidas no ensaio mecânico.

182 Bostow, W.; Gorman, B. P.; Olea-Mejia, O. *Materials Letters* **2007**, 61, 1333-1336.

Tabela 24. Propriedades mecânicas dos laminados nano-estruturados prensados, aquecidos e dos filmes de referência.

Estrutura	Tensão máxima (MPa)		Alongamento na ruptura (%)			Módulo elástico (MPa)			Tenacidade (J)
Borracha natural	2,6	± 0,2	845	± 54	0,7	± 0,1	3,5	± 0,3	
Filme com 5% (F5%)	4,6	± 0,6	593	± 27	3,1	± 0,3	4,7	± 0,6	
Filme com 30% (F30%)	8,4	± 0,3	255	± 4	195	± 54	6,6	± 0,6	
A-P60	4,4	± 0,4	305	± 6	41	± 9	3,8	± 0,1	
A-P10	4,1	± 0,8	300	± 17	41	± 10	3,4	± 0,5	
A-A60	4,2	± 0,5	303	± 19	47	± 10	3,5	± 0,4	
A-A120	3,7	± 0,1	252	± 3	45	± 11	2,9	± 0,1	
B-P60	7,2	± 0,6	289	± 23	138	± 15	4,7	± 0,8	
B-P10	8,1	± 0,5	361	± 31	81	± 14	8,0	± 1,0	
B-A120	6,8	± 0,9	301	± 26	110	± 33	5,2	± 0,8	
B-A60	8,0	± 0,4	342	± 17	97	± 14	6,0	± 0,6	

Os valores de tensão máxima dos laminados tipo A foram semelhantes à tensão máxima do F5%, com exceção do A-A120, cujo parâmetro ficou 21 % menor. Três laminados deste tipo apresentaram valores para o alongamento na ruptura muito semelhantes (A-P10, A-P60 e A-A60). A exceção novamente foi o A-A120, que se alongou 16 % menos que os demais, apresentando um alongamento semelhante ao F30 %. Independente da condição experimental a

que foram submetidos, todas os laminados do tipo A apresentaram valores de módulo elástico semelhantes e cerca de 14 vezes maiores que o F5%.

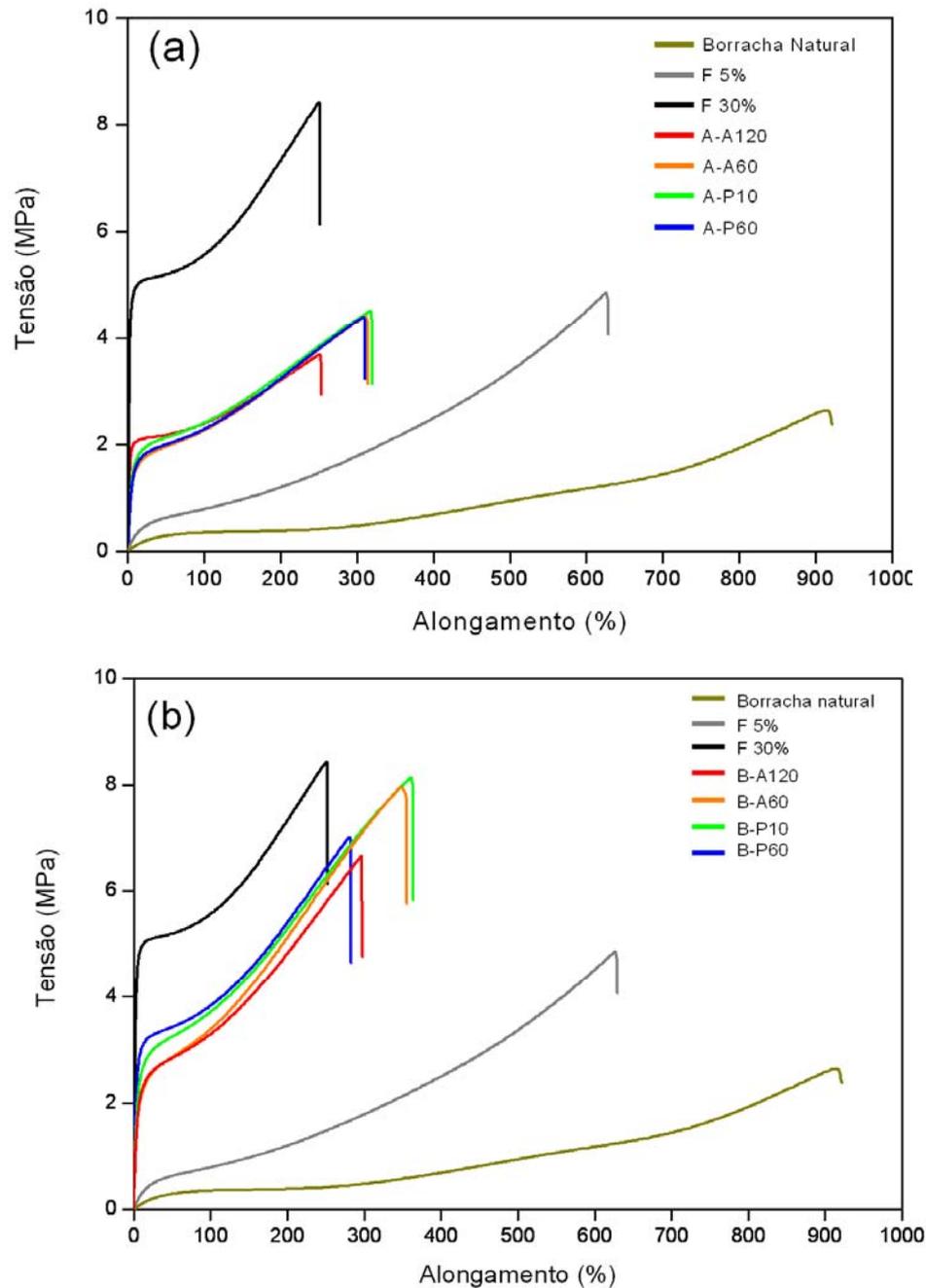


Figura 4. Tensão-deformação dos laminados de borracha natural e argila submetidos a diferentes condições experimentais. (a) laminados tipo A e (b) laminados tipo B.

Para os laminados do topo B, o B-P10 e o B-A60 apresentaram valores de tensão máxima equivalentes à do F30%. Já o B-P60 e o B-A120 apresentaram valores semelhantes entre si e 17 % abaixo do F30%. Com relação ao alongamento, os laminados tipo B dividiram-se em dois grupos. O B-P10 e o B-A60 apresentaram valores semelhantes e alongaram-se cerca de 38 % mais que o F30%. O B-P60 e B-A120 alongaram-se aproximadamente 16 % a mais que o F30%. Para estes laminados, o módulo elástico apresentou variações em relação à condição experimental empregada. Se os valores foram comparados ao módulo do filme de referência com 30% de argila (F30%), pode-se notar que o B-P10 apresentou desempenho 58 % menor, o B-A60 e o B-A120 47 % menor e o B-P60 apenas 29 % menor.

A tenacidade dos laminados teve seu valor determinado através da integração das curvas tensão-deformação.¹⁸³ Os laminados do tipo A apresentaram tenacidade inferior ao valor obtido para os filmes de referência, indicando que, apesar da boa compatibilidade entre as superfícies, a união dos filmes desse modo permitiu que um menor gasto de energia fosse suficiente para romper a estrutura. Nos laminados do tipo B os valores de tenacidade variaram em função da condição experimental, mas de maneira geral foram superiores aos dos filmes de referência. Possivelmente, a presença do filme com 5 % de argila nestas estruturas influenciou a dissipação de energia aumentando a tenacidade destes laminados.

183 Canevarolo S. V. Jr. (ed.) *Técnicas de Caracterização de Polímeros* 1^a Ed. Artliber, São Paulo, 2004.

De maneira geral, os resultados obtidos no ensaio mecânico dos laminados tipo A e B não mostraram variações significativas em relação à condição experimental a que foram submetidos. Para uma avaliação mais precisa destas variações, os valores mostrados na tabela 25 foram submetidos aos testes estatísticos F e T para que os resultados pudessem ser avaliados segundo o grau de dispersão e a variância das médias.¹⁸⁴ O resultado qualitativo da comparação estatística entre as estruturas é mostrado na Tabela 26.

Tabela 25. Comparação dos valores dos parâmetros mecânicos dos laminados e filmes isolados.

Tipo do laminado	Parâmetro	Comparação entre as estruturas
A	Tensão máxima	F30% > P10 = P60 = A60 = F5% > A120
	Alongamento	F5% > P10 = P60 = A60 > A120 = F30%
	Módulo elástico	F30% > P10 = P60 = A60 = A120 > F5%
B	Tensão máxima	P10 = A60 = F30% > P60 = A120 > F5%
	Alongamento	F5% > P10 = A60 > A120 = P60 > F30%
	Módulo elástico	F30% > P60 > A120 = A60 > P10 > F5%

O sinal de maior (>) na tabela indica que a amostra apresentou propriedade mecânica superior aos demais, considerando-se o erro experimental. O sinal de igualdade (=) na tabela indica que a propriedade mecânica da amostra está dentro do erro experimental e pode ser considerada idêntica às demais.

184 Skoog, D. A.; West, D. M.; Hooler, F. J. *Tratamento e Avaliação Estatística de Dados* 7th Ed. Harcourt College, 1996.

A tabela 26 mostra que para os laminados do tipo A, apenas o A120 apresentou um desempenho que pode ser considerado inferior aos demais em relação à tensão máxima e alongamento na ruptura. O módulo elástico, que segundo Schaefer³⁶ é a propriedade dos nanocompósitos mais dependente das propriedades intrínsecas da matriz, da carga e das interações interfaciais, pode ser considerado igual independentemente da condição experimental empregada.

Para os laminados do tipo B, não é possível estabelecer uma correlação direta entre as propriedades dos laminados e as condições a que estes foram submetidos. Trabalhos que utilizaram espalhamento de raio X em ultra-baixo ângulo (USAXS) do inglês *ultra-small-angle X-ray scattering* indicam que quanto maior a quantidade de argila incorporada à matriz polimérica, maior a desordem dos agregados formados pela associação das lâminas.^{185,186} Esta desordem pode ser um dos fatores, responsáveis pela variação nas propriedades mecânicas dos laminados tipo B.

5.3.3.2 Análise da região de fratura

A Figura 50 mostra uma imagem de SEM da região de fratura de um corpo de prova do laminado A-A120 utilizado no ensaio mecânico. A região marcada em laranja na Figura 50 (a) mostra que o filme com 5 % de argila rompeu em seu interior, permanecendo a interface fortemente conectada ao

36 Schaefer, D. W.; Justice, R. S. *Macromolecules* **2007**, 40, 8501-8517.

185 Schaefer, D.W.; Justice, R. S.; Koerner, H.; *et al.* *Neutron and X-Ray Scattering as Probes of Multiscale Phenomena* In. Materials Research Society, **2004** MRS Fall Meeting, Poland.

186 Vale, J. M.; Justice, R. S.; Schaefer, D. W. *et al.* *Journal of Macromolecular Science and Physics* **2005**, 44, 1-11.

filme com 30 % de argila. Na imagem com maior ampliação mostrada na figura 50 (b) pode-se perceber que as interfaces dos filmes externos permaneceram aderidas ao filme interno após o ensaio.

