SÉRGIO HENRIQUE FORINI

**Estudo da Dispersão e Incorporação de Argilas Esmectíticas em
Plastisol**

**São Paulo
2008**

SÉRGIO HENRIQUE FORINI

**Estudo da Dispersão e Incorporação de Argilas Esmectíticas em
Plastisol**

**Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a
obtenção do título de Doutor.**

**São Paulo
2008**

SÉRGIO HENRIQUE FORINI

**Estudo da Dispersão e Incorporação de Argilas Esmectíticas em
Plastisol**

**Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a
obtenção do título de Doutor.**

**Área de Concentração: Engenharia
Metalúrgica e de Materiais**

**Orientador:
Professor Doutor Hélio Wiebeck**

**São Paulo
2008**

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 30/09/2008

Assinatura do Autor

Assinatura do Orientador

FICHA CATALOGRÁFICA

Forini, Sérgio Henrique
Estudo da Dispersão e Incorporação de Argilas
Esmectíticas em Plastisol. 2008
117p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais.

1. Nanocompósitos 2. Plastisol 3. Argila
I. Universidade de São Paulo
II. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. t

Dedico esta Tese:

Aos meus pais, Adelino e Carmen, pelo apoio e compreensão em todos os momentos e a minha irmã Rosane e as minhas sobrinhas Larissa e Laura.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Hélio Wiebeck, por acreditar sempre e pela oportunidade e pelo apoio.

Aos técnicos Walquíria de Fátima Justo Kozievitch e Wilson da Silva Maia pela ajuda e colaboração e a todos os colegas do LMPSol da EPUSP.

Aos funcionários da BRASKEM, especialmente à Cristina e ao Lauro pela colaboração nos ensaios.

À Claudia Ruberg pelo apoio e incentivo

Nos agradecimentos sempre faltam alguém, então agradeço a todos que não estão acima pelo conforto, compreensão e apoio.

Os meus agradecimentos nunca ficariam completos se não estivessem citados os Professores Pérsio de Souza Santos e Antonio Carlos Vieira Coelho. Eles estão aqui, pois apenas a pró-forma sempre seria pouco. O meu maior respeito e admiração aos dois, pois sem as aulas, quando tinha dúvidas, nunca poderia fazer um trabalho com argilas. A paciência e dedicação desses mestres na arte de ensinar merece um agradecimento especial e de todo o coração.

RESUMO

As argilas são utilizadas em grande número nas mais diversas áreas tecnológicas e uma das áreas de maior interesse em pesquisa é a sua utilização em nanocompósitos silicato/polímeros. Esses nanocompósitos são obtidos a partir da dispersão de argila, em dimensão nanométrica, em um polímero com um enorme potencial de uso em diversos mercados, devido aos efeitos sinérgicos que ocorrem em relação as suas propriedades em comparação com os polímeros puros e os compósitos. A incorporação da argila, geralmente é pela transformação da argila esmectítica sódica em organofílica e utilizando os processos de polimerização *in situ*, solvente comum ou através do polímero fundido. Este trabalho utiliza um novo procedimento que utiliza uma argila esmectítica sódica comercial, sem a transformação em organofílica para a incorporação em plastisol. O procedimento é feito através de dispersão mecânica da argila e a sua incorporação à formulação do plastisol, evitando que ocorra uma degradação térmica dos sais utilizados para a transformação das argilas. Também foram realizados estudos com o plastisol puro e com um nanocompósito obtido com argila organofílica comercial visando fazer uma análise comparativa de suas propriedades com argilas preparadas em laboratório. As caracterizações foram feitas por DRX e ensaios mecânicos.

ABSTRACT

Clays are most used in many different technology areas and one of most area research interest is its use in nanocomposite silicate/polymers. Those nanocomposites are got from the clay disperse, in nanometric dimension, in a polymer with a large use power at many markets, due to sinergetic effects that happen linked to its properties compareing to the pure polymers and the composit. The clay's entry, in general is by the smectite clays sodic transformation into organophilic and using the polymerization process in situ, common solvent or through melted polymer. This work uses a new procedure that uses a smectite sodic commercial clay, without the organophilic transformation entry to plastisol. The procedure is done through clay's mechanics disperse and its entry to the plastisol's formulation, averting that happen a termic degradation of the used salt to the clay's transformations. Were also carried out studies with pure pastisol and with a nanocomposite got with organophilic commercial clay wanting to do a comparative analysis of its properties with laboratoties prepared clays. The caracterizetions were done by DRX and mechanics studies.

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo	6
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 PVC	7
2.1.1 PVC – Origem e posição no mercado	7
2.1.1.1 PVC no mercado brasileiro	10
2.1.2 Características do PVC	12
2.1.3 Polimerização do PVC	14
2.1.3.1 Polimerização em Suspensão	15
2.1.3.2 Polimerização em Emulsão.	16
2.1.3.3 Polimerização em Micro-suspensão	17
2.1.3.3.1 Polimerização em Emulsão e em Micro-suspensão	17
2.1.3.4 Polimerização em Massa	18
2.1.3.5 Polimerização em Solução	19
2.1.4 Composto de PVC	20
2.1.5 Aditivos do PVC	21
2.1.6 Plastificantes	23
2.1.7 Teoria da Plastificação	25
2.1.8 Estabilizantes	27
2.1.9 Lubrificantes	30
2.1.10 Cargas	31
2.1.11 Modificadores de Impacto	31
2.1.12 Outros aditivos	32

2.2 Plastisol	32
2.2.1 Plastificação	35
2.2.2 Tipos de Plastisol	38
2.2.3 Comportamento Reológico do Plastisol	41
2.2.4 Comportamento Térmico do Plastisol	45
2.3. Origem e Estrutura das Argilas e Argilominerais	49
2.3.1 Argilas Esmedtíficas	55
2.3.2 Argilas Bentoníticas	56
2.4 Nanotecnologia e Nanocompósitos	59
2.4.1 Nanotecnologia	59
2.4.2 Nanocompósitos	61
2.4.2.1 Nanocompósitos Silicato-Polímero	70
2.4.2.2 Preparação de Nanocompósitos Silicato-Polímero	76
3. MATERIAIS E MÉTODOS	80
3.1 Materiais	81
3.2 Métodos	83
3.2.1 Preparação das argilas	84
3.2.2 Confeção de corpos-de-prova	85
3.2.3 Difração de Raios X	86
3.2.4 Viscosidade "Brookfield"	87
3.2.5 Estabilidade Térmica Estática	88
3.2.6 Dureza Shore	89
3.2.7 Análise de Resistência Mecânica	89
3.3 Equipamentos	90
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	92
4.1 Resultados	93
4.1.1 Propriedades Mecânicas	93
4.1.2 Difração de Raio X	102
5. CONCLUSÕES	105
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Distribuição de produção instalada do PVC no mundo.	10
Figura 2.2: Distribuição do PVC no mercado brasileiro.	11
Figura 2.3: Principais processos de produção do PVC.	11
Figura 2.4 Estrutura básica do polímero PVC	13
Figura 2.5 Atração dipolo-dipolo entre as moléculas do PVC	24
Figura 2.6 Atuação de plastificante pela teoria do gel	27
Figura 2.7 Estrutura poliênica do PVC	28
Figura 2.8 Micrografia de uma partícula de PVC obtida pelo processo de polimerização em suspensão	33
Figura 2.9 Micrografia de uma resina de PVC de polimerização em emulsão	34
Figura 2.10: Micrografia de uma resina de PVC de polimerização em micro-suspensão,	35
Figura 2.11 Processo de plastificação do plastisol	38
Figura 2.12 Diferença dos termos argila e argilomineral	51
Figura 2.13. Estrutura 1:1 da caulinita..	53
Figura 2.14. Estrutura 2:1 das esmectitas	54
Figura 2.15 Estrutura fibrosa da paligorskita.	55
Figura 2.16 Representação de medida nanométrica	60
Figura 2.17 Representação dos alcóxissilanos para a modificação de superfícies de sílica	66
Figura 2.18 Procedimentos de modificação química de superfícies	67
Figura 2.19 Tipos de estruturas dos nanocompósitos poliméricos	74
Figura 2.20 Padrões de DRX de nanocompósitos	74
Figura 2.21 Nanocompósito com solvente comum	77
Figura 2.22 Nanocompósito com intercalação com monômero	78
Figura 2.23 Nanocompósito com intercalação polímero fundido	79
Figura 3.1 - Espalmadeira MATHIS	86
Figura 4.1 Tensão Máxima	94
Figura 4.2 Alongamento à Ruptura	95
Figura 4.3 Módulo de Young	96
Figura 4.4 Carga máxima ao Rasgo	97
Figura 4.5 Resistência ao Rasgo	98

Figura 4.6 Energia total ao Rasgo	98
Figura 4.7 Dureza Shore A	99
Figura 4.8 Peso Específico	100
Figura 4.9 Perda de massa	100
Figura 4.10 Viscosidade Brookfield	101
Figura 4.11 Difratoograma da amostra APS	102
Figura 4.12 Difratoograma da amostra ASR	103
Figura 4.13 Difratoograma da amostra APR	103
Figura 4.14 Difratoograma da amostra Clo	104
Figura 4.15 Difratoograma da amostra Branco	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Dados de consumo <i>per capita</i> de PVC	9
Tabela 2.2 Principais aditivos e seus efeitos nas formulações de PVC	22
Tabela 3.1 Formulações utilizadas	87
Tabela 4.1 Propriedades Mecânicas na Tração	94
Tabela 4.2 Propriedades Mecânicas Resistência ao Rasgo	97
Tabela 4.3 Ensaios de dureza, peso específico e perda de massa	99
Tabela 4.4 Viscosidade Brookfield	101

1. INTRODUÇÃO

Os diversos campos de trabalho da engenharia proporcionaram a melhor utilização dos materiais tradicionais resultando em construções e projetos com uma maximização do aproveitamento de suas propriedades. Com o avanço tecnológico, os materiais tradicionais evoluíram e também foi possível o desenvolvimento de compósitos que consiste na incorporação de dois ou mais materiais (em dispersões de escala micrométrica). Os compósitos mais utilizados são os que incorporam cargas minerais em matriz polimérica com dispersão homogênea cuja finalidade é melhorar as suas propriedades tais como: resistência mecânica, resistência ao impacto, rigidez, resistência à ignição ou ainda redução de custo.