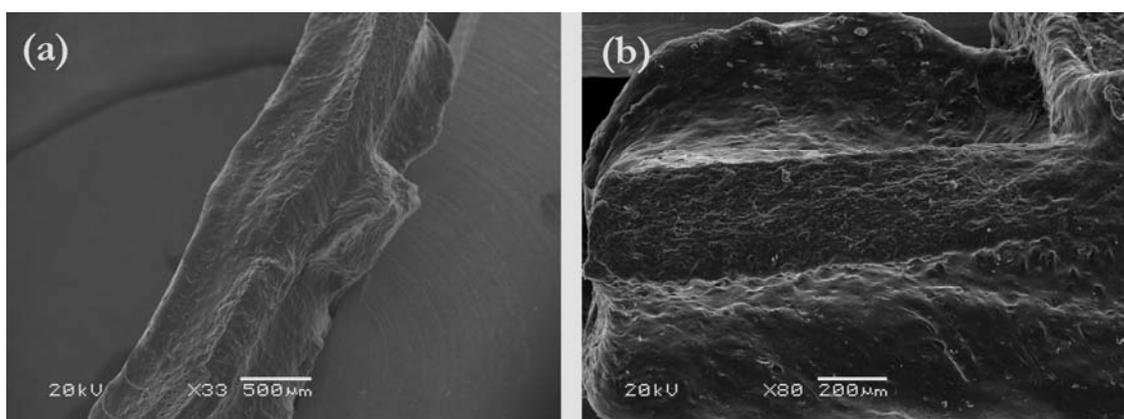


Figura 50. Imagens da região de fratura de um corpo de prova do laminado A-A120 ensaiado mecanicamente. (a) imagem de elétrons secundários (SEI), (b) imagem de elétrons secundários com ampliação de 80 vezes.

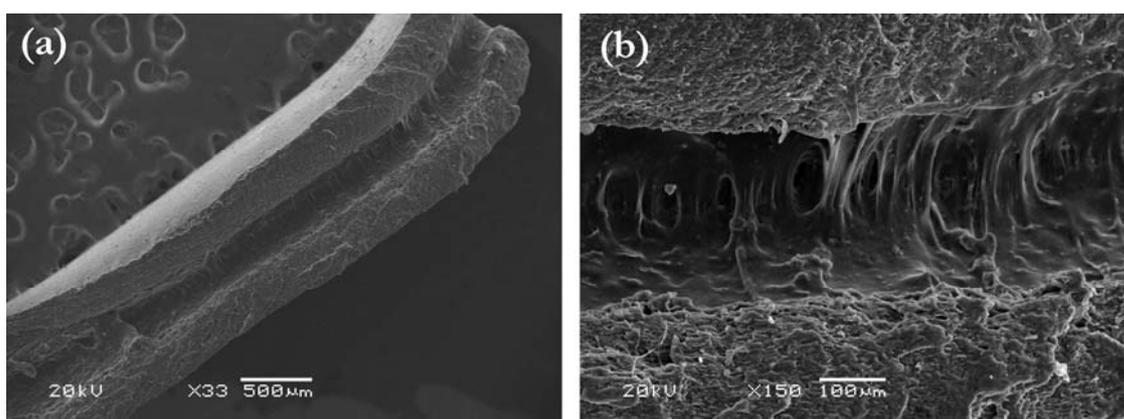


Figura 51. Imagens da região de fratura de um corpo de prova do laminado B-P10 ensaiado mecanicamente. (a) imagem de elétrons secundários (SEI), (b) imagem de elétrons secundários com ampliação de 150 vezes.

No laminado B-A120 (Figura 51) o comportamento se repete, pois aparentemente o esforço mecânico “rasgou” a matriz polimérica do filme interno deixando-a com aspecto semelhante a amostras ensaiadas por *crazing*.

Se os laminados preparados forem considerados juntas adesivas obtidas por auto-adesão, ocorreu uma falha coesiva com a aplicação do estresse mecânico, pois os filmes romperam no interior permanecendo as interfaces conectadas.

Uma característica interessante destes laminados pode ser observada nas figuras 50 e 51. Após os ensaios mecânicos, os filmes com 5 % de argila não estão topograficamente nivelados com filme com 30 % de argila, indicando que estes filmes escoam sob tensão mais pronunciadamente que os com 30 % de argila.

5.3.3.3 Resistência a solvente

A Figura 52 mostra o ganho percentual de massa dos laminados em função do tempo, quando imersos em xileno. A massa das amostras foi monitorada até que houvesse estabilização ou grande fragmentação.

Laminados do tipo A prensados e do tipo B aquecidos resistiram por 32 horas de imersão, sorvendo respectivamente 13 e 10 vezes sua massa. O filme de referência de 5 % ganhou 16,5 vezes sua massa nas 18 horas em que resistiu; já o filme de 30 % ganhou cerca de 6 vezes sua massa nas 26 horas do ensaio. Tamanha discrepância entre os filmes de referência tem suas causas na quantidade de argila incorporada à matriz que atua como uma barreira física dificultando a penetração das moléculas de solvente e também reduzindo a mobilidade das cadeias de polímero tornando-o menos susceptível à permeação.

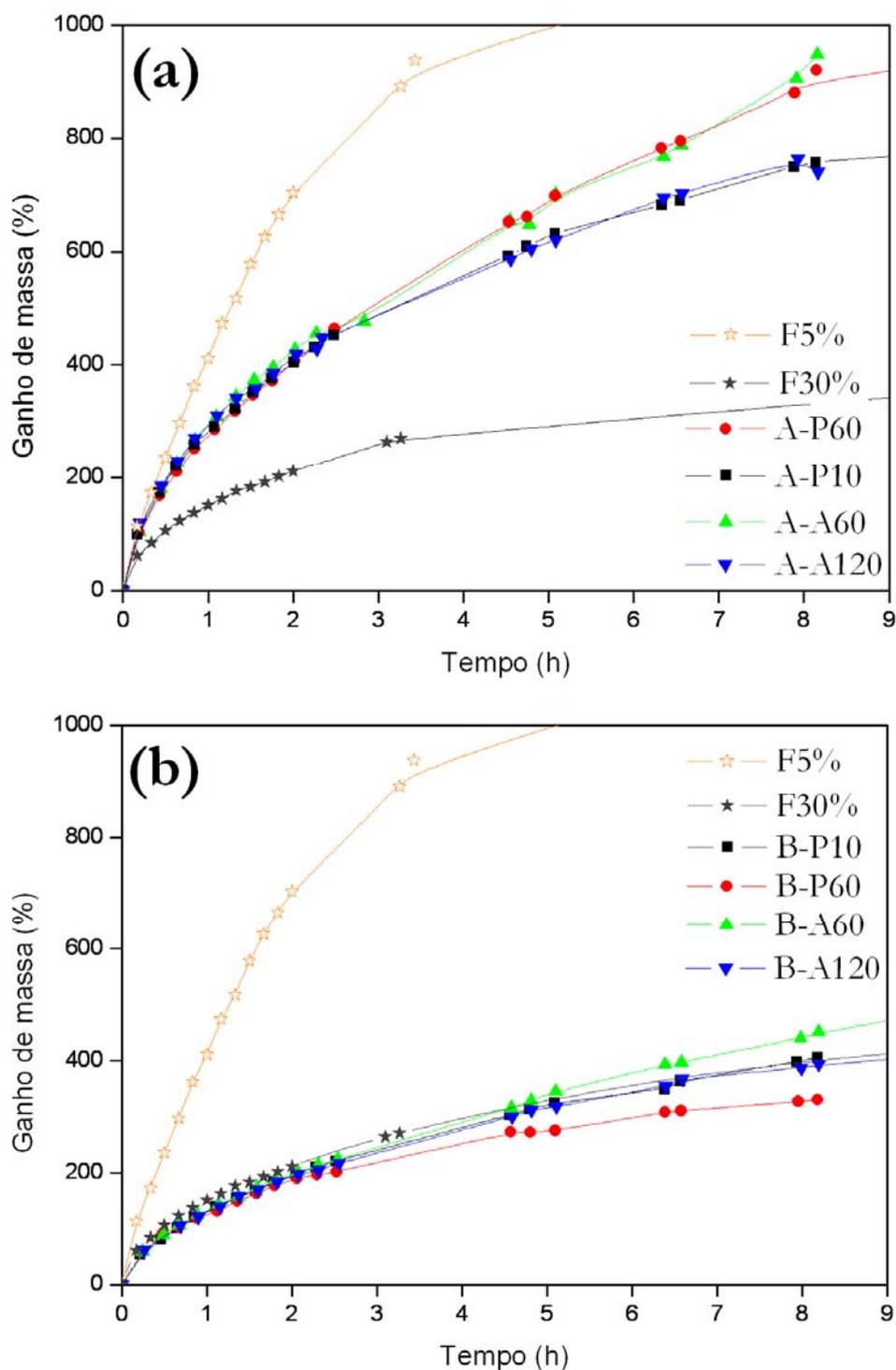


Figura 52. Ganho de massa em função do tempo dos laminados e dos nanocompósitos utilizados como referência quando imersos em xileno. (a) laminados tipo A e (b) laminados tipo B.

Os tempos de imersão necessários para cada amostra atingir o equilíbrio constam na Tabela 27. O Anexo 4 apresenta imagens e outras informações sobre o ensaio de intumescimento.

A barreira física criada pela incorporação de argila à matriz polimérica é um efeito conhecido em nanocompósitos.¹⁴ Contudo, o mecanismo de difusão do solvente na matriz é pouco discutido. No intuito de esclarecer melhor este fenômeno, os laminados foram considerados filmes finos com razão de aspecto maior que 50. Partindo deste pressuposto, buscou-se determinar o valor do expoente difusional (n) nas amostras, para que o mecanismo de difusão do xilno na matriz de borracha natural com argila pudesse ser discutido. Assim, pela equação 1:

$$M_t/M_\infty = k.t^n \quad (1)$$

onde M_t é a massa do polímero mais a do solvente no tempo t , M_∞ é a massa do polímero mais a do solvente no equilíbrio, k é uma constante.

Se a consideração feita inicialmente for válida para os laminados, n igual a 0,5 indicará uma difusão que obedece a lei de Fick, e valores de n entre 0,5 e 1,0 indicarão difusão não-Fickiana. A tabela 27 mostra o valor de n determinado e o tempo de duração de cada ensaio.

Tabela 26. Valores do expoente difusional e do ganho de massa máximo para os laminados e filmes de referência.

Amostra	n	Coefficiente de correlação	Ganho de massa máximo (%)	Tempo de imersão no equilíbrio (h)
F5%	0,601 ± 0,04	0,973	1545	17,85
F30%	0,410 ± 0,02	0,987	471	25,87
A-P10	0,470 ± 0,02	0,986	1026	31,47
A-P60	0,530 ± 0,02	0,991	1289	31,49
A-A60	0,560 ± 0,009	0,998	947	8,15
A-A120	0,488 ± 0,009	0,997	741	8,16
B-P10	0,554 ± 0,005	0,999	405	8,18
B-P60	0,481 ± 0,009	0,997	330	8,18
B-A60	0,593 ± 0,005	0,999	1092	31,74
B-A120	0,520 ± 0,01	0,997	690	31,60

Os desvios observados em relação ao valor esperado para n (0,5) em algumas amostras podem estar relacionados com a elevada razão de aspecto dos corpos ensaiados (~19). Um tratamento matemático mais apurado para considerar esta diferença nos corpos de prova esbarra em complicações algébricas na resolução de equações diferenciais parciais, na forma da Segunda Lei de Fick. Embora muitas delas já tenham sido desenvolvidas,^{187,188,189} tamanho rigor fica além dos objetivos do presente trabalho.

187 Ritger, P. L., Peppas, N. A. *Journal of Controlled Release* 117, 5, 37-42.

188 Ritger, P. L., Peppas, N. A. *Journal of Controlled Release* 117, 5, 23-36.

189 Crank, J. *The mathematics of diffusion*; 1st Ed. Clarendon, Oxford, 1957.

Os coeficientes angulares das retas obtidos nos gráficos de ganho de massa em função da raiz quadrada do tempo (Figura 53), representam a taxa de ganho de massa em relação ao tempo, ou seja, a permeabilidade do solvente na matriz. A Tabela 28 mostra os valores da permeabilidade do solvente obtidos pelo método dos mínimos quadrados aplicado ao ganho de massa em função da raiz quadrada do tempo.

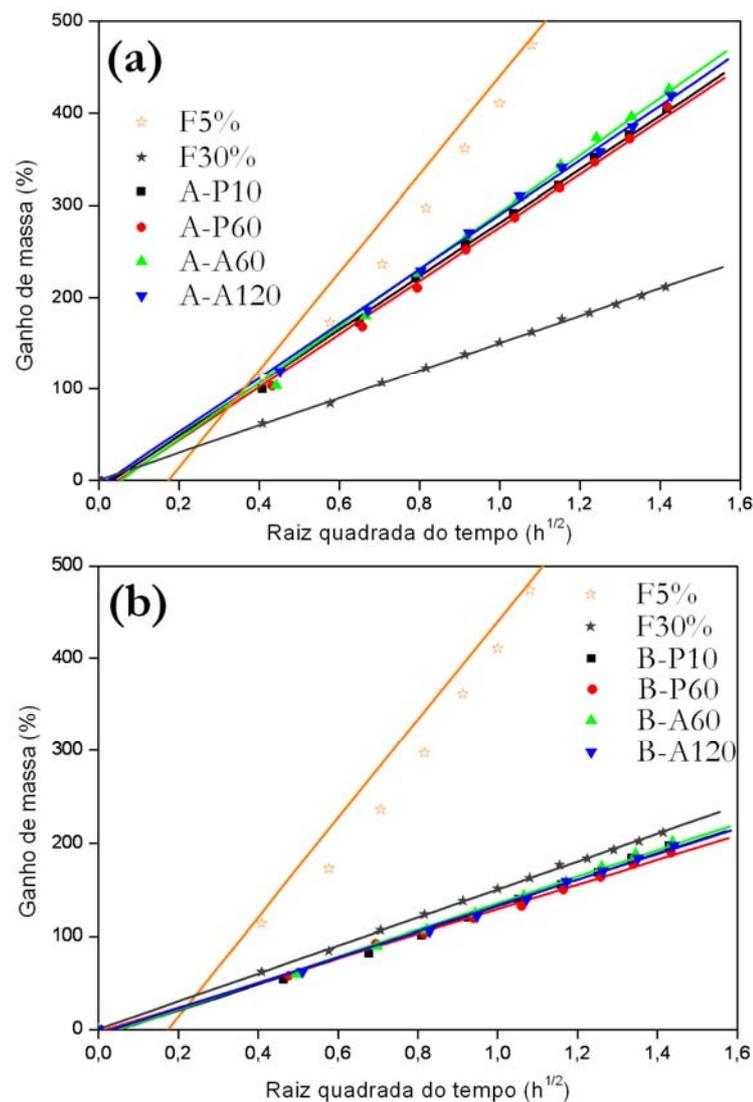


Figura 53. Ganho de massa dos laminados e dos nanocompósitos de 5% e 30% em função da raiz quadrada do tempo. (a) laminados tipo A e (b) laminados tipo B.

Tabela 27. Permeabilidade de xileno nos laminados e filmes de referência.

Amostra	Permeabilidade ($h^{-1/2}$)	Incerteza (%)	Coefficiente de correlação
F5%	532 ± 31	6	0,98204
F30%	150 ± 1	1	0,99976
A-P10	290 ± 4	1	0,99917
A-P60	290 ± 6	2	0,99835
A-A60	310 ± 7	2	0,99785
A-A120	296 ± 4	1	0,99912
B-P10	140 ± 3	2	0,99769
B-P60	131 ± 2	2	0,99873
B-A60	142 ± 3	2	0,99814
B-A120	138 ± 3	2	0,99850

Apesar da semelhança entre as retas mostradas na Figura 53, a comparação estatística das mesmas revelou diferenças. Os laminados dos tipos A e B aquecidos a 60 °C apresentaram maior permeação pelo solvente que os aquecidos a 120 °C, que por sua vez apresentaram-se superiores aos dos dois laminados prensados. De maneira geral, os laminados tipo A apresentaram permeação de solvente intermediária à observada para os filmes de referência de 5 % e 30 %. A permeação de solvente nos laminados tipo B foi inferior aos filmes com 5 % e 30 % de argila utilizados como referência. Os argumentos utilizados para descrever as variações observadas no comportamento mecânico dos laminados podem ser estendidos ao ensaio de intumescimento, pois a desordem dos agregados de argila também vai influenciar fortemente a permeação do solvente na matriz de borracha.

5.3.3.4 Sentido preferencial de sorção

A entrada de solvente preferencialmente através das bordas ou das faces, pode confirmar a orientação das lâminas de argila na matriz polimérica, segundo o plano de secagem dos filmes. A avaliação desta orientação foi feita através de um ensaio de intumescimento, onde as bordas das amostras foram seladas com polietilenoglicol (massa molar 80000 - Synth). O preparo da amostra, conforme a Figura 54, assume que o solvente penetra na amostra somente pelas faces.

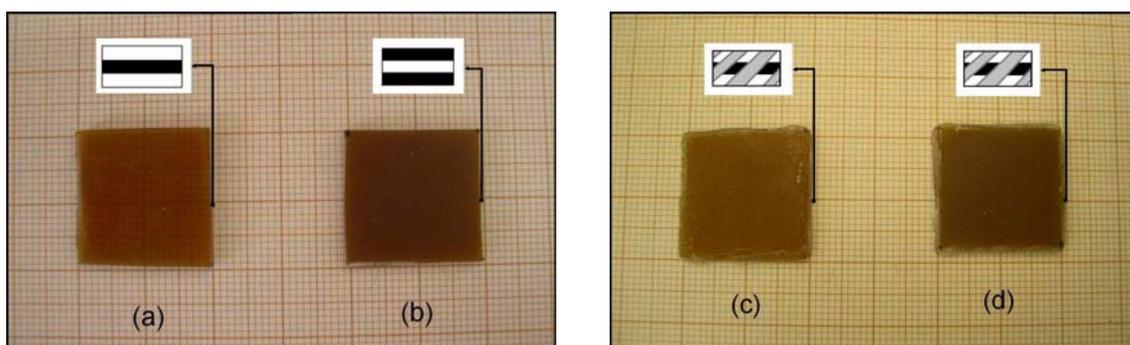


Figura 54. Macrografias das faces dos laminados sobre papel milimetrado. As imagens (a) e (b) mostram laminados com as bordas livres e as imagens (c) e (d) os mesmos laminados com as bordas após serem seladas com polietilenoglicol.

A Figura 55 mostra o efeito das bordas seladas no ganho de massa dos laminados tipo A e B, que foram prensados por 10 minutos. Os pontos em azul mostram a diferença percentual do ganho de massa dos laminados selados, frente aos não selados. Durante os 30 minutos iniciais do ensaio, esta diferença foi de aproximadamente 37 % para o laminado do tipo A e de 43 % para o do tipo B.

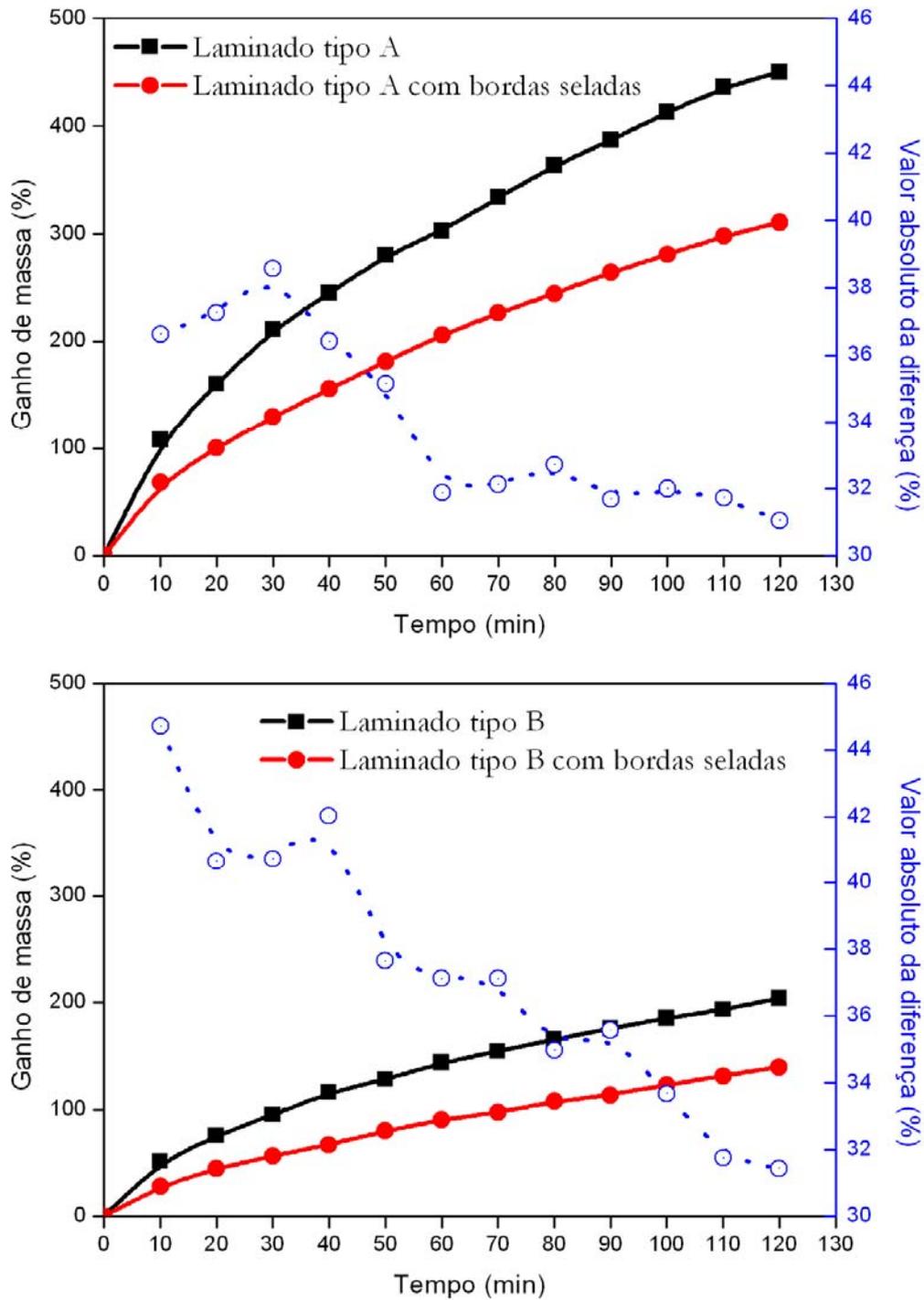


Figura 55. Gráfico comparativo de ganho de massa em função do tempo para os laminados tipo A e tipo B sem as bordas seladas e com as bordas seladas com PEG, juntamente com o valor absoluto do desvio calculado no ensaio.