Pela sua grande versatilidade, os materiais compósitos têm diversas aplicações principalmente nas indústrias automobilística e de aviação. Existem algumas diferenças entre as definições do termo "compósito" sendo que a mais usada é de Reinhart & Clements (1987) que definem um compósito como uma combinação macroscópica de dois ou mais materiais distintos, havendo uma interface reconhecível entre eles. Por essa definição, em um compósito, os seus constituintes atuam em conjunto, mas mantêm as suas identidades não ocorrendo dissolução e nem a descaracterização dos seus componentes, fazendo que ocorra uma melhoria nas propriedades dos compósitos, se comparados com os materiais aditivados.

O amplo emprego de compósitos nos diversos segmentos da indústria deve-se às suas propriedades estruturais e para sua utilização os melhores materiais são os que contêm um dos materiais funcionando como matriz e o outro, ou outros, como reforço. Os materiais utilizados como reforços são os que suportam as cargas aplicadas, em virtude disso a quantidade percentual dos materiais de reforço é considerável no compósito (BEAMOUNT, 1989).

A partir dos anos 80, o campo de aplicação de compósitos se torna cada vez maior e surge a necessidade de utilização de materiais com propriedades específicas para determinadas funções, como os materiais de engenharia. Então se intensificaram os estudos para o desenvolvimento de novos compósitos, trabalhando com uma maior interação entre os seus constituintes e os reforços passam a ter uma importância maior. Esta maior interação é conseguida com o desenvolvimento de reforços com dimensões cada vez menores chegando até dimensões nanométricas. Os compósitos convencionais são baseados em dispersões micrométricas e os compósitos que usam reforços com dimensões nanométricas, foram denominados nanocompósitos.

A definição do que é uma carga nanométrica passa pelas três dimensões, podendo possuir: as três dimensões nanométricas como as nanopartículas esféricas obtidas pelo método de sol-gel (PEREIRA, 1999); duas das três dimensões nanométricas, como os nanotubos (ZHENGPIG, 2000); uma das dimensões nanométrica, geralmente a sua espessura, que é o caso das argilas esmectíticas que serão utilizadas neste trabalho.

Os nanocompósitos podem ser obtidos através de componentes de natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou ainda orgânica/orgânica

(ESTEVEES, 2004). Este trabalho será utilizado nanocompósito de natureza inorgânica/orgânica formado por silicato/polímero.

Os nanocompósitos de silicato/polímero estão entre os materiais mais pesquisados pelo seu potencial de uso principalmente nas indústrias de ponta como a automobilística, a de aviação e a de embalagens (MOREIRA, 2004). Devido ao tamanho nanométrico das partículas obtidas na dispersão, encontram-se efeitos sinérgicos quanto às propriedades mecânicas, ópticas, térmicas e físico-químicas, quando comparados com polímero puro ou compósito convencional (KOJIMA, 1993).

Os nanocompósitos formados por argila e polímeros podem proporcionar materiais com aumento das propriedades mecânicas (resistência à tração, tenacidade, resistência à fratura), resistência à deformação por alta temperatura, efeito de nucleação, aumento da resistência à permeação de gases, vapor e solventes, aumento da propriedade de superfícies (printabilidade, lisura), aumento da resistência à chama (GROBMANN, 2004).

A utilização de silicatos em camada, com adição de níveis mínimos (<10%) de argilas organofílicas podem proporcionar o desenvolvimento de alguns desses materiais nanocompósitos (BARBOSA, 2006).

Os nanocompósitos são obtidos pela dispersão das camadas de silicatos como, por exemplo, argila esmectítica, no polímero. No entanto, para ocorrer esta dispersão não é fácil devido ao caráter hidrofílico das argilas. O processo mais comumente usado é a transformação das argilas em organofílicas e, portanto compatíveis com a matriz polimérica.

Normalmente esse tratamento é feito através da troca dos íons (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , etc) presentes na superfície e no espaço interlamelar dos argilominerais por outros íons (SOUZA-SANTOS, 1975). Uma das maneiras de também transformá-las em organofílicas é utilizar sais quaternários de amônio (VALENZUELA-DIAS, 2001) que proporcionam um caráter organofílico à superfície das argilas. Na incorporação das argilas organofílicas ao polímero, o caráter de reforço que as partículas da argila exercem deve-se às restrições da mobilidade das cadeias poliméricas em contato com as partículas da argila.

A preparação dos nanocompósitos formados de argila e polímeros pode ser feita basicamente por três formas (ALEXANDRE, 2000): 1) delaminação e adsorção (LEMOMON, 1995), (CHUN, 1999); 2) polimerização in situ entre as camadas de argilas (ZARBIN, 1999), (RUCKENSTEIN, 1997), (GONÇALVES, 1997), (XAOAN, 2000), (OKAMOTO, 2000), (DABROWSKI, 2000), (SUH, 2000) e 3) intercalação do polímero fundido (HUANG, 2001), (CHO, 2001).

É interessante destacar que, atualmente, existem poucos estudos sobre nanocompósitos utilizando PVC e suas formulações, e os em andamento, em sua maioria estão sendo efetuados fora das instituições de pesquisa. Uma das razões é haver poucos estudos é a dificuldade da incorporação das argilas tratadas com sais quaternários de amônio no PVC, pois durante o seu processo de plastificação ocorre uma degradação térmica dos sais.

O presente trabalho foi desenvolvido para proporcionar um nanocompósito usando argila esmectítica sódica comercial (sem tratamento com sais quaternários de amônio) com plastisol e a escolha dos materiais deveu-se a dificuldade da incorporação de argilas tratadas com sais quaternários de amônio ao PVC.

O nanocompósito, preparado através de um novo procedimento, utiliza uma argila esmectítica sódica comercial, sem a transformação em organofílica para a incorporação em plastisol. Este procedimento é feito através de dispersão mecânica da argila e a sua incorporação à formulação do plastisol, evitando que ocorra uma degradação térmica dos sais utilizados para a transformação das argilas. Também foram realizados estudos com o plastisol puro e com um nanocompósito obtido com argila organofílica comercial visando fazer uma análise comparativa de suas propriedades com argilas preparadas em laboratório. As caracterizações foram feitas por DRX e ensaios mecânicos.

1.1. Objetivo Geral

O principal objetivo deste trabalho é a obtenção de nanocompósito de plastisol utilizando um novo procedimento de dispersão da argila. A argila utilizada foi comercial e a sua preparação foi feita através de dispersão mecânica.

Os ensaios realizados para a investigação da esfoliação das camadas de silicatos foram o DRX e ensaios mecânicos. Estes estudos foram efetuados com o intuito de entender o processo de obtenção de nanocompósitos silicato/polímeros e como afetam as propriedades mecânicas do material.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PVC

A utilização do PVC neste trabalho foi devido à sua grande participação no mercado, principalmente pela sua versatilidade. Dependendo da sua formulação, o PVC tem aplicações diferenciadas para os mais diversos propósitos e com grandes diferenças de aspecto e propriedades, inclusive podendo ser comercializado desde material rígido até o plastisol (tipo particular de PVC plastificado). Na presente pesquisa se utilizou o plastisol, que é um composto de PVC que se apresenta na forma de uma suspensão plástica, onde o PVC em pó se encontra disperso em um ou mais plastificantes.

2.1.1 PVC – Origem e posição no mercado

A história do PVC começa em 1835 quando Justus von Liebig descobriu o monômero cloreto de vinila (MVC), um gás à temperatura ambiente com ponto de ebulição igual a 13,8 °C, que é monômero a partir do qual o PVC é produzido. Entretanto apenas em 1839, Victor Regnault, um dos alunos de Liebig, publica um artigo relatando a observação da ocorrência de um pó branco após a exposição de ampolas seladas preenchidas com o MVC à luz solar. A primeira menção da polimerização do MVC e obtenção do PVC ocorreu em 1872 quando E. Baumann descreveu formação um produto sólido branco resultante da mudança do MVC induzida pela luz solar, que imaginou ser um isômero do monômero. As

propriedades dessa substância, descritas por ele, coincidem com as propriedades apresentadas pelo PVC (NUNES, 2006).

Novos trabalhos com relação ao PVC só aparecem no início do século XX, com pesquisas de novas utilizações para o acetileno, principalmente devido à grande oferta de carbureto de cálcio na Alemanha (ocasionada pela superestimada utilização do acetileno para iluminação).

Em 1912, Fritz Klatte patenteou a obtenção do cloreto de vinila a partir da reação entre acetileno (C_2H_2) e ácido clorídrico (HCl) na presença de catalisador de cloreto de mercúrio. Este processo de produção é a rota do acetileno. Ele descobriu também, em 1915, a polimerização do MVC via radicais livres, por meio de iniciadores tipo peróxidos orgânicos.