Apesar da massa de solvente que permeia pelas faces e bordas ter sido calculada, o parâmetro que melhor descreve este fenômeno é o fluxo. Este fluxo de solvente (J) é definido pela massa de solvente (m) que atravessa a superfície de área (A) num intervalo de tempo (t). Uma vez que os laminados ensaiados têm forma quadrada com 2,0x2,0 cm e 2 mm de espessura, a permeação do solvente pelas faces se dá através de uma área de 8,0 cm², e a permeação pelas bordas se dá através de apenas 1,2 cm².

$$J = \frac{m}{A \cdot t} \Rightarrow J_{bordas} = \frac{m_{bordas}}{1,2 \cdot t} \quad e \quad J_{faces} = \frac{m_{faces}}{8,0 \cdot t} \quad (2)$$

O fluxo através das bordas e das faces foi calculado usando-se a equação 2 deste capítulo e o resultado é mostrado através de um gráfico na Figura 56.

Nos laminados tipo A, a permeação pelas bordas foi, em média, três vezes mais pronunciada que pelas faces. Nos laminados tipo B também é notória essa diferença, visto que a permeação pelas bordas foi, em média, duas vezes mais acentuada que pelas faces. Este fato confirma a orientação das lâminas de argila segundo o plano de secagem dos filmes. A Figura 57 mostra um desenho ilustrativo que permite compreender de maneira simplificada como a disposição das lâminas de argila constitui uma barreira física para a permeação do solvente.

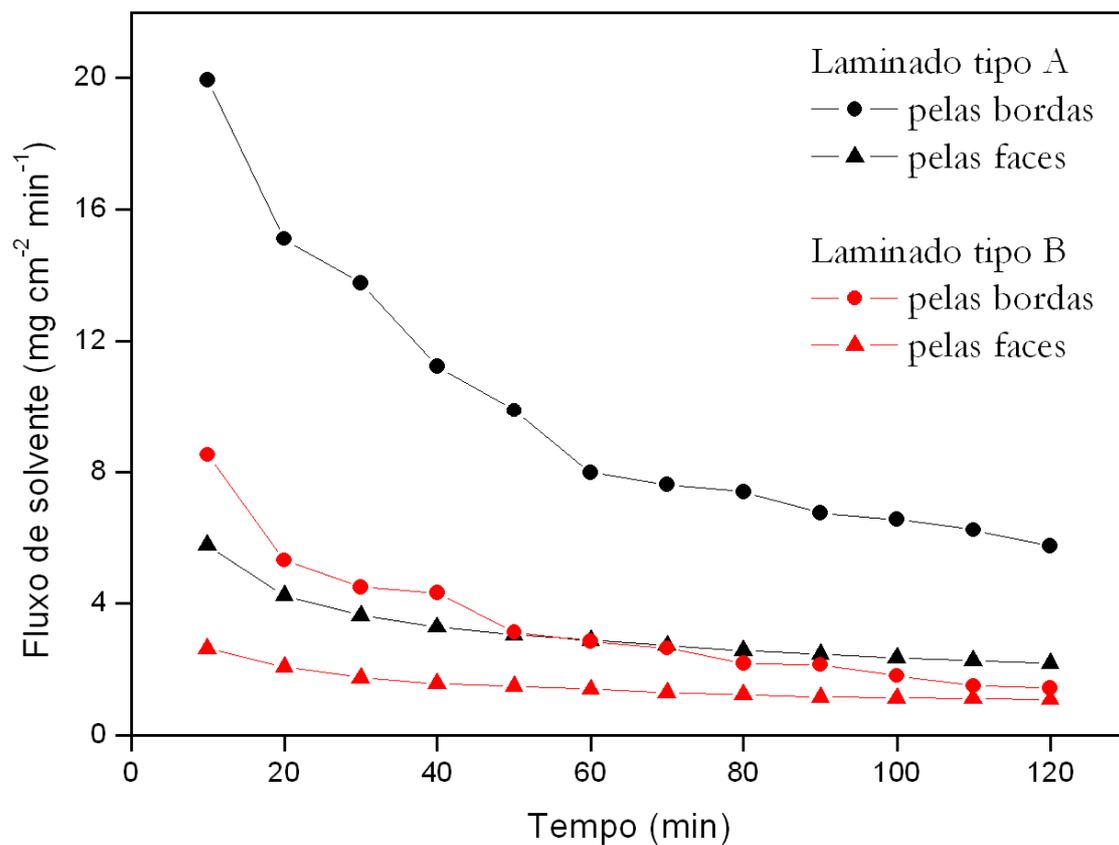


Figura 56. Gráfico do fluxo de solvente através das bordas e das faces nos laminados tipo A e B em função do tempo.

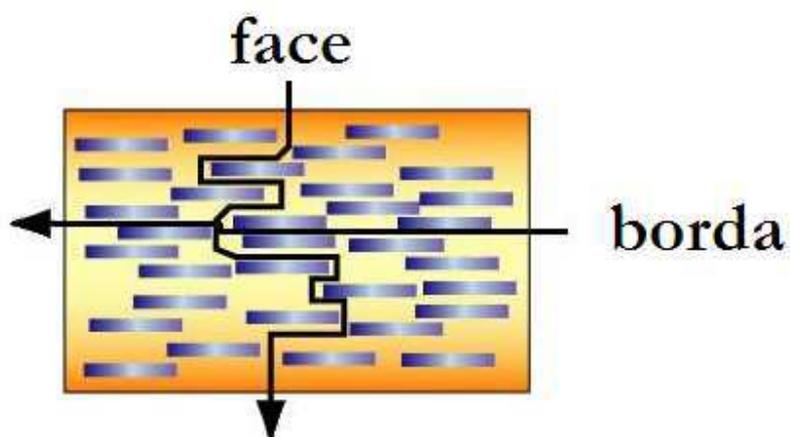


Figura 57. Esquema ilustrativo mostrando o sentido preferencial de sorção do laminado.

5.4 Discussão

Os difratogramas de raio X e os espectros de infravermelho obtidos expondo-se o topo e o fundo dos filmes utilizados para a confecção dos laminados indicaram que a argila encontra-se estruturada de forma distinta nos filmes. As razões deste comportamento ainda não estão esclarecidas, uma vez que dispersões de argila e de látex de borracha natural isoladas, e nas concentrações utilizadas, não apresentam este comportamento no mesmo período de tempo que os filmes levaram para secar. No entanto, uma vez misturado o polímero e a argila em meio aquoso, outros fenômenos físico-químicos, como por exemplo, o aumento da força iônica do meio, o processo de formação do filme de látex, e a diferença de ambiente entre as faces que secaram em contato com o ar e com o molde de polietileno podem influir para a estruturação da argila de formas diferentes nas faces dos filmes.

A estruturação da argila nos filmes refletiu-se principalmente na forma das interfaces. As formadas pela justaposição das faces secas em contato com o molde são mais definidas, mostrando uma transição entre os filmes que pode ser facilmente observada. Já as interfaces formadas pela união de filmes através das faces secas em contato com o ar e com o molde são menos definidas e mais suaves. Apesar destas diferenças, ambas mostraram-se eficientes para resistir ao estresse mecânico e de intumescimento.

Nas curvas de tensão-deformação, o motivo pelo qual o alongamento na ruptura dos laminados apresenta comportamento mais próximo ao do filme F30% que do F5%, reside na intensa adesão interfacial entre os filmes. Esta afinidade é tão forte que o filme com 5 %, mais elástico, não consegue se alongar tanto, pois fica firmemente preso ao filme com 30 %, que é menos elástico. O resultado é a fratura do laminado quando o filme mais rígido rompe. Esta

compatibilidade deve-se à interdifusão das cadeias poliméricas de um filme para outro. Como os filmes não passaram por processo de vulcanização, acima da temperatura de transição vítrea (-70 °C para NR), as cadeias da borracha têm alta mobilidade principalmente na camada superficial dos filmes, difundindo-se através da interface. Este fenômeno tornou possível a união dos filmes nanoestruturados sem utilização de adesivos, ou mesmo tratamentos superficiais como descarga corona, flambagem ou oxidação.

O teor de argila nos filmes foi o fator que mais influenciou o comportamento dos laminados, quando estes foram imersos em xileno. Quanto maior a quantidade de argila nos filmes, mais efetiva foi a barreira física que impediu a movimentação das cadeias poliméricas e a penetração do solvente. Este efeito de barreira foi confirmado nos ensaios de intumescimento feito com as bordas seladas. Além disso, foi possível verificar que o alinhamento das lâminas fez com que o fluxo de xileno pelas bordas fosse muito superior ao fluxo pelas faces dos filmes.

Algumas das propriedades mecânicas e de resistência a solvente não apresentaram correlação direta entre prensagem e aquecimento, sendo que ora os prensados apresentaram desempenho superior, ora foram os aquecidos. Estas divergências podem estar relacionadas, entre outros fatores, com as propriedades dos agregados de argila e também com a complexidade do látex de borracha natural que, apesar de já ter sido bastante estudado,¹⁹⁰ é um produto natural composto por diversas substâncias químicas.

190 Rippel, M. M.; *Caracterização Microestrutural de Filmes e Partículas de Látex de Borracha Natural*, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, **2005**.

5.5 Conclusão

As superfícies dos filmes unidas para formar os laminados têm características distintas, mas apesar dessas diferenças, a adesão nas interfaces é intensa o suficiente para que o laminado se rompa no interior do filme, deixando as interfaces intactas mesmo após aplicação de estresse mecânico e de intumescimento.

Os parâmetros experimentais de prensagem e aquecimento não influenciaram de maneira significativa as propriedades estudadas. O aquecimento intenso foi a condição que mais afetou a performance dos laminados. Este aquecimento pode ter oxidado a matriz polimérica, principalmente nos filmes com baixa concentração de argila, o que acabou refletindo em menor desempenho mecânico e de resistência ao xileno.

O alinhamento das lâminas de argila segundo o plano de secagem tem um papel muito importante na permeação do solvente, sendo o fluxo através das bordas de duas a três vezes maior do que através das faces.

De maneira geral, as propriedades físicas dos laminados reportadas neste capítulo são semelhantes às determinadas para os filmes utilizados como referência. Contudo, o tempo de produção dos laminados é muito menor que o dos filmes nanocompósitos de mesma espessura dos laminados. A produção de filmes nanocompósitos espessos, por exemplo, com 2,0 mm por *casting* é um processo lento, pois a secagem deve ser feita em uma temperatura moderada para não deteriorar o polímero. Filmes de borracha natural com esta espessura e 30 % de argila (com dimensões de 20 x 10cm²) levam 72 horas para secar a 60 °C. Filmes com esta mesma dimensão, mesmo teor de carga, mas com 0,67 mm de espessura levam 24 horas para secar. Este tempo de secagem é proporcional à quantidade de argila incorporada à matriz e a espessura do filme. Assim, a

produção de um filme com 2,0 mm de espessura através da laminação de 3 filmes com 0,67 mm é 3 vezes mais rápida que a produção de um único filme com 2,0 mm.

Com o processo de laminação, vários filmes nanoestruturados com propriedades diferentes e/ou complementares podem ser unidos para formar um único filme mais espesso, sem que haja perda de propriedades mecânicas. Este processo é mais rápido e mais eficiente que produzir filmes espessos por *casting*, pois muitas vezes filmes espessos apresentam trincas durante a secagem, decorrentes da espessura. Este processo foi enviado a Inova* como pedido de patente e premiado no concurso promovido pela Assintecal/Petrobras de tecnologia em adesivos e processos de colagem para calçados em novembro de 2007.

* A Agência de inovação da Unicamp (Inova) auxilia os pesquisadores no depósito da patente, licenciamento e gestão da propriedade intelectual (PI) gerada no âmbito da Unicamp.

6.1 Considerações Finais

Outros fatores não discutidos neste trabalho também podem afetar as propriedades físicas dos nanocompósitos poliméricos. Por exemplo, o confinamento das cadeias induzido pelas nanopartículas, que imprime uma distribuição não isotrópica e Gaussiana das propriedades em todas as direções. Neste sentido, a distribuição topológica será modificada e não será espacialmente uniforme, mas possuirá uma dependência da distância da superfície da nanopartícula, assim como da forma e curvatura desta nanopartícula. Este fato também pode levar a um gradiente na dinâmica da formação do nanocompósito, resultando em heterogeneidades que estarão espacialmente correlacionadas, pois a distribuição espacial do centro de massa das partículas na matriz dependerá da fração volumétrica, da distribuição de tamanho e da forma da partícula (esférica, tubular ou plana).^{191,192,193,194,195}

Para individualizar os nanocompósitos e direcioná-los para aplicações específicas, as características associadas à matriz polimérica (raio de giração do polímero), à nanopartícula (diâmetro na nanoesfera e nanotubo e espessura da nanoplaca) e morfologia do compósito (distância entre os constituintes) devem ser levados em consideração.

191 Kупpa, V.; Foley, T. M. D.; Manias, E. *European Physics Journal* **2003**, 12, 159-165.

192 Kупpa, V.; Manias, E.; *Journal of Chemistry Physics* **2003**, 118, 3421-3429.

193 Manias, E.; Kупpa, V. *European Physics Journal* **2002**, 8, 193-199.

194 Anastasiadis, S. H.; Karatasos, K.; Vlachos, G. *et al Physical Review Letters* **2000**, 84, 915-918.

195 Manias, E.; Kупpa, V.; Yang, D. K.; *et al. Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2001**, 187, 509-521.

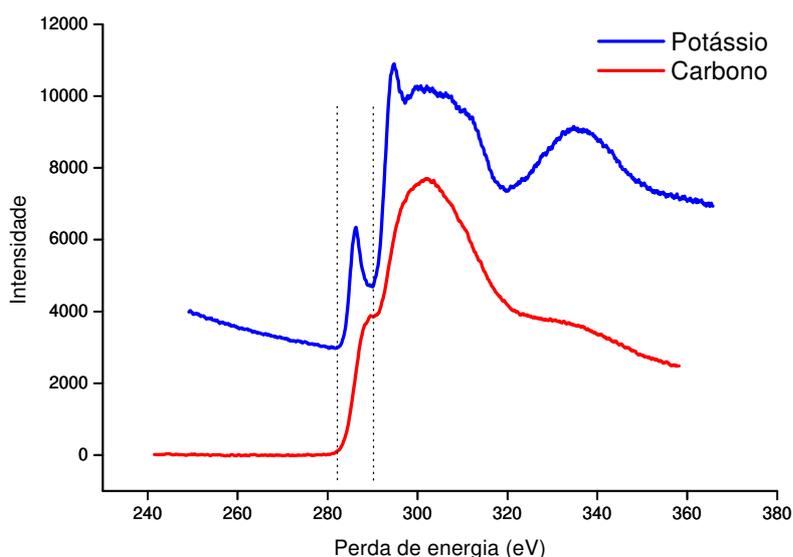
As pesquisas relacionadas com as interações interfaciais em nanocompósitos poliméricos ainda precisam esclarecer, o quanto afastado das propriedades físicas de outros sistemas poliméricos multi-fase (blendas, polímeros semicristalinos, compósitos), e não somente em relação ao polímero puro, a escala de tamanho nanométrica pode levar o material. Para este fim, estabelecer experimentos que verifiquem as contribuições relativas a fatores entálpicos e entrópicos torna-se um desafio a ser ainda superado. Mais que isso, possivelmente o maior de todos os desafios desta área seja a escolha de técnicas experimentais que estabeleçam uma base de dados confiáveis e que sejam capazes de revelar detalhes da distribuição estatística e das características dinâmicas dos polímeros e das nanopartículas nos nanocompósitos.

Os resultados apresentados neste trabalho nos permitem concluir que:

- As interações eletrostáticas mediadas por íons são fundamentais para a formação e influenciam majoritariamente as propriedades físicas e morfológicas de nanocompósitos poliméricos preparados com silicatos lamelares do tipo montmorilonita.
- A metodologia inovadora para a confecção de nanocompósitos com termoplásticos, através da aplicação do modelo de adesão eletrostática, introduziu uma tecnologia competitiva e capaz de ser aplicada em uma variedade de sistemas.
- A versatilidade do processo de laminação para a união de filmes com propriedades muito diferentes, mas altamente compatíveis, foi comprovada e vai ao encontro das inovações tecnológicas que são buscadas, em diferentes setores industriais.

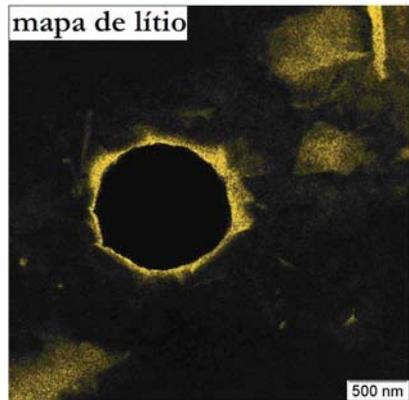
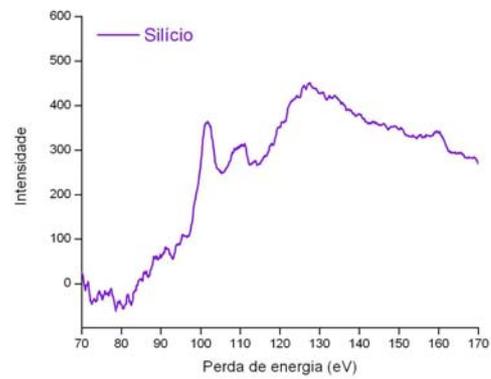
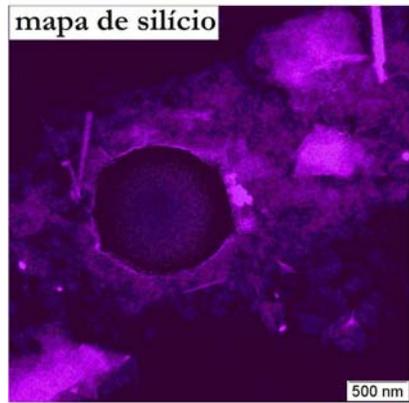
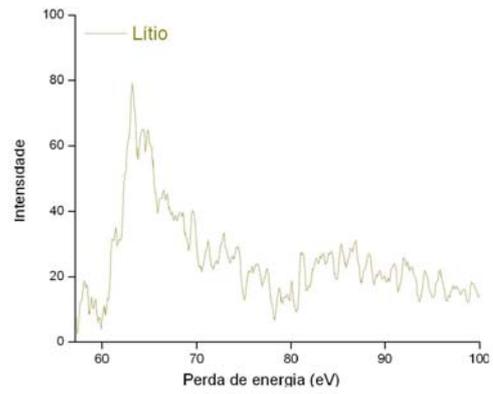
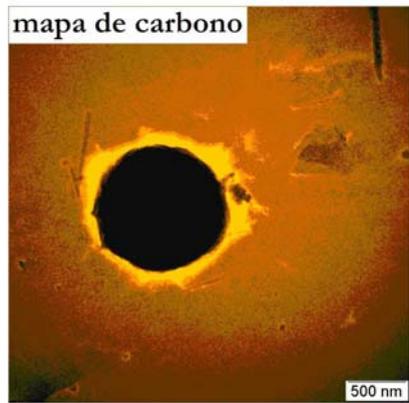
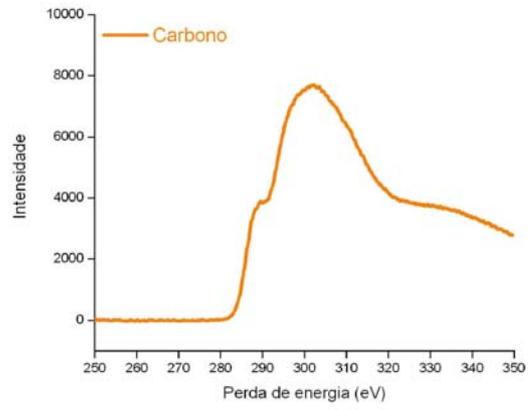
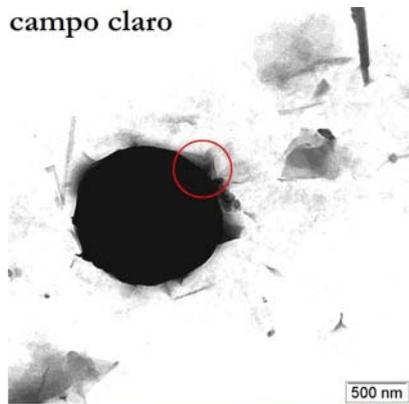
Anexo 1

Não foram obtidos espectros de perda de energia e o mapa elementar de potássio, pois este elemento está na forma minoritária nas amostras e a borda de absorção (threshold) da camada $L_{2,3}$ do carbono (C) e a borda $L_{2,3}$ do potássio (K) estão muito próximas (284eV para o carbono e 301eV para o potássio), impedindo que o potássio seja identificado com precisão na presença de carbono, como mostrado abaixo.



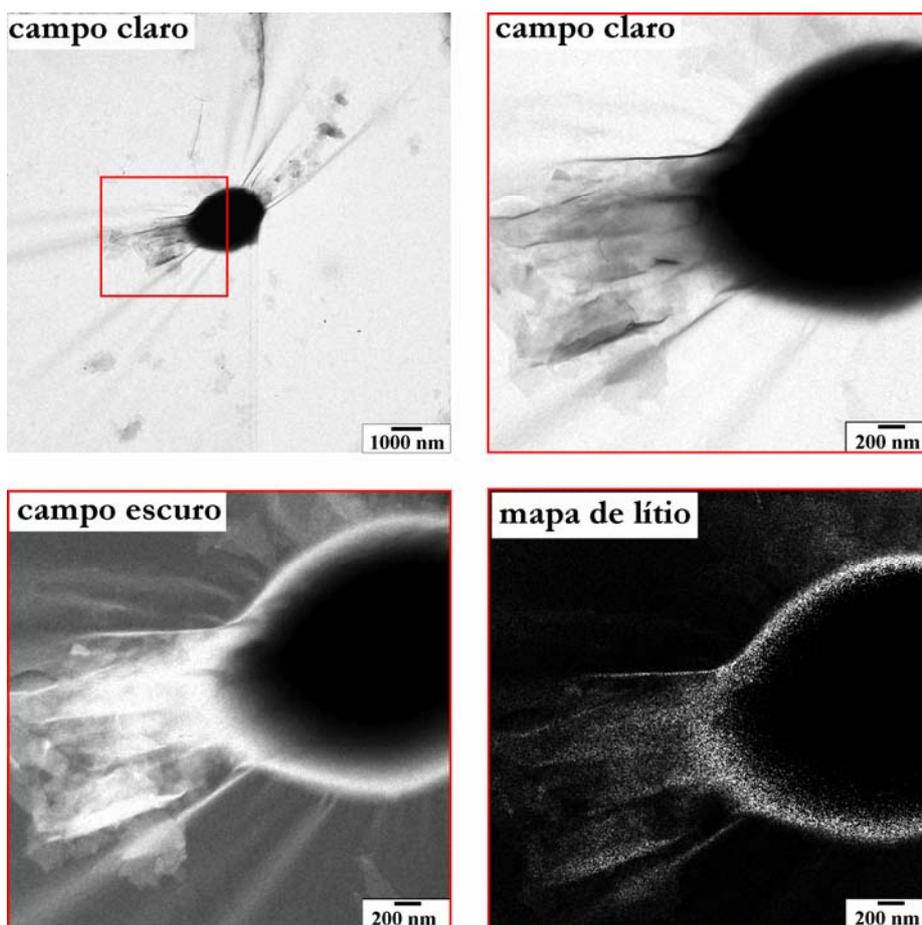
- Espectros de perda de energia obtidos pela técnica EELS para uma amostra de KCl e outra contendo partículas de látex. A curva em azul mostra a região espectral onde aparecem os picos de potássio e a curva em vermelho mostra a região espectral onde aparecem os picos referentes ao carbono.