A partir de 1926, com a suspensão da manutenção das diversas patentes editadas, muitas empresas passaram a tentar produzir o PVC e neste ano, W. Semon, pesquisador da B. F. Goodrich, descobriu que misturando-se o PVC com tricresil fosfato ou dibutil ftalato era possível processá-lo e torná-lo altamente flexível, com aspecto borrachoso.

Com a Segunda Guerra Mundial, ocorreu um aumento significativo da utilização do PVC principalmente para fins militares, como por exemplo, em roupas impermeáveis, em materiais que deveriam ser a prova d'água, para isolamento térmica, etc. Estas aplicações se mantêm até os dias atuais (BRISTON; MILES, 1975).

O PVC começou a ser produzido comercialmente entre as décadas de 20 e 30, na Alemanha e nos Estados Unidos, sendo que a primeira produção comercial

capacidade m no Brasil foi em 1954 pelas Indústrias Químicas Matarazzo utilizando tecnologia da B. F. Goodrich (EUA) (YOSHIGA, 2000).

O PVC, devido a sua grande versatilidade de utilização é, atualmente, o segundo termoplástico mais consumido em todo o mundo, com uma demanda mundial de resina superior a 35 milhões de toneladas no ano de 2006, sendo a mundial de produção de resinas de PVC estimada em cerca de 36 milhões de toneladas ao ano.

Nos países economicamente desenvolvidos, o consumo *per capita* de PVC, geralmente ultrapassa os 15 kg/ano por habitante, enquanto nos países em desenvolvimento é inferior a 5 kg/ano. A tabela 2.1 apresenta dados do consumo per capita de diversos países em comparação como Brasil (NUNES, 2006).

Tabela 2.1 - Dados de consumo *per capita* de PVC em alguns países selecionados(2004)

País/Região	Consumo <i>per capita</i> (kg/hab/ano)
Taiwan	41,9
Estados Unidos	21,1
Coréia do Sul	20,0
Canadá	18,8
Europa Ocidental	14,1
Japão	12,1
Europa Oriental	5,3
China	5,2
Colômbia	4,2
Brasil	4,0
México	3,7
Oriente Médio	3,3
América do Sul	3,1
Argentina	2,8
Venezuela	1,8
Antiga URSS	1,8
Índia	0,8
África	0,6
Média Mundial	4,6

Fonte: CMAI 2005.

2.1.1.1 PVC no mercado brasileiro

A América Latina é responsável por 6% do total de PVC produzido no mundo, estando apenas à frente da África, nas regiões de produção no mundo. A Ásia lidera a demanda seguida pela América do Norte e outras conforme figura 2.1.

Figura 2.1: Distribuição de produção instalada do PVC no mundo.
Fonte Instituto do PVC - 2006

O Brasil possui reservas de dois tipos de matéria prima para a produção de cloro, o sal marinho e o minério de cloreto de sódio (salgema), que nos garantem a auto-suficiência de cloro por mais de 100 anos. O cloro é uma das matérias primas, junto com o etileno, para a fabricação PVC.

No mercado brasileiro utiliza o PVC principalmente na construção civil, confecção de pisos, janelas e na indústria automobilística (WIEBECK, 1999). Atualmente, existe uma expectativa de uma grande expansão na indústria da construção civil no Brasil, o que vai proporcionar um crescimento da demanda de

PVC. A utilização de PVC em nanocompósitos pode abrir novos mercados para o PVC em particular na indústria de embalagens.

A distribuição participativa do PVC nos principais mercados brasileiros é de acordo com a figura 2.2.

Figura 2.2: Distribuição do PVC no mercado brasileiro.
Fonte Instituto do PVC - 2006

Os principais processos de transformação do PVC são de acordo com a figura 2.3

Figura 2.3: Principais processos de produção do PVC.
Fonte Instituto do PVC - 2006

2.1.2 Características do PVC

O PVC é um polímero constituído de 57% de cloro e 43% de eteno. Estes dois gases têm sua origem em matérias-primas de origem natural como o sal comum (NaCl) e o petróleo. O gás cloro é obtido através da eletrólise de uma solução de água salgada. Este processo produz, além do cloro, soda cáustica e hidrogênio. O eteno é um dos gases obtidos a partir do refino da nafta. A reação do eteno com o gás cloro (cloração), origina um novo gás, o dicloroetano (EDC). O craqueamento do EDC produz o monômero cloreto de vinila (MVC) de estrutura CH_2CHCl (TITOW, 1990).

Quando as cadeias moleculares produzidas são constituídas de apenas de um tipo de monômero (por exemplo, cloreto de vinila), a resina é classificada como um homopolímero. Quando ocorre a adição de outros monômeros às cadeias moleculares (dois ou mais diferentes entre si), obtém-se uma resina conhecida como copolímero. Neste caso, os diferentes monômeros são denominados de comonômeros, cujo copolímero possui propriedades diferentes das encontradas quando se faz uma mistura dos homopolímeros mecanicamente (blendas poliméricas). Exemplos típicos de comonômeros para o cloreto de vinila são o acetato de vinila e o cloreto de vinilideno (MANO, 1991).

Os homopolímeros são caracterizados comercialmente, pela sua massa molar, porque esta variável determina a maioria das propriedades físicas do polímero como a estabilidade ao calor. Na formulação de compostos rígidos, por exemplo, utiliza-se resinas homopolímeros de baixa à média massa molar. Isto

porque resinas de alta massa molar requerem temperaturas de processamento mais elevadas, o que as torna mais vulneráveis à degradação térmica. Portanto, a massa molar é uma das variáveis mais importantes a ser considerada para a escolha correta de uma resina, sendo também uma distinção primária entre os diferentes polímeros de PVC comercialmente produzidos.

O PVC é um pó branco, em estado sólido à temperatura ambiente; inodoro ou de odor brando e quimicamente estável, não ocorrendo decomposição ou reação com outros produtos em condições normais, que o classifica como, não corrosivo, não explosivo ou inflamável. A sua solubilidade em água é nula, sendo considerado um produto atóxico e inofensivo quando em contato com a pele; entretanto, quando manuseado, devem ser utilizados máscaras ou respiradores com filtros mecânicos. A resina de PVC deve ser armazenada em temperatura moderada, livre da ação direta da luz solar e de umidade, devendo ser protegida do contato direto com o solo. Suas principais propriedades são resumidas abaixo (TITOW, 1984):

A unidade básica de repetição da cadeia do polímero de PVC é $[-CH_2-CHCl-]$, e a estrutura básica é apresentada na figura 2.4, com átomos de cloro, alternados nas cadeias poliméricas.

Figura 2.4 – Estrutura básica do polímero PVC (TITOW, 1984)

Grandes forças coesivas estão presentes devido aos momentos de dipolo causados pelos átomos de cloro. Esta polaridade gera incompatibilidade com hidrocarbonetos não-polares, ou seja, é resistente à gasolina e aos óleos minerais, porém o torna solúvel em solventes fortemente polares, como acetona e hidrocarbonetos clorados.

Para o uso da maioria dos produtos feitos em PVC (tubos, perfis e outros) não é recomendada a exposição a temperaturas maiores que 60°C, pois pode ocorrer a degradação do material. A resistência térmica está relacionada à quantidade de cloro presente na cadeia polimérica. Desta forma, é possível ampliar a faixa de utilização de produtos de PVC para temperaturas entre 80°C e 100°C, aumentando-se a quantidade de cloro (PVC clorado), o que além de aumentar a resistência térmica, aumenta também a densidade e o retardamento à chama.

2.1.3 Polimerização do PVC

As técnicas de polimerização usadas na produção de polímeros de PVC são, polimerização do monômero cloreto de vinila em suspensão que é responsável por cerca de 80% da produção comercial de polímeros no mundo, os processos de polimerização em emulsão e micro-suspensão respondem por 10 a 15% do mercado e através deles obtêm-se as resinas que são empregadas basicamente em compostos líquidos. Polimerização em massa e polimerização em solução são outras técnicas também empregadas na obtenção do PVC, e possuem pouca representatividade no consumo total dessa resina.

2.1.3.1 Polimerização em Suspensão.

Neste processo, a suspensão de monômero (30-150 μm) é formada por agitação vigorosa em um reator fechado e pressurizado (autoclave), o monômero que contém o radical livre iniciador é polimerizado a uma temperatura que varia entre 40-75°C. Como a reação é exotérmica, utiliza-se água de resfriamento e operação em refluxo. Atualmente, dispersantes são adicionados na fase aquosa (0,05–0,06% em massa) para estabilizar a suspensão ao longo do processo, e substâncias para neutralizar a acidez. Quando 80-90% do monômero é convertido a polímero (na prática 75-95%) a reação é interrompida. O polímero formado em água é separado do monômero restante por evaporação, na própria autoclave ou em um vaso de separação. Esta operação assegura um alto grau de remoção do cloreto de vinila residual.

Diferentes variantes desta operação existem, todas essencialmente envolvendo a lavagem do polímero mais o monômero residual com vapor a temperaturas elevadas. A lavagem contínua em uma eficiente coluna pode reduzir o cloreto de vinila residual presente no polímero a quantidade inferior a 1 ppm. A etapa seguinte é a centrifugação para retirada da água, resultando em uma “torta” de polímero úmido que é seco por ar quente (NUNES, 2006).

2.1.3.2 Polimerização em Emulsão.

O sistema de polimerização em emulsão consiste do monômero e de água com emulsificantes (tipicamente aniônico) em concentrações substanciais (tipicamente 2-3%) e um iniciador solúvel em água. O processo é feito em batelada, a polimerização ocorre em uma autoclave capaz de operar na pressão de vapor do cloreto de vinila na temperatura de polimerização. Esta temperatura está na faixa de 40-60°C. A presença de emulsificantes e a agitação dispersam o monômero em partículas muito finas (0,1-1 μm).