Este anexo mostra imagens elementares e espectros por perda de energia de elétrons feitos em submonocamadas de látex RE 40 e Li-MMT.



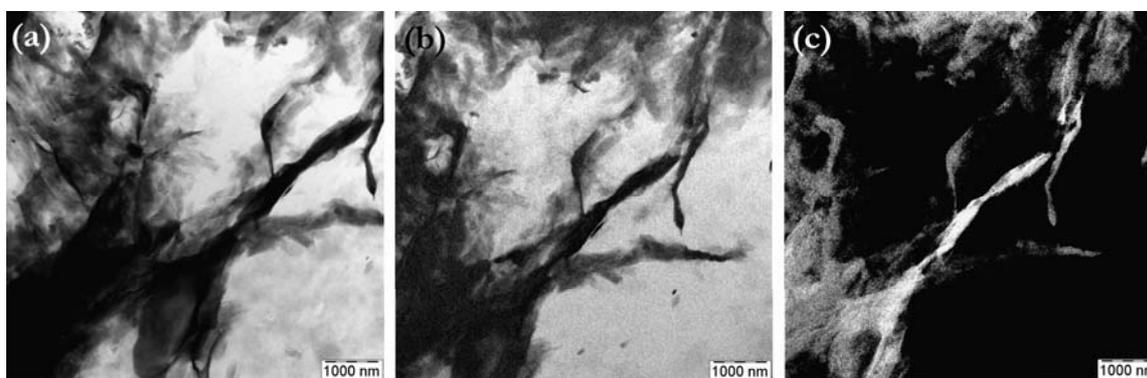
Anexo 2

Este anexo mostra mapas elementares que evidenciam o fenômeno de interação eletrostática através da atração entre entidades de carga oposta. A figura mostra imagens de campo claro e campo escuro, em maior aumento, da região marcada em vermelho, onde é possível perceber a região cristalina da amostra e forte afinidade entre o látex e a argila. Imagens de campo escuro com este grau de detalhamento não são facilmente obtidas, pois a ocorrência de aberração esférica diminui a qualidade da imagem quando estas são obtidas através do deslocamento da abertura do diafragma da lente objetiva.

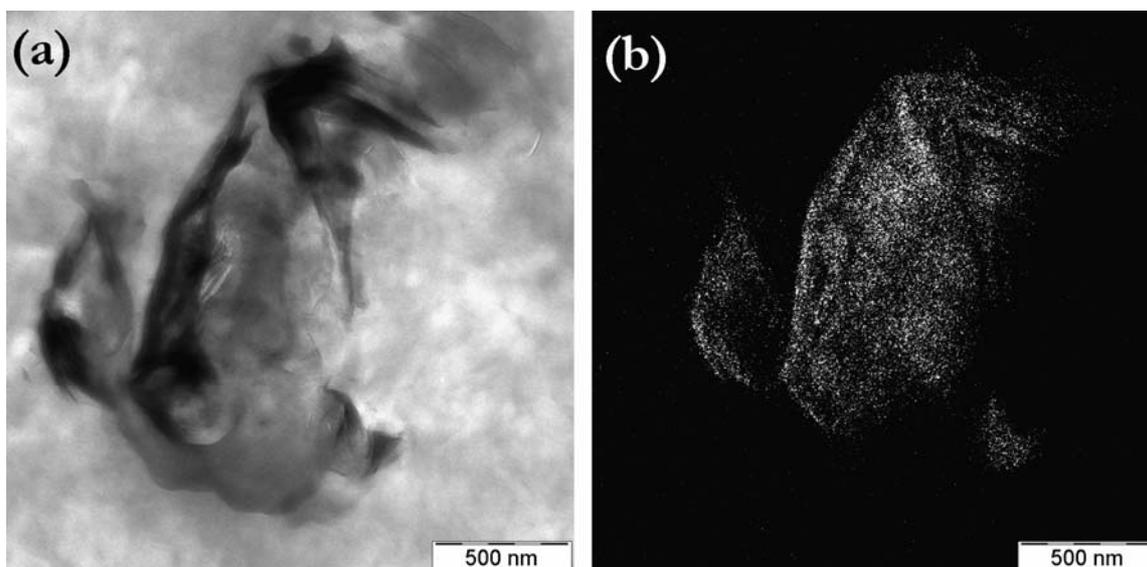


Anexo 3

Este anexo apresenta imagens e mapas elementares obtidos de cortes ultra-finos dos nanocompósitos preparados com polietileno e 8% de argila utilizando-se a metodologia de adsorção.



Imagens de cortes ultra-finos do nanocompósitos de polietileno e 8% de argila (a) campo claro; (b) mapa de carbono e (c) mapa de silício



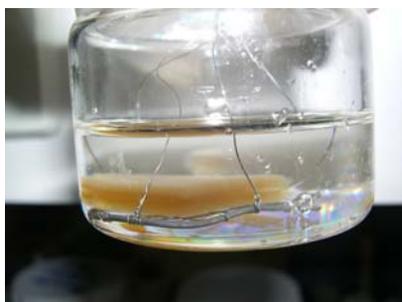
Imagens de cortes ultra-finos do nanocompósitos de polietileno e 8% de argila (a) campo claro e (b) mapa de sódio.

Anexo 4

Ensaio de Intumescimento dos Laminados



Foto mostrando o esquema utilizado para a realização do ensaio de intumescimento dos laminados auto-adesivos



Laminado imerso em xileno e medidas de área das amostras após o ganho de massa.



Aspecto do laminado B-P10 após 8 minutos imerso em xileno



Aspecto do laminado B-P10 após 24 horas imerso em xileno

7.0 Referências Bibliográficas

- 1 Astrom, T. B. *Manufacturing of Polymer Composites* 1st Ed. Chapman & Hall, London, 1997.
- 2 Fornes, T. D.; Yoon, P. J.; Keskkula, H. *et al Polymer* **2001**, 42, 9929-9940.
- 3 Xu, Y. J.; Brittain, W. J.; Vaia, R. A. *et al. Polymer* **2006**, 47, 4564-4570.
- 4 Chou, C-J.; Garcia-Meitin, E. I.; Schilhab, L. *et al. US2004/0111111* Dow Chemical Company, **2006**.
- 5 Sheng, N.; Boyce, M. C.; Parks, D. M. *et al. Polymer* **2004**, 45, 487-506.
- 6 Huang, J-C.; Zhu, Z-K. ; Yin, J. *et al Polymer* **2001**, 42, 873-877.
- 7 Lan, T.; Westphal, E. K.; Psihogios, V. *et al. EP133334-A; EP133334-A1; CA223361-A1; JP20031113-A; US6262162-B1; US2001/025006-A1; US630600-B2; MX20000205-A1; MX234643-B* American Colloid Company **2000**.
- 8 Huskic, M.; Zigon, M. *European Polymer Journal* **2007**, 43, 4891-4897.
- 9 Takekoshi, T.; Bahr, S. R. *US2006/025016-A1; WO2006/000000-A1* Cyclics Corporation **2006**.
- 10 Bhole, Y. S.; Wanjale, S. D.; Kharul, U. K. *et al. Journal of Membrane Science* **2007**, 306, 277-286.
- 11 Brody, A. L. *Food Technology* **2007**, 61, 80-83.
- 12 Xu, B.; Zheng, Q.; Song, Y. H. *et al. Polymer* **2006**, 47, 2904-2910.
- 13 Kint, D. P. R.; Seeley, G.; Gio-Batta, M. *et al. Journal of Macromolecular Science-Physics* **2005**, B44, 1021-1040.
- 14 Ding, Y. Y.; Gui, Z.; Zhu, E. *et al. Journal of Materials research* **2007**, 22, 3316-3323.
- 15 Maruo, K.; Kanda, T.; Mitadera, J. *et al. US2004/060000-A1* Mitsubishi Gas Chem. Co. Inc. and Amcol Int. Corp. **2007**.
- 16 Morgan, A. B.; Chu, L. L.; Harris, J. D. *Fire and Materials* **2005**, 29, 213-229.
- 17 Majumdar, D.; Dontula, N.; Blanton, T. N. *et al. EP1312502-A; EP1312502-A2; JP2003102335-A* Eastman Kodak Company **2003**.
- 18 Hackman, I.; Hollaway, L. *Composites art A-Applied Science and Manufacturing* **2006**, 37, 1161-1170.
- 19 Goettler, L. A.; Lee, K. Y.; Thakkar, H. *Polymer Reviews* **2007**, 47, 291-317.

- 20 Adaptado de Fornes, T. D. *Polyamide – Layered Silicate Nanocomposites by Melt Processing*, PhD Thesis, University of Texas at Austin, **2003**.
- 21 Seok, K.; Soo-Jin, P. *Solid State Ionics* **2007**, 178, 973–979.
- 22 Giese, R. F.; van Oss, C. J. *Colloid and surface properties of lays and related minerals*. 1st Ed. Marcel Dekker, New York, **2002**.
- 23 Adaptado de Zheng, Q. H.; Yu, A. B.; Lu G. Q.; *et al. Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2005**, 5, 1574-1592
- 24 Okada, A. ; Kawasumi, M. ; Kurauchi, O. *et al. Polymer Preparation* **1997**, 28, 447-452. Okada, A. *et al. US4333333*; *US4133334* Toyota Chuo Kenkyusho Investimensts **1993/1993**.
- 25 Vidotti, S. E.; Chinellato, A. C.; Hu, G. H. *et al. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2007**, 45, 3084-3091.
- 26 Das, A.; Jurk, R.; Stockelhuber, K. W. *et al. Journal of Macromolecular Science Part A-Pure and Applied Chemistry* **2007**, 45, 144-150.
- 27 Qian, G.; Jarus, D. *WO2007113333-A1* Polyone Corporation and Amcol International Corporation **2007**.
- 28 Huskic, M.; Zigon, M. *European Polymer Journal* **2007**, 43, 4891-4897.
- 29 Parker, D. K.; Yang, X. *EP1115115-A1*; *JP200616634-A*; *BR20065252-A*; *IN2006245-I1*; *CN1065115-A*, Goodyear Tire & Rubber Company **2007**.
- 30 Leroux, F. *Journal of Nanoscience and nanotechnology* **2006**, 6, 303-315.
- 31 Kornmann, X.; Linderberg, H.; Bergund, L. A. *Polymer* **2001**, 42, 4493-4499.
- 32 Hussain, F.; Okamoto, M.; Gorga, R. E. *Journal of Composite Materials* **2006**, 40, 1511-1575.
- 33 Ma, H.; Xu, Z. B. ; Tong, L. F. *et al. Polymer Degradation and Stability* **2006**, 91, 2951-2959.
- 34 Maity, A.; Biswas, M. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2006**, 12, 311-351.
- 35 Adaptado de Zheng, Q. H.; Yu, A. B.; Lu G. Q.; *et al. Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2005**, 5, 1574-1592.
- 36 Schaefer, D. W.; Justice, R. S. *Macromolecules* **2007**, 40, 8501-8517.
- 37 Rao, Y. Q.; Pochan, J. M. *Macromolecules* **2007**, 40, 290-296.
- 38 Sadhu, S.; Bhowmick, A. K. *Rubber Chemistry and Technology* **2003**, 76, 860-875.
- 39 Sadhu, S.; Bhowmick, A. K. *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 92, 698-709.