O iniciador (comumente o persulfato de potássio ou o persulfato de amônio sozinhos ou com agente redutor ou sistema redox mais complexo) produz radicais livres na fase aquosa. As partículas de polímero formadas crescem progressivamente de tamanho ao longo do processo: a adição de emulsificante é controlada para manter a estabilidade da emulsão. O grau de conversão é normalmente de 90%, sendo que a reação é interrompida pela saída do excesso de monômero na forma de gás.

A separação final do cloreto de vinila do polímero formado é similar ao utilizado na polimerização em suspensão. As partículas de polímero são normalmente separadas e secas, seguida de uma moagem para modificar a distribuição de tamanho do aglomerado.

A polimerização em emulsão também pode ser feita através de processo de contínuo. O processo de polimerização em emulsão foi o primeiro a ser utilizado em grande escala na produção comercial de polímeros de PVC (NUNES, 2006).

2.1.3.3 Polimerização em Micro-suspensão

O sistema de polimerização em micro-suspensão, em geral, utiliza os ingredientes e os reatores de polimerização similares aos utilizados no processo de polimerização em emulsão. As principais diferenças são que o iniciador usado na polimerização em micro-suspensão passa a ser solúvel no monômero e todo monômero é emulsificado na forma de pequenas gotículas por meio de homogeneização mecânica com altas taxas de cisalhamento. A mistura é transferida para o reator, agitada e aquecida até a temperatura de polimerização e dispersam o monômero em partículas muito finas (0,1-3 μm). A distribuição do tamanho de partícula é mais limitada do que no caso do processo de polimerização em emulsão.

Para a definição das características de cada resina, tais como tamanho de partícula, viscosidade e concentração de partículas grossas, utiliza-se o processo de látex (semente) que é comumente denominado processo de semeadura e consiste na introdução de partículas pré-polimerizadas, na forma de látex, no reator em que se inicia o processo de polimerização principal (NUNES, 2006).

2.1.3.3.1 Polimerização em Emulsão e em Micro-suspensão – Pós-tratamento

Nos processos de polimerização em emulsão e no de micro-suspensão precisa-se efetuar a remoção do MVC remanescente do processo reacional. A

remoção do monômero não reagido é efetuada, assim como no processo de polimerização em suspensão, por meio da aplicação de calor sobre o látex, em condições de tempo e temperatura específicos para manter a estabilidade do mesmo. Após a remoção do monômero não reagido, o látex passa por um processo de filtração e a secagem da resina é feita normalmente em sistema de spray dryer.

Esse processo leva à aglomeração das partículas primárias de PVC em partículas secundárias. O tamanho e distribuição de tamanho dessas partículas secundárias são controlados tanto pelas condições de secagem (velocidade, tempo e temperatura) quanto pelo processo de moagem. Essa etapa é de extrema importância na formação da resina, uma vez que as características das partículas da resina produzida serão responsáveis pelo comportamento de viscosidade e estabilidade do plastisol (NUNES, 2006).

2.1.3.4 Polimerização em Massa.

Consiste unicamente no monômero e no radical livre iniciador (tipicamente um anil presido ou peroxicarbonato). A polimerização ocorre sobre pressão (para manter o cloreto de vinila líquido) e normalmente a 40-70°C. O processo tem dois estágios distintos que ocorrem respectivamente e consecutivamente em um reator vertical (pré-polimerizador), e em uma autoclave, cada um equipado com agitadores e condensadores.

Em um primeiro estágio, forma-se partículas de polímero que são separadas da fase líquida do cloreto de vinila. O polímero (poli (cloreto de vinila)) é

insolúvel no monômero. Este estágio ocorre sobre forte agitação para proporcionar uniformidade e uma correta morfologia aos grãos de PVC. A um baixo grau de conversão (cerca de 10%) muito do cloreto de vinila líquido é absorvido através dos grãos porosos do polímero e a viscosidade da “lama” torna-se muito alta para uma rápida agitação. Assim que os grãos se desenvolvem, atingindo tamanho suficiente, é feita a transferência para o segundo reator. Neste reator a polimerização e o crescimento das partículas do polímero são concluídos sob relativa agitação devido ao fato de que esta fase é essencialmente sólida.

Durante a transferência, são introduzidos o monômero e iniciador necessários à conversão no segundo estágio. A 20% de conversão o material tem aparência e consistência de pó úmido, e a 40% de conversão, aparência de pó seco (todo monômero foi absorvido pelos grãos). O segundo estágio que possui agitadores especiais pois nele, a agitação é particularmente importante.

A polimerização é interrompida quando o grau de conversão pré-determinado (usualmente 80%) é atingindo, pela saída do cloreto de vinila não reagido na forma de gás. O monômero residual é separado do polímero, no reator ou em um vaso de separação, pela introdução de vapor ou gás inerte (transferência de massa) (NUNES, 2006).

2.1.3.5 Polimerização em Solução

O processo de polimerização em solução tem uma aplicação bastante limitada, sendo utilizado quase que inteiramente na manufatura de copolímeros vinílicos de PVC destinados principalmente a tintas e vernizes. Esta polimerização

ocorre através de um solvente que normalmente é o n-butano e feita sistemas dotados de reatores individuais ou múltiplos. Solvente, comonômero e iniciadores são adicionados continuamente, até que se forme uma solução com viscosidade da ordem de 500 cP. A conversão chega a 40 – 60%. Para reduzir a pressão de operação do sistema, utiliza-se um outro solvente, particularmente cetonas alifáticas e alicíclicas, bem como solventes halogenados. A resina é seca por meio da evaporação do solvente em um atomizador, sendo que as condições de sua operação (desenho do equipamento, temperatura e pressão de vapor) determinam o formato das partículas. O polímero resultante pode ter um alto grau de pureza, sendo que é possível também o controle da massa molecular (NUNES, 2006).

2.1.4 Composto de PVC

As resinas de PVC não podem ser utilizadas e nem diretamente processáveis depois de seu processo produtivo, pois mesmo sendo um termoplástico possui sua alta viscosidade, quando fundida, e também baixa estabilidade térmica. Para a sua utilização é necessária à presença de algumas substâncias para auxiliar no seu processamento. Essas substâncias são conhecidas como aditivos e são aplicadas para alterar as propriedades da resina, objetivando melhorar o seu processamento, e para adequar ou melhorar algumas propriedades físicas, químicas ou elétricas do produto final conforme as suas características e finalidades de sua utilização.

Essa incorporação é denominada formulação ou composição, e o produto final dessa adição é chamado composto. Desta forma, um composto de PVC pode ser formulado para produzir desde peças rígidas até produtos flexíveis, transparentes ou pigmentados, de baixa ou alta densidade, dependendo do tipo de composto requerido, da resina escolhida e das condições de processamento (SALMAN, 1998).

2.1.5 Aditivos do PVC

Existem diversos aditivos que podem ser utilizados no preparo de um composto de PVC, tais como: estabilizantes, lubrificantes (internos e externos), plastificantes, cargas, pigmentos, e auxiliares de processamento, além outras substâncias para finalidades específicas como os agentes de expansão ou antiestáticos (SALMAN, 1998).

Como existe uma grande variação das propriedades do PVC em função das diferentes formulações, não é possível indicar um composto típico ou

característico, pois em todos existem aditivos para atender as especificações desejadas de cada produto.

A tabela 2.2 apresenta os principais aditivos incorporados às resinas de PVC, bem como os principais efeitos de sua incorporação (DOREN,1987).

Tabela 2.2 Aditivos utilizados e seus efeitos nas formulações de PVC

Aditivo	Usado em resinas de		Efeito na formulação
	Micro-suspensão ou emulsão	Suspensão	
Agentes de expansão			Formação de estrutura celular, com conseqüente redução de densidade.
Antibloqueios			Redução da aderência entre camadas de filmes de PVC.
Antiestáticos			Redução da tendência de formação de cargas estáticas superficiais.
Antifogging (tensoativos)			Redução da tendência de embaçamento em filmes de PVC decorrentes da condensação de umidade ou vapor.
Biocidas			Redução da tendência de formação de colônias de fungos e bactérias em aplicações flexíveis.
Cargas			Redução de custos e alteração de propriedades mecânicas, térmicas e dielétricas.
Deslizantes (slip)			Redução do coeficiente de atrito entre camadas de filmes de PVC.
Desmoldantes			Redução da tendência de adesão às paredes dos moldes.
Espessantes			Aumento da viscosidade do plastisol.
Estabilizantes			Inibição das reações de degradação pelo calor, luz e agentes oxidantes.
Lubrificantes			Lubrificação interna e/ou externa, com conseqüente redução da fricção durante o processamento.
Modificadores de fluxo			Alteração do comportamento de fluxo durante o processamento.
Modificadores de impacto			Aumento da resistência ao impacto.
Pigmentos			Modificação da aparência.
Plastificantes			Modificação da dureza e da flexibilidade.
Redutores de viscosidade			Redução de viscosidade de pastas.
Retardantes de chama			Modificação das características de inflamabilidade.
Solventes			Formação de soluções com o PVC.

Fonte (DOREN,1987)

O composto de PVC pode ser apresentado de diferentes formas.