- 40 Magaraphan, R.; Thajaroen, W.; Lim-Ochakun, R. *Rubber Chemistry and Technology* **2003**, 76, 406-418.
- 41 Lopez-Machado, M. A.; Herrero, B.; Arroyo, M. *Polymer International* **2004**, 53, 1766-1772.
- 42 Wang, Y.; Zhang, L.; Tang, C. *et al. Journal of Applied Polymer Science* **2000**, 78, 1879-1883.
- 43 Valadares, L. F.; Murakami, M. M.; Rippel, M.; Galembeck, F. *PI 3 11 3-3* **2003**.
- 44 Valadares, L.F.; Leite, C. A. P.; Galembeck, F. *Polymer* **2006**, 47, 672-678.
- 45 Varghese, S.; Karger-Kocsis, J. *Polymer* **2003**, 44, 4921-4927.
- 46 Wang, Y.; Zhang, H.; Wu, Y. *et al. Journal of Applied Polymer Science* **2005**, 96, 318-323.
- 47 Zhang, L.; Wang, Y. *CN 123 353 Beijing Chemical Engineering* **1 1 1 1**.
- 48 Wu, Y. P.; Jia, Q. X.; Yu, D. S. *et al. Journal of Applied Polymer Science* **2003**, 89, 3855-3858.
- 49 Liang, Y.; Wang, Y.; Wu, Y. *et al. Polymer Testing* **2005**, 24, 12-17.
- 50 Zhang, H. F.; Wang, Y. Q.; Wu, Y. P.; *et al. Journal of Applied Polymer Science* **2005**, 97, 844-849.
- 51 Wang, Y.Q.; Zhang, H.F.; Wu, Y.P.; *et al. European Polymer Journal* **2005**, 41, 2776-2783.
- 52 Ma, Y.; Wu, Y.P.; Wang, Y.Q. *et al. Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 99, 914-919.
- 53 Liang, Y.; Lan, T.; Omachinski, S. *et al. US 6 112 612* Amcol International Corporation **2005**.
- 54 Datta, H.; Singha, N. K.; Bhowmick, A. K. *Macromolecules* **200 1**, 41, 50-57.
- 55 Herrera, N. N.; Persoz, S.; Putaux, J. L. *et al. Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2006**, 6, 421-431.
- 56 Clarey, M.; Tsipursky, S. J.; Beall, G. W. *et al. US 6 5 5 5 -A* Amcol International Corporation **2000**.
- 57 Lopez-Machado, M. A.; Arroyo, M.; Herrero, B. *et al. Journal of Applied Polymer Science* **2003**, 89, 1-15.
- 58 Teh, P. L.; Mohd Isak, Z.A.; Hashim, A. S.; *et al. Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 94, 2438-2445.

- 60 Pecora, R.; Berne, B. *Dynamic Light Scattering: with Applications to Chemistry, Biology, and Physics*. 1st Ed. John Wiley & Sons, New York, 1976.
- 61 Hunter, R. J. *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*. 1st Ed. Academic Press, London, 1981.
- 62 Goldstein, J.; Newbury, D. E.; Joy, D. C. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis* 3th Ed. Springer Science, New York, 2003.
- 63 Lawes, G. *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. 1st Ed. John Wiley & Sons, London, 1987.
- 64 Thornton, P. R. *Scanning electron microscopy* 1st Ed. Chapman & Hall, London, 1968.
- 65 Adaptado de <http://accept.asu.edu/PiN/rdg/elmicr/elmicr.shtml> Acesso em janeiro de 2008.
- 66 Maliska A. M. *Microscopia Eletrônica de Varredura, apostila de curso*. Disponível em http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf. Acesso em agosto de 2006.
- 67 Goldstein, J. I.; Yakowitz, H.; Newbury, D. E.; et al *Practical scanning electron microscopy*. 2nd Ed. Plenum Press, New York, 1975.
- 68 Williams, D. B.; Carter, C. B. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science* Vol. 1, 1st Ed. Plenum Press, New York, 1996.
- 69 De Graef, M. *Introduction to Conventional Transmission Electron Microscopy* 2nd Ed. Cambridge University Press, Cambridge, 2003.
- 70 Adaptado de Slayter, E. M. and Slayter, H. S. *Light and Electron Microscopy* Cambridge University Press, USA, 1992.
- 71 Egerton, R. F. *Electron energy loss spectroscopy in the electron microscope* 1st Ed. Plenum Press, New York, 1988.
- 72 Mannheimer, W. A. *Microscopia dos materiais – uma introdução* 1st Ed. Editora E-papers, Rio de Janeiro, 2002.
- 73 Leite, C. A. P. *O microscópio eletrônico de transmissão com filtro de energia*. Material de aula do curso de Microscopia e Morfogênese.
- 74 Buseck, P. R.; Cowley, J. M.; Eyring, L. (Eds). *High-resolution transmission electron microscopy and associated techniques*. 1st Ed. Oxford University Press, New York, 1988.
- 75 Williams, D. B.; Carter, C. B. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science* (Vol. 4) 1st Ed. Plenum Press, New York, 1996.

- 76 Adaptado de Wang, Z. L.; van Heerden, D.; Josell, D. *et al Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* **117**, 102, 1-13.
- 77 Reimer, L.; Zepke, U. J.; St. Schulze-Hillert M.; *et al EELS Spectroscopy: A Reference andbook of Standard Data for Identification and Interpretation of Electron Energy Loss Spectra and for Generation of Electron Spectroscopic Images*. Carl Zeiss, Oberkochen, **112**.
- 78 Stevie, F. A.; Giannuzzi, L. A.; Prenitzer, B. I. *Introduction to Focused Ion Beam: Instrumentation, theory, techniques and practice* 1st Ed. Spriger Science, New York, **2005**.
- 79 Reyntjens, S.; Puers, R. *Journal of Micromechanics and Microengineering* **2001**, 11, 287-300.
- 80 Krueger, R. *Micron* **111**, 30, 221-226.
- 81 Adaptado de Stevie, F. A.; Giannuzzi, L. A.; Prenitzer, B. I. *Introduction to Focused Ion Beam: Instrumentation, theory, techniques and practice* 1st Ed. Spriger Science, New York, **2005**.
- 82 Adaptado de <http://addictedtonature.wordpress.com/2007/06/04/the-scanning-helium-ion-microscope/> Acesso em janeiro de 2008.
- 83 Miller, M. K.; Russell, K. F. *Ultramicroscopy* **2007**, 107, 761-766.
- 84 Hancock, B. C.; Mullarney, M. P. *Pharmaceutical Technology* **2005**, 1, 23-27.
- 85 Farbes, L.; Tardos, G.; Michaels, J. N. *Powder Technology* **2003**, 132, 57-63.
- 86 Baruchel, J. *X-ray Tomography in Material Science* 1st Ed. Hermes Science Publications, Paris, **2000**.
- 87 Disponível em http://cobweb.ecn.purdue.edu/malcolm/pct/CTI_Ch01.pdf. Consulta em Janeiro de 2008.
- 88 Disponível em. <http://www.slaney.org/pct/pct-toc.html>. Consulta em Janeiro de 2008
- 89 **DIN 53504(4-5)**. *Testing of rubber; determination of tensile strength at break, tensile stress at yield, elongation at break and stress values in a tensile test*. German Association for Testing Materials.
- 90 **ASTM D634-05**. *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*. American Society for Testing and Materials.
- 91 Hunt, B. J.; James, M. I. *Polymer Characterization* 1st Ed. Chapman and Hall, London, **117**.

- 92 **ASTM D700M-03**. *Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*. American Society for Testing and Materials.
- 93 Nagai, N.; Imai, T.; Fukasawa, R.; Kato, K.; Yamaushi, K. *Applied Physical Letters* **2004**, *5*, 4010-4012.
- 94 Katti, K. S.; Sikdar, D.; Katti, D. R.; Ghosh, P.; Verma, D. *Polymer* **2006**, *47*, 403-414.
- 95 Tran, N. H.; Wilson, M.A.; Milev, A.S.; *et al.* *Science and Technology of Advanced Materials* **2006**, *7*, 786-791.
- 96 Boss, C. B.; Fredeen, K. J. *Concepts Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, 2nd Ed. Perkin-Elmer Cop. Norwalk, **1999**.
- 97 Keslarek, A. J. *Influência da Variação dos Agentes Emulsionantes na Heterogeneidade de Filmes de Látices*. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp, **2002**.
- 98 Negrete-Herrera, N.; Putaux, J. L.; David, L. *et al.* *Macromolecular Rapid Communications* **2007**, *28*, 1567-1573.
- 99 Ugur, S.; Alemdar, A.; Pekcan, O. *Polymer Composites* **2006**, *27*, 299-308.
- 100 Moore, D. M., Reynolds, R. C. J. *X-Ray diffraction and the identification and the analysis of clay minerals*, Oxford University Press, **1997**.
- 101 Elber, D. D. *Clays and Clay Minerals*, **1990**, *28*, 161-172.
- 102 Kopittke, P. M.; So, H. B.; Menzies, N. W. *European Journal of Soil Science*, **2006**, *57*, 626-633.
- 103 Ranaweera, A. U.; Bandara, H. M. N.; Rajapakse, R. M. G. *Electrochimica Acta*, **2007**, *52*, 7203-7209.
- 104 Kim, S.; Park, S. J. *Solid State Ionics* **2007**, *178*, 973-979.
- 105 Laird, D. A. *Applied Clay Science* **2006**, *34*, 74-87.
- 106 Xu, W. Z.; Johnston, C. T.; Parker, P. *et al.* *Clays and Clay Minerals*, **2000**, *48*, 120-131.
- 107 Berendi, I.; Cases, J. M.; Francois, M. *et al.* *Clays and Clay Minerals*, **1995**, *43*, 324-336.
- 108 Somasundaran, P. (Ed.) *Encyclopedia of Surface and Colloid Science* 2nd Ed, Taylor & Francis, v. 3, Columbia University, New York, USA, **2006**.