Para compostos produzidos a partir da aditivação de resinas de PVC obtidas pelo processo de polimerização em suspensão, temos:

- dry blend: composto na forma de pó, obtido graças porosidade inerente das partículas de PVC de suspensão que faz que os aditivos líquidos

sejam absorvidos e a mistura final apresenta-se na forma de um pó seco de fluxo livre. Utilizados principalmente no caso de compostos rígidos;

- composto granulado: composto na forma de pequenos grânulos regulares obtidos pela transformação do dry blend através de um processo de plastificação e homogeneização feito em extrusora. Utilizados em casos de compostos flexíveis e injeção de compostos rígidos e flexíveis.

Para as resinas obtidas pelos processos de polimerização em emulsão e micro-suspensão, a mistura de resina com aditivos, apresenta-se na forma de pasta, que normalmente são denominadas plastisol. O plastigel é a pasta de PVC de alta viscosidade e os organossóis são as resinas de PVC e os aditivos são solubilizados em um solvente (SALMAN, 1998).

2.1.6 Plastificantes

A resina de PVC é rígida, pois em função do átomo de cloro altamente eletronegativo, a molécula de PVC possui ligações químicas fortemente negativas nos átomos de cloro e positivas nos átomos de hidrogênio, ligados ao mesmo átomo de carbono. A presença desses dipolos faz que as moléculas de PVC tenham uma forte atração do tipo van der Waals, resultando em um polímero rígido. A figura 2.5 mostra esquematicamente como é a atração dipolo-dipolo entre as cadeias de PVC. Os símbolos δ^+ e δ^- mostram as cargas eletrostáticas devido

ao com desbalanceamento de eletronegatividade entre o cloro e o hidrogênio (NUNES, 2006).

Figura 2.5: Atração dipolo-dipolo entre as moléculas do PVC (NUNES, 2006)

A grande versatilidade de utilização do PVC é devido a grande diversidade de seus produtos, que são divididos em rígidos e flexíveis. Como a resina de PVC é rígida, temos compostos rígidos formulados normalmente. Para compostos flexíveis de PVC, as formulações devem conter aditivos específicos denominados plastificantes. A definição de plastificantes é, segundo a IUPAC, “substâncias incorporadas a plásticos ou elastômeros com a finalidade de aumentar sua flexibilidade, processabilidade ou capacidade de alongamento. Um plastificante pode reduzir a viscosidade do fundido, abaixar sua temperatura de transição vítrea ou diminuir seu módulo de elasticidade”.

Historicamente, plastificantes tem sido utilizados para modificar resina PVC em produtos flexíveis com a maciez desejada. O mecanismo envolve a diminuição, pelas moléculas do plastificante, das forças de Van der Waals que atuam entre as cadeias poliméricas reduzindo a atração intermolecular e por consequência aumentando a flexibilidade da cadeia polimérica provocando interferências nas condições de processamento e propriedades do produto final.

A seleção de plastificantes depende das propriedades requeridas pelo produto final e tem que ser levado em consideração algumas características importantes:

- Compatibilidade com a resina: relacionada com a configuração das moléculas, massa molar e polaridade e pode ser entendida como a atração relativa entre o polímero e o plastificante.
- Permanência: relacionada com a volatilidade e a suscetibilidade à extração e pode ser tratada como a resistência à migração para a superfície.
- Eficiência: relacionada com o poder de solvatação do plastificante (NUNES, 2006).

2.1.7 Teoria da Plastificação

Duas grandes teorias foram propostas para explicar a ação dos plastificantes, conferindo flexibilidade ao PVC:

- teoria da lubrificação: considera a atuação do plastificante como lubrificante, reduzindo o atrito intermolecular e facilitando o deslizamento das cadeias polimérica.
- teoria do gel: considera que moléculas dos plastificantes se posicionem entre as cadeias de PVC, aumentando a distância entre elas, agindo sobre as ligações dipolo-dipolo, atenuando as ligações de van der Waals e reduzindo a rigidez do polímero. A resistência à deformação do polímero é proveniente da deformação de uma estrutura interna tridimensional (estrutura gel), que contribui para diminuir o limite de elasticidade, pois os centros de atração entre as cadeias macromoleculares estão bem próximos, impedindo assim seu movimento (NUNES, 2006).

A figura 2.6 mostra a atuação de um plastificante tipo ftalato, pela teoria do gel, aumentando a distância entre as cadeias poliméricas e entre as cargas eletrostáticas atenuando as ligações dipolo-dipolo.

Figura 2.6 atuação de plastificante pela teoria do gel (NUNES, 2006).

Os efeitos da ação de um plastificante em um composto de PVC podem ser previstos teoricamente pela análise de sua estrutura química, de suas propriedades físicas e principalmente do conhecimento do desempenho em substâncias da mesma família química.

2.1.8 Estabilizantes

Durante o processamento de fusão do PVC não se obtém um material homogêneo. Isto ocorre porque o processamento é feito temperaturas entre 150 e 220°C, menores que o máximo da faixa de temperaturas de fusão cristalina (160 e 230°C), e com a presença de oxigênio e com isso temos reações adversas com perda de propriedades durante seu processamento e uso final.

A degradação do PVC acontece quando a resina, sem estabilizantes, é exposta ao calor, radiação ultravioleta ou, ainda, à radiação gama e esta exposição causa a liberação de cloreto de hidrogênio (HCl), acompanhado pelo desenvolvimento de cor, que evolui desde o laranja claro até o preto. A cor caracteriza uma modificação estrutural da cadeia polimérica e ocorre através da formação de uma estrutura poliênica (duplas ligações entre carbonos de uma molécula), como a apresentada na Figura 2.7, e de ligações cruzadas na cadeia, resultando em um rápido processo de degradação,

Figura 2.7 – Estrutura poliênica do PVC (NUNES, 2006)

A função dos estabilizantes é bloquear estruturas de cadeias instáveis e tornar lenta a velocidade de todos os processos de decomposição, controlando a formação de HCl, capturando e estabilizando os íons cloreto formados para impedir a propagação da reação e a conseqüente autocatálise do processo de degradação do PVC. O uso de estabilizante é fundamental em qualquer formulação de PVC, seja ela rígida, flexível ou plastisol. A classificação dos estabilizantes, para a confecção do composto é feita da seguinte maneira:

1. Sais de metais pesados (bário, cádmio, cálcio, zinco, chumbo e estanho) de ácidos orgânicos, inorgânicos e fenóis - os estabilizantes à base de bário e cádmio são eficientes a altas temperaturas de processamento e durante um prolongado período de exposição ao

calor. Porém, são considerados tóxicos e não permitidos para compostos destinados a entrar em contato com alimentos e em brinquedos. Aqueles à base de cálcio e zinco são de baixa eficácia, atuando apenas na etapa inicial de fusão, minimizando o aparecimento de cor, mas são considerados atóxicos. Os sais de chumbo, além de terem um baixo custo, conferem ao produto final uma boa opacidade, porém seu emprego é limitado fundamentalmente pela sua toxicidade. Já os sais de estanho são os mais eficazes para se obter produtos transparentes. Contudo, devido ao preço elevado, seu uso é limitado a casos estritamente necessários.

2. Complexos orgânicos - Normalmente não são utilizados como um estabilizante único, mas misturados a outros estabilizantes como os sais metálicos, e servem para melhorar a eficiência do sistema. Entre estas substâncias tem-se o óleo de soja epoxidado, estearato de octila epoxidado, α -fenil-indol e difenil-decil-fosfito.
3. Compostos organo-metálicos – São utilizados para absorver preferencialmente radiações U.V., protegendo as moléculas do PVC. Dentre os produtos mais usados, estão os benzo-triazóis, hidroxibenzofenonas, ésteres acrílicos e sais de níquel.

Devido às essas características, a utilização de estabilizantes é através de um sistemas de estabilização conjugados, como Ca/Zn, Ba/Cd, Ba/Cd/Zn e complexos orgânicos que permite a utilização de menores quantidades com uma

eficiência excepcional das formulações em comparação com as formulações utilizando o estabilizante em separado (NUNES, 2006).

2.1.9 Lubrificantes

O processo de transformação do PVC provoca um aumento da temperatura provocando um aumento das fricções entre as moléculas e por fim a sua degradação. Os lubrificantes são aditivos usados para minimizar o problema de degradação do PVC, como auxiliares do processo, melhorando o fluxo do composto durante a fusão. Os lubrificantes são classificados em: externos, que diminuem a aderência da massa às paredes do equipamento de transformação, e internos, que reduzem o atrito intermolecular do polímero, diminuindo a temperatura de processamento.

A atuação do aditivo como lubrificante interno ou externo está relacionada à sua composição química e à sua interação com a estrutura química do polímero de PVC. Lubrificantes de cadeia curta e grupos polares favorecem a compatibilidade com o PVC e, conseqüentemente, uma lubrificação interna e os de cadeias longas com pouco ou nenhum grupo polar possuem alto grau de incompatibilidade com o PVC e favorecem a lubrificação externa, pois são expelidos do composto, formando uma película entre a massa e as paredes do equipamento (HUANG, 2001).

2.1.10 Cargas

São aditivos usados nos compostos de PVC para reduzir o custo da formulação e o preço de revenda dos compostos. Também podem trazer outros benefícios aos compostos de PVC como aumento da estabilidade dimensional, aumento da rigidez, aumento da dureza, aumento da temperatura de amolecimento Vicat, aumento da tenacidade, melhoria das propriedades dielétricas, modificação da reologia e empacotamento de partículas em plastisóis.

As cargas devem ser utilizadas de forma criteriosa, pois além de elevar o peso específico e alterar as propriedades físicas do polímero, podem apresentar efeitos negativos junto a determinados sistemas de estabilização, devido às impurezas nelas contidas. A principal desvantagem no uso de cargas reside na sua difícil processabilidade e conseqüente ação abrasiva em equipamentos de transformação (ALEXANDRE, 2000).