- 109 Bragg, W. H.; Bragg, W. L. *The World of the Atom*, 1st Ed. Published by Basic Books, New York, 1966.
- 110 Sato, T.; Watanabe, T.; Osuka, R. *Clays and Clay Minerals* 1992, 40, 103-113.
- 111 Pezerat, H.; Mering, J. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* 1967, 265, 529-542.
- 112 Bray, H. J.; Redfern, S. A. T. Clark, S.M. *Mineralogical Magazine* 1999, 62, 647-652.
- 113 Cases, J. M.; Berend, I.; François, M. *et al. Clays and Clay Minerals* 1997, 45, 8-22.
- 114 Quirk, J. P.; Marcelja, S. *Langmuir* 1997, 13, 6241-6248.
- 115 Ferrage, E.; Lanson, B.; Sakharov, B.A. *et al. American Mineralogist* 2005, 90, 1358-1374.
- 116 Boek, E. S.; Coveney, P.V.; Skipper, N.T. *Journal of American Chemistry Society* 1995, 117, 12608-12617.
- 117 Denis, J. H.; Keall, M.J.; Hall, P.L. *et al. Clay Minerals* 1991, 26, 255-268.
- 118 Zysset, M.; Schindler, P. W. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 1996, 60, 921-931.
- 119 Sinigani, A. A. S.; Emtiazi, G.; Shariatmadari, H. *Journal of Colloid and Interface Science* 2005, 290, 39-44.
- 120 Cases, J. M.; Berend, I.; Besson, G. *et al. Langmuir* 1992, 8, 2730-2739.
- 121 Pusiano, A.; Liu, W.; Gessa, C. *Clays and Clay Minerals* 1993, 41, 335-340.
- 122 Bongiovanni, R.; Mazza, D.; Ronchetti, S.; Turcato, E. A. *Journal of Colloid and Interface Science* 2006, 296, 515-519.
- 123 Janek, M.; Lagaly, G. *Colloid and Polymer Science* 2003, 281, 293-301.
- 124 Lagaly, G.; Dekany, I. *Advances in Colloid and Interface Science* 2005, 114, 189-204.
- 125 Valadares, L. F.; Braganca F. C.; Silva, C. A., *et al. Journal of Colloids and Interface Science* 2007, 309, 140-148.
- 126 Xia, X. H.; Yih, J.; D'Souza, N. A. *et al. Polymer* 2003, 44, 3389-3393.
- 127 Yano, K.; Usuki, A.; Okada, A. *et al. Journal Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry* 1993, 31, 2493-2498.
- 128 Goettler, L. A.; Lee, K. Y.; Thakkar, H. *Polymer Reviews* 2007, 47, 291-317.

- 129 Golebiewski, J.; Galeski, A. *Composites Science and Technology* **2007**, 67, 3442-3447.
- 130 Morgan, A. B.; Chu, L. L.; Harris, J. D. *Fire and Materials* **2005**, 29, 213-229.
- 131 Blumstein, A. *Journal of Polymer Science – Part A*. **1965**, 3, 2665-2669.
- 132 Jang, B. N.; Wilkie, C. A. *Polymer* **2005**, 46, 9702-9713.
- 133 Braganca, F. D.; Valadares, L. F.; Leite, C. A. D. *et al. Chemistry of Materials* **2007**, 19, 3334-3342.
- 134 Yoshida, O.; Okamoto, M. *Journal of Polymer Engineering* **2006**, 26, 919-939.
- 135 Saito, T.; Okamoto, M.; Hiroi, R. *et al Macromolecular Materials and Engineering* **2006**, 291, 1367-1374.
- 136 Pandey, R. B.; Anderson, K. L.; Farmer, B. L. *Polymer Science Part A* **2005**, 43, 3478-3486.
- 137 Wang, Z.; Pinnavaia, T. J. *Chemistry of Materials* **1994**, 10, 3769-3775.
- 138 Chan, C. M.; Wu, J. S.; Li, J. X. *et al. Polymer* **2002**, 43, 2981-2992.
- 139 Okamoto, M. *Materials Science and Technology* **2006**, 22, 756-779.
- 140 Yizhak, M. *Ion Solvation*, 1st Ed., John Wiley & Sons Inc., New York, **1995**.
- 141 Stretz, H. A.; Paul, D. R. *Polymer* **2006**, 47, 8123-8136.
- 142 Madhuchhanda, M.; Suman, M.; Anil, K. B. *Polymer Degradation and Stability* **2004**, 93, 188-200.
- 143 Sayena, R.; Mehrdad, K. *European Polymer Journal* **2007**, 43, 2856-2865.
- 144 Reinking, M. K.; Rufener, K. P. *US6,004,034* Equistar Chemicals, **2005**.
- 145 Lee, E. C-C.; Mielewski, D. F. *US6,020,301* Ford Global Technologies, **2004**.
- 146 Zhao, J.; Morgan, A. B.; Harris, J. D. *Polymer* **2005**, 46, 8641-8660.
- 147 Loo, L. S.; Gleason, K. K. *Polymer* **2004**, 45, 5933-5939.
- 148 Bertmer, M.; Wang, M.; Kruger, M.; *et al Chemistry of Materials* **2007**, 19, 1089-1097.
- 149 Dasari, A.; Yu, Z-Z.; Mai, Y-W.; *et al. Composites Science and Technology* **2005**, 65, 2314-2328.
- 150 Fornes, T. D.; Yoon, P. J.; Paul, D. R. *Polymer* **2003**, 44, 7545-7556.
- 151 Okada, A.; Usuki, A. *Macromolecular Materials Engineering* **2006**, 291, 1449-1476.

- 152 Hussain, F.; Hojjati, M.; Okamoto, M.; *et al.* *Journal of Composite Materials* **2006**, 40, 1531-1575.
- 153 Chisholm, B. J.; Moore, R. B.; Barber, G. *et al.* *Macromolecules* **2002**, 35, 5508-5516.
- 154 Golebiewski, J.; Galeski, A. *Composites Science and Technology* **2007**, 67, 3442-3447.
- 155 Manias, E; Touny, A; Wu, L, *et al.* *Chemistry of Materials* **2001**, 13, 3516-3523.
- 156 Treece, M. A.; Oberhauser, J. P. *Macromolecules* **2007**, 40, 571-582.
- 157 Somasundaran, P. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Vol. 1, 2nd Ed. Columbia University, New York, USA, **2006**.
- 158 Atkins, P.; De Paula, J. *Físico-Química* 7th Ed. Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, Brasil, **2007**.
- 159 Myers, D. *Surfaces, Interfaces and Colloids – Principles and Application* 2nd Ed. John Wiley & Sons, New York, **1999**.
- 160 Okada, A.; Usuki, A. *Macromolecular Materials and Engineering* **2006**, 291, 1449–1476.
- 161 Kozak, M.; Danch, A.; Osoba, W. *et al.* *Polymers & Polymer Composites* **2004**, 12, 409-416.
- 162 Wetherhold, R. C.; Mouzakis, D. E. *Journal of Engineering Materials and Technology* **1999**, 121, 483-487.
- 163 Boury, F.; Proust, J. E. *Journal of Adhesion Science and Technology* **1992**, 6, 1359-1369.
- 164 Powell, C. E.; Beall, G. W. *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **2006**, 10, 73-80.
- 165 Okada, A.; Usuki, A. *Macromolecular Materials and Engineering* **2006**, 291, 1449–1476.
- 166 Kato, M.; Okamoto, H.; Hasegawa, N. *et al.* *Polymer Engineering and Science* **2003**, 43, 1312-1316.
- 167 Zhang, M.; Sundararaj, U. *Macromolecular Materials and Engineering* **2006**, 291, 697-706.
- 168 Hotta, S.; Paul, D. R. *Polymer* **2004**, 45, 7639-7654.
- 169 Gopakumar, T. G.; Lee, J. A.; Kontopoulou, M. *et al.* *Polymer* **2002**, 43, 5483-5491.

- 170 Tjong, S. C.; Meng, Y. Z. *Journal of Polymer Science B: Polymer Physics* **2003**, 41, 2332-2341.
- 171 Adaptado de Fornes, T. D. *Polyamide – Layered Silicate Nanocomposites by Melt Processing*, PhD Thesis, University of Texas at Austin, **2003**.
- 172 Flory, P. J.; *Principles of Polymer Chemistry* Cornell University Press, Ithaca; **1953**.
- 173 Smitthipong, W.; Nardin, M.; Schultz, J. *et al. International Journal of Adhesion & Adhesives* **2007**, 27, 352-357.
- 174 Ward, I. M.; Sweeney, J. *An introduction to the mechanical properties of solid polymer*, 2nd Ed. John Wiley & Sons, England, **2004**.
- 175 Brydson, J. A. *Rubber Chemistry*, 1st Ed. Chapman & Hall, London, **1971**.
- 176 Stern, H. J. *Rubber: natural and Synthetic*, 1st Ed. McLaren & Sons Ltd, London, **1954**.
- 177 Roberts, A. D. *Natural rubber science and technology*, 1st Ed. Oxford University Press, New York, **1991**.
- 178 Rippel, M. M.; Schumacher, H. C.; Galembeck, F. *Relatório técnico Finep* **2007**.
- 179 Moore, D. M.; Reynolds, R. C. J. *X-Ray diffraction and the identification and the analysis of clay minerals*, 2nd Ed. Oxford University Press, London, **1997**.
- 180 Sengupta, R.; Chakraborty, S.; Bandyopadhyay, S. *et al. Polymer Engineering and Science* **2007**, 47, 1956-1974.
- 181 Gatos, K. G.; Martínez Alcázar, J. G.; Psarras, G. C. *et al Composite Science and Technology* **2007**, 67, 157-167.
- 182 Bostow, W.; Gorman, B. P.; Olea-Mejia, O. *Materials Letters* **2007**, 61, 1333-1336.
- 183 Canevarolo S. V. Jr. (ed.) *Técnicas de Caracterização de Polímeros* 1^a Ed. Artliber, São Paulo, **2004**.
- 184 Skoog, D. A.; West, D. M.; Hooler, F. J. *Tratamento e Avaliação Estatística de Dados* 7th Ed. Harcourt College, **1996**.
- 185 Schaefer, D.W.; Justice, R. S.; Koerner, H.; *et al. Neutron and X-Ray Scattering as Probes of Multiscale Phenomena* In. Materials Research Society, **2004** MRS Fall Meeting. Poland.
- 186 Vale, J. M.; Justice, R. S.; Schaefer, D. W. *et al. Journal of Macromolecular Science and Physics* **2005**, 44, 1-11.

- 187 Ritger, P. L., Peppas, N. A. *Journal of Controlled Release* **1987**, 5, 37-42.
- 188 Ritger, P. L., Peppas, N. A. *Journal of Controlled Release* **1987**, 5, 23-36.
- 189 Crank, J. *The mathematics of diffusion*; 1st Ed. Clarendon, Oxford, **1957**.
- 190 Rippel, M. M.; *Caracterização Microestrutural de Filmes e Partículas de Látex de Borracha Natural*, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, **2005**.
- 191 Kuppa, V.; Foley, T. M. D.; Manias, E. *European Physics Journal* **2003**, 12, 159-165.
- 192 Kuppa, V.; Manias, E.; *Journal of Chemistry Physics* **2003**, 118, 3421-3429.
- 193 Manias, E.; Kuppa, V. *European Physics Journal* **2002**, 8, 193-199.
- 194 Anastasiadis, S. H.; Karatasos, K.; Vlachos, G. *et al Physical Review Letters* **2000**, 84, 915-918.
- 195 Manias, E.; Kuppa, V.; Yang, D. K.; *et al. Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2001**, 187, 509-521.