2.1.11 Modificadores de Impacto

Os polímeros de PVC podem ser considerados relativamente dúcteis, isto é, capaz de absorver energias de impacto. Esta resistência ao impacto é dependente das diversas condições de processamento como grau de plastificação do composto, orientação molecular no produto final, tensões internas, grau de dispersão e homogeneização dos aditivos, particularmente cargas e pigmentos, projeto do produto final, presença de cantos vivos, e outros fatores.

Os modificadores de impacto têm o objetivo de melhorar ainda mais seu comportamento mecânico sob impacto. Esses aditivos agem nos compostos de PVC alterando a capacidade da matriz de PVC de absorver energia sob impacto.

2.1.12 Outros aditivos

Materiais que são utilizados como aditivos em aplicações específicas como: pigmentos (para colorir ou que exercem função de auxiliares de fluxo), que aumentam a resistência à temperatura da massa fundida e melhoram a superfície ou o brilho do produto acabado; agentes anti-estáticos, que permitem a rápida dissipação da carga eletrostática e agentes espumantes, que produzem espumas de baixa densidade para estofamentos e vestuário, entre outros (CANEVAROLO,2002).

2.2 Plastisol

O plastisol pode ser definido como uma suspensão plástica, isto é, um composto de PVC disperso em líquido contendo aditivos, principalmente plastificantes. Os plastisóis podem exibir um amplo comportamento reológico, dependendo de características como formato das partículas da resina, tamanho médio e distribuição de tamanho das partículas da resina de PVC utilizada em sua formulação.

As resinas de PVC fabricadas a partir dos processos de polimerização em emulsão/micro-suspensão e em suspensão possuem características distintas. A

principal diferença entre elas está no tamanho das partículas, as resinas de PVC feita pelo processo polimerização em suspensão possuem partículas maiores, com tamanhos variando entre 50 a 250 μm , enquanto resinas de emulsão e micro-suspensão possuem tamanhos de partícula entre 1 e 10 μm .

As resinas de suspensão são altamente porosas, devido ao volume entre as partículas primárias, essa característica favorece o processo de incorporação dos aditivos, por meio da ocupação desse volume livre, durante o processo de preparação do composto ao PVC. A figura 2.8 mostra uma partícula de PVC, onde se pode visualizar sua estrutura interna com aglomerados de partículas primárias e os vazios responsáveis pela porosidade da resina (NUNES, 2006).

Figura 2.8 Micrografia de uma partícula de PVC obtida pelo processo de polimerização em suspensão. Observa-se a sua estrutura com a sua porosidade (NUNES,2006).

As resinas de emulsão e micro-suspensão apresentam estruturas morfológicas bastante distintas das resinas de suspensão. No processo de

polimerização de emulsão e micro-suspensão, o polímero formado organiza-se na forma de pequenas partículas esféricas, vítreas, sem sinais de porosidade ou subestruturas, com diâmetro na faixa de 0,1 a 1 μm . Na secagem ou coagulação do látex, ocorre uma aglomeração das partículas em estruturas, com tamanho médio da ordem de 40 a 50 μm , que são reduzidas por meio de moagem ao final do processo de secagem, de modo a controlar o comportamento reológico da resina obtida.

O processo de secagem é responsável pelo controle de tamanho e distribuição de tamanho das partículas secundárias através da determinação da velocidade, tempo, e temperatura de secagem. Essa etapa é de extrema importância para a determinação das características das partículas da resina produzida que são as responsáveis pelo comportamento de viscosidade e estabilidade do plastisol (NUNES, 2006).

Figura 2.9 Micrografia de uma resina de PVC de polimerização em emulsão (NUNES, 2006).

Figura 2.10 Micrografia de uma resina de PVC de polimerização em micro-suspensão NUNES, 2006),

2.2.1 Plastificação.

A plastificação é o processo que passa, qualquer que seja a resina, a mistura PVC–plastificante quando aquecida.

A mistura de resina de suspensão com plastificante acontece geralmente em temperaturas que variam entre 80 e 110°C e gera uma mistura seca devido à penetração do plastificante através dos poros das partículas, esses compostos são denominados dry blends.

As resinas de emulsão e micro-suspensão que são pouco porosas, não absorvem o plastificante, formando então compostos na forma de líquido pastoso, denominado plastisol.

A mistura PVC–plastificante, quando aquecida apresenta o mesmo mecanismo de plastificação, que pode ser resumido em cinco etapas principais:

- adsorção: o plastificante é incorporado à resina de PVC por simples adsorção à superfície das partículas, preenchendo também os espaços livres entre elas. Nessa etapa, o plastificante adsorvido pode ser retirado por centrifugação.
- absorção: sob efeito da temperatura gerada no processo de mistura, geralmente entre 80 e 90°C, as partículas de PVC obtidas pelo processo de polimerização em suspensão permitem a difusão do plastificante através de seus poros. A mistura torna-se, então, homogênea e seca, constituindo o chamado dry blend. As resinas de PVC obtidas pelos processos de polimerização em emulsão e micro-suspensão, devido a suas características como limitada porosidade e película de emulsificante superfície das partículas não absorvem o plastificante mantendo-se dispersas no meio líquido e neste estado o plastisol pode ser espalmado, moldado ou aplicado por imersão. No entanto quando aquecido entre 40-60°C ou armazenado por muito tempo, o plastificante inicia o processo de solvatação da resina, provocando a pré-gelificação, isto é, ocorre um inchamento das partículas de PVC, com a absorção do plastificante obtendo-se um gel de pouca integridade física.
- gelificação: A gelificação ocorre com os compostos de PVC rígidos e flexíveis e é através dela que ocorre conversão dos compostos em produtos finais. O processo de gelificação se dá nas etapas iniciais do processamento do composto de PVC ou do plastisol e consiste na

solvatação das moléculas de PVC pelo plastificante, por meio da difusão intermolecular desse último no polímero, pelo efeito de cisalhamento e temperatura. Para os compostos na forma de dry blend, o estado de gel é uma massa de partículas agregadas, sem resistência mecânica e sensível à ação de solventes. Nos plastisóis, o estado de gel ocorre por meio da completa difusão do plastificante livre, ocorrendo o inchamento das partículas de PVC, fazendo com que o plastisol passe do estado de pasta para um estado parcialmente sólido com baixa resistência mecânica e a interação resina/plastificante torna-se fisicamente irreversível. Temperaturas típicas de gelificação, tanto de compostos na forma de dry blend quanto na forma de plastisóis, situam-se entre 80 e 150°C.

- "fusão": Para os compostos de PVC, a utilização dos termos fusão e fundido, apesar de amplamente utilizado, deve ser considerado errado, uma vez que o PVC é um polímero quase totalmente amorfo, não apresentando fusão cristalina, mas sim uma faixa de temperatura de amolecimento. O processamento dos compostos de PVC normalmente é feito em temperaturas mais altas que as necessárias para a gelificação ocorrendo uma massa homogênea de resina e plastificante, na qual não é mais possível distinguir as partículas originais de resina de PVC. Nesse caso diz-se que o composto de PVC está "fundido", ou seja, apresenta as características de resistência mecânica e química necessárias à finalização da conformação do produto final. O processo para os plastisóis começa a 140°C, com o plastificante iniciando a dissolução do polímero, o produto já possui maior resistência mecânica. Entre 160 e 180°C, as moléculas do

polímero incham e se separam, ocorrendo a homogeneização do polímero-plastificante transformando em uma massa homogênea de resina e plastificante, formando uma única fase de PVC plastificado, onde não é possível mais distinguir as partículas originais da resina de PVC. Ocorre a “fusão” do composto de PVC, com o plastificante uniformemente distribuído ao longo da cadeia do polímero, apresentando as características de resistência mecânica e química necessárias à finalização da conformação do produto

- endurecimento: após o resfriamento, há um aumento da atuação das forças de van der Waals, aumentando a resistência mecânica e química do produto final. O composto de PVC plastificado pode ser considerado uma mistura de plastificante solvatando as moléculas do PVC.

A figura 2.11 apresenta uma representação esquemática do processo de plastificação.

Figura 2.11 Processo de plastificação do plastisol (SALMAN, 1998).

2.2.2 Tipos de Plastisol

Os plastisóis podem exibir um amplo comportamento reológico, as características, como tamanho médio, distribuição de tamanho e formato das partículas, da resina de PVC utilizada em sua formulação, determinam o tipo de

comportamento reológico apresentado pelo plastisol. Os principais tipos de plastissóis são:

- Plastisol de Espalmagem: O processo de espalmagem pode ser considerado o mais importante para o mercado de pastas de PVC, e consiste em deposição de plastisol, aplicados pela técnica de espalhamento por faca diretamente sobre um substrato, normalmente tecido ou papel. O plastisol sofre em seguida o processo de fusão em um forno, formando uma camada resistente sobre o suporte. O plastisol ideal para utilização em processos de espalmagem deve apresentar baixa viscosidade sob altas taxas de cisalhamento, pois o plastisol durante o processamento, onde existem condições de alta tensão de cisalhamento, deve possuir baixa viscosidade com características mínimas de dilatação. Para que o plastisol possa ser utilizado em substratos com tramas mais abertas, a viscosidade do composto não deve apresentar valores menores que um mínimo especificado.
- Plastisol de Moldagem Fechada: O processo de moldagem fechada é feito com a preparação do composto de PVC e depois é feita uma desaeração em equipamento a vácuo para eliminar não somente bolhas de ar, como também umidade, em seguida a dispersão de PVC despejada num molde pré-aquecido, onde uma camada de plastisol forma um gel ao longo da parede do molde. O excesso de plastisol é retirado pela inversão do molde, e a camada gelificada remanescente é fundida em uma estufa na qual a temperatura da

superfície dos compostos pode atingir valores próximos a 205°C. O composto de PVC deve possuir excelentes propriedades de liberação de ar e quebra-bolhas para evitar imperfeições na superfície do produto acabado. O processo de moldes fechados é muito usado para a fabricação de calçados vinílicos, peças de bonecas e brinquedos.

- Plastisol de Rotomoldagem: O processo de rotomoldagem é semelhante ao da moldagem fechada, diferindo somente pela colocação de uma quantidade pré-determinada do composto de dispersão em um molde completamente fechado, a seguir o molde é colocado em uma estufa e submetido simultaneamente a rotação em dois planos diferentes. A preparação de compostos para este fim inclui as mesmas técnicas de desaeração do processo de moldagem fechada, porém neste processo toda a quantidade de plastisol é gelificada e em seguida fundida integralmente. Muitas das formulações para esta operação possuem baixo teor de plastificante, pois algumas peças devem ter uma dureza substancial o que provoca problemas de alta viscosidade e para resolver deve-se utilizar resinas modificadoras do tipo suspensão combinada com resina de pasta convencional. Os plastificantes em cadeia não ramificada e com baixo poder de solvatação são os mais indicados juntamente com aditivos que reduzem a viscosidade. Por este processo fabricam-se produtos tais como bolas vinílicas, cabeças de bonecas e objetos grandes inteiros.

- Plastisol de Moldagem por Imersão: O processo de moldagem por imersão consiste na imersão de um molde ou de objeto que se deseja revestir em uma pasta, sendo o mesmo retirado logo em seguida e depois de um determinado tempo para que o excesso de plastisol escorra, o plastisol é gelificado e fundido por temperatura. A deposição do plastisol pode ser conseguida por técnicas de imersão a quente, a frio ou múltipla. Os compostos de imersão devem ter um alto fator de fluxo, pois é importante para evitar que o plastisol escorra depois de removido do banho. Os fatores de fluxo podem ser controlados pela escolha do estabilizante e pela combinação adequada de cargas com alta e baixa absorção de óleo. Exemplos de produtos revestidos por esse processo são cabos de ferramentas, frascos de vidro, luvas para uso industrial e outros (SALMAN, 1998), (NUNES, 2006).

2.2.3 Comportamento Reológico do Plastisol

O plastisol pode apresentar tixotropia (sob taxa de cisalhamento constante a viscosidade diminui com o tempo) ou reopexia (sob taxa de cisalhamento constante a viscosidade aumenta com o tempo). Este comportamento do plastisol é governado por:

- Efeito da tração volumétrica - em aplicações comerciais é altamente desejável usar plastissóis com o máximo de tração volumétrica de sólidos que proporcionará fácil processamento, ou seja, uma maior

concentração com menor viscosidade. A viscosidade aumenta significativamente a frações volumétricas altas.

- Efeito da distribuição do tamanho de partícula - nos plastissóis que possuem distribuição de partícula multimodal, um aumento na quantidade de partículas finas geralmente causa uma queda inicial da viscosidade, que passa por um mínimo e então aumenta.
- Efeito do plastificante - primeiro, desde que os plastissóis são suspensões, a viscosidade do próprio plastificante influencia a viscosidade. Então, um plastificante com viscosidade maior formará um plastisol com maior viscosidade, se todas as demais condições permanecerem constantes. Segundo, a interação entre o plastificante e o polímero pode afetar a viscosidade do plastisol.
- Efeito dos surfactantes - A reologia dos plastissóis é sensível aos surfactantes usados durante o processo de polimerização. Os fabricantes não fornecem qualquer tipo de informação sobre estes surfactantes, que são normalmente derivados de ácidos sulfônicos ou sulfatos alquil.
- Envelhecimento dos plastissóis - Uma importante característica dos plastissóis é aumento de sua viscosidade com o tempo. Esta propriedade é chamada de envelhecimento e é amplamente estudada. Muitos mecanismos podem ser postulados para explicar este fenômeno. O primeiro é o inchamento das partículas devido à dissolução, mas isto não ocorre à temperatura ambiente, exceto para uma quantidade de baixa massa molar. Um segundo

mecanismo pode ser associado com a porosidade dos aglomerados, que podem ser preenchidos com plastificante ao longo do tempo, ou seja, o plastificante, imobilizado pelo efeito capilar, reduziria a concentração efetiva. O terceiro mecanismo é a desaglomeração das partículas secundárias, onde algumas partículas se desintegram em outras partículas menores. Em geral, o aumento de viscosidade é particularmente significativo logo após o preparo do plastisol e torna-se pequeno após duas semanas de armazenamento.

As propriedades reológicas do plastisol são muito importantes e devem ser consideradas em suas aplicações. Por exemplo, em aplicações de revestimento é necessário um plastisol com baixa viscosidade a altas taxas de cisalhamento, causadas pela pistola de aplicação e com alta viscosidade (para evitar seu fluxo) a baixas taxas de cisalhamento, quando o plastisol é gelificado. Por outro lado, em aplicações de rotomoldagem, plastissóis com viscosidade média são mais adequados.

Este comportamento dos plastissóis, a taxas de cisalhamento diferentes, é similar ao comportamento de suspensões de partículas sólidas. Usualmente, dois tipos de comportamento aparecem em suspensões de partículas sólidas:

- Comportamento pseudoplástico ("shear thinning"): a taxas de cisalhamento muito baixas, um "plateau" newtoniano aparece, mas em alguns casos não é possível medi-lo. Após o "plateau", a viscosidade decresce até um segundo "plateau" aparecer. No final da zona pseudoplástica (segundo "plateau"), as partículas da

suspensão formam uma estrutura em camadas. Alguns autores, dizem que o decréscimo na viscosidade não é devido apenas à destruição das estruturas, mas também à liberação de plastificante da estrutura.

- Comportamento dilatante ("shear thickening"): o aumento da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento é favorecido em suspensões com distribuição de tamanho de partícula estreita, onde uma ordenação alta está presente com movimento coordenado das partículas.

Não existem normas e conseqüentemente metodologia baseada testar suspensões porque não há completo conhecimento de como a microestrutura das suspensões controla a reologia destes fluidos até o presente momento, entretanto testes mecânico-dinâmicos são os mais utilizados para realizar testes de cisalhamento.

Uma das maiores dificuldades encontradas em se medir a viscosidade ocorre quando a concentração de partículas é superior a 50% em volume. Isto ocorre porque esses materiais são normalmente muito dependentes da "história de cisalhamento". A simples remoção da amostra do recipiente de armazenamento para colocar no viscosímetro pode causar uma mudança na viscosidade. Suspensões foram estudadas no intervalo de concentração que variou de $0,05 < \phi < 0,68$ em diferentes laboratórios, que usaram diferentes viscosímetros para medir as viscosidades relativas destas amostras. Na concentração de 20% em volume, as viscosidades relativas variaram em 20%, e na concentração de 50% em volume ocorreu grande variação nos dados de

viscosidade. Há duas razões para a variação dos dados, primeiro, não há nenhum padrão de metodologia para testar as amostras de suspensão e a segunda razão é que partículas não esféricas empacotam de forma diferente.

As pastas precisam ser testadas com especial atenção devido a sua história prévia, que pode introduzir complicações adicionais no teste de reologia destes tipos de materiais. O efeito da taxa de cisalhamento na viscosidade da suspensão concentrada dependerá primeiramente das interações partícula-partícula e em menor extensão da deformabilidade das partículas. Claro que esferas duras não são deformadas facilmente em fluxos cisalhantes, mas partículas que possuem formatos mais alongados ficam alinhadas na direção do fluxo e causam uma diminuição na viscosidade do sistema. Em geral, o comportamento da curva viscosidade em função da tensão de cisalhamento de suspensões concentradas será do tipo "shear thinning" (pseudoplástico), ou seja, diminuição de viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento (YOSHIGA, 2004).

2.2.4 Comportamento Térmico do Plastisol

O plastisol quando submetido ao calor pode-se degradar devido à presença da resina de PVC. A degradação é definida como uma série de reações químicas envolvendo ruptura das ligações da cadeia principal da macromolécula. A exposição do polímero de PVC sem estabilização ao calor, a radiação ultravioleta ou gama pode, dependendo da intensidade e do tempo de exposição, causar a liberação de cloreto de hidrogênio com conseqüente formação de seqüências poliênicas e ligações cruzadas na cadeia, resultando em um rápido processo de degradação. Este processo, conhecido por desidrocloração, fica evidente pela

mudança de coloração do PVC para amarelo, ou mesmo marrom quando existem pelo menos 7 ligações duplas consecutivas.

Quando a ruptura das ligações químicas ocorre devido a efeito de temperatura, a degradação resulta do fato da energia térmica adicionada ao sistema ser superior à energia das ligações intramoleculares.

Para que o processo de degradação se inicie é necessário à presença de sítios de reduzida estabilidade na cadeia do PVC, que podem ser considerados defeitos ou irregularidades estruturais. Os mais importantes defeitos podem ser divididos em dois grupos, de acordo com sua origem.

- a-) defeitos decorrentes da reação de polimerização do monômero, incluindo-se ramificações, ligações duplas e finais de cadeias. A presença do cloro ligado a carbono terciário, ou seja, em pontos de ramificação da cadeia, assim como cloro adjacente às ligações duplas, são pontos energeticamente desfavoráveis, portanto susceptíveis à ativação do processo de degradação térmica, sendo que os finais de cadeia atuam de forma distinta.
- b-) grupos contendo oxigênio resultante de reações oxidativas durante a reação de polimerização. A presença de oxigênio pode provocar a reação de oxidação com formação de grupos hidroperóxidos, peróxidos, carbonilas e carboxilas, que são grupos ativadores da reação de iniciação para desidrocloração.

A estabilidade térmica aumenta com o aumento da massa molar ou valor K do polímero. O valor K é um ensaio empregado industrialmente para especificar a massa molecular do PVC e relaciona-se com a viscosidade relativa e a

concentração da solução de PVC. O valor K normalmente varia de 45 (resina de baixa massa molar e copolímeros de cloreto de vinila - acetato de vinila) a 78 (PVC resina de alta massa molar). Quanto maior o valor K, menor o número de finais de cadeia, que são pontos de maior volume livre, vulneráveis à entrada de oxigênio.

Cisão de cadeias e ligações cruzadas podem ocorrer à medida que o processo de degradação se desenvolve, tanto em presença de ar como em atmosfera inerte, com deterioração geral das propriedades de PVC. Assim, na degradação térmica do PVC ocorrem simultaneamente desidrocloração, auto-oxidação e cisão mecano-química. o átomo de cloro próximo ao defeito pode se desprender da cadeia com facilidade, formando o ácido clorídrico, que atua como catalisador desta degradação e o processo se toma auto-catalisado. Para reduzir os fenômenos de degradação, ou seja, para conferir uma maior vida útil ao produto, é comum a utilização dos chamados estabilizantes, aditivos que, por diferentes mecanismos de atuação, reduzem a velocidade de degradação dos polímeros. Muitas vezes ocorre a combinação de diferentes tipos para que haja eficiência de estabilização. Os estabilizantes térmicos atuam no composto de PVC capturando e estabilizando os íons cloreto formados, impedindo a propagação da reação e a conseqüente autocatálise do processo de degradação. Desse modo, o estabilizante térmico não atua no sentido de impedir a degradação do PVC, mas sim de controlar a formação de HCl, evitando que o processo de degradação atinja um estágio que comprometa o desempenho do produto final. O estabilizante utilizado na formulação dos plastisóis combina diferentes mecanismos de atuação preventiva como a eliminação de sítios de iniciação, desativação do HCl, através

da presença do Ca e Zn, e prevenção da oxidação pela presença de fosfitos, que são antioxidantes secundários.

O zinco possui forte efeito de captura do íon cloreto livre, porém o cloreto de zinco formado possui efeito catalisador da reação de desidrocloração do PVC. O cálcio, por sua vez, é bastante efetivo na estabilização desse cloro livre, a partir de uma reação de dupla troca que regenera o composto ativo de zinco e estabiliza o cloro na forma de cloreto de cálcio. A estabilidade térmica do PVC e de seus compostos a uma dada temperatura é definida em função do tempo necessário para que uma das manifestações de degradação atinja determinado nível (certa quantidade de HCl liberado, ou uma intensidade de cor desenvolvida).

2.3. Origem e Estrutura das Argilas e Argilominerais

As argilas sempre estiveram presentes na vida humana e apesar de ser sempre objeto de interesse em seu estudo, somente a partir da segunda metade no século XX, quando o desenvolvimento tecnológico proporcionou meios adequados, para através da pesquisa científica, ter o seu estudo mais aprofundado (CHAGAS, 1996).

As argilas e argilominerais são componentes essenciais dos solos, sendo que a palavra "solo" tem interpretações diferentes, conforme seja usada em agricultura, geologia ou engenharia, dando-lhes sustentação, mantendo sua integridade física, influenciando na sua drenagem e erosão (SOUZA-SANTOS, 1989).

Assim como para a palavra “solos”, as argilas podem receber várias definições, das mais simples às mais complicadas; as argilas são barros, são rochas e são materiais naturais, terrosos, de granulação fina, que geralmente adquirem plasticidade quando umedecidas com água. Pode-se citar que argila é uma mistura de componentes, cujas quantidades relativas determinam suas características e a do solo onde se encontra. Sob o ponto de vista físico-químico, as argilas podem ser consideradas como sistemas dispersos de minerais, nos quais predominam partículas de diâmetro abaixo de 2 μm (GRIM, 1963).

A argila é um material proveniente da decomposição das rochas feldspáticas, durante milhões de anos, sendo muito abundantes na crosta terrestre. Deste fato podemos ter que argila é uma rocha constituída essencialmente por partículas cristalinas extremamente pequenas de um grupo de minerais que recebem o nome de argilominerais. Uma argila qualquer pode ser

composta por partículas de um argilomineral ou por uma mistura de diversos argilominerais (GRIM, 1953).

As argilas além dos argilominerais contêm outros materiais e minerais como matéria orgânica, sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais, e podem conter também minerais não-cristalinos ou amorfos (SOUZA-SANTOS, 1989).

O argilomineral é o mineral que confere às argilas suas principais características e propriedades e recebem este nome por serem predominantes nas argilas, o que visa diferenciá-los de outros minerais que podem estar presentes nas argilas, mas que não possuem suas características nem são predominantes (COELHO, 2007).

Os argilominerais são minerais cristalinos formados por silicatos de Al, Fe e Mg hidratados, apresentam plasticidade quando úmidos, o que permite sua moldagem. Quando secos são duros, e se queimados a temperaturas acima de 1.000⁰C podem adquirir dureza comparável àquela do aço. Portanto, os termos argila e argilomineral referem-se a materiais encontrados na natureza, porém designam coisas diferentes, sendo que o termo argila é mais abrangente, conforme podemos ver na figura 2.12 (SOUZA-SANTOS, 1989).

Figura 2.12 Diferença dos termos argila e argilomineral (CHAGAS, 1996)

Os argilominerais possuem uma estrutura cristalina característica, em camadas (filossilicatos), com lamelas ou fibras, constituídos por folhas contínuas de tetraedros SiO_4^{4-} , que pelo compartilhamento de três de seus quatro oxigênios com outras unidades tetraédricas, dá origem a folhas de tetraedros, e octaedros de $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ (gibbsite) ou $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$ (brucite), que também compartilham oxigênios entre si, dando origem a folhas octaédricas. As folhas tetraédricas e octaédricas possuem dimensões similares, o que permite que compartilhem entre si os oxigênios. A maioria dos argilominerais, naturalmente, é constituída essencialmente por partículas (cristais) com algumas dimensões geralmente abaixo de $2\mu\text{m}$. Os argilominerais são muitas vezes chamados “silicatos em camadas” (“layer silicates”) e “filossilicatos”. Alguns argilominerais podem conter uma fração com dimensões na faixa de 1 a 100 nm, nesta faixa, o material passa a ser denominado de nanométrico.

Os diferentes argilominerais são classificados em grupos com base nas semelhanças em composição química e na estrutura cristalina. O

compartilhamento entre uma folha de tetraedros e uma folha de octaedros, da origem a estrutura em camada denominada 1:1 ou T:O; e uma folha de octaedros pode compartilhar seus oxigênios com duas folhas de tetraedros, uma acima e outra abaixo, como num sanduíche, dando origem a estrutura em camada denominada 2:1 ou T:O:T. Os argilominerais com camadas 2:1 são os mais comuns e abundantes: dos 8 principais grupos de argilominerais, só dois são 1: 1 (grupo da caulinita e serpentina).

Todos os argilominerais são formados por essas unidades estruturais, que se repetem formando planos bidimensionais. As diferenças entre os argilominerais, que permitem sua divisão em grupos, são estruturais e aparecem durante sua formação na natureza. Os íons silício, alumínio e magnésio podem ser substituídos por outros cátions, durante a formação dos argilominerais. Qual cátion substituirá estes íons dependerá da composição do meio no qual o argilomineral está se formando. De uma maneira geral, os cátions substituintes possuem tamanhos similares aos cátions sendo substituídos, porém sua valência é menor, sendo comum a substituição do Si^{4+} por Al^{3+} (na folha tetraédrica) e de Al^{3+} por Mg^{2+} (na folha octaédrica).

As camadas passam a apresentar uma deficiência de cargas contrabalançada pela interação destas camadas negativas com cátions, hidratados ou não. Estes cátions podem estar associados externamente às lamelas, ou intercalados entre elas. Estas substituições, chamadas de substituições isomórficas, são responsáveis pela propriedade das argilas de trocar cátions. A capacidade de troca de cátions (CTC) é uma "medida" do grau de substituições nas camadas em função dos cátions que neutralizam esta carga

negativa, e que geralmente podem ser trocados via reação de troca iônica. Os argilominerais podem apresentar maior ou menor grau de substituição isomórfica, o que permite o seu agrupamento também em função desta propriedade. As substituições isomórficas ocorrem principalmente em argilominerais 2:1. Naqueles de camada 1:1 ocorrem poucas ou nenhuma substituição, e as camadas são basicamente neutras (SANTOS, 1992).

Como exemplo, das estruturas cristalinas dos argilominerais temos:

1- Camada 1:1: o grupo da caulinita é o exemplo mais comum deste tipo de camada (figura 02). É interessante observar que esta estrutura dá origem a um plano de hidroxilas e um plano de oxigênios em cada lado da camada. O grupo da caulinita e o das serpentinas formam os únicos dois grupos de argilominerais com estrutura 1:1.

Figura 2.13 Estrutura 1:1 da caulinita (SOUZA-SANTOS, 1989).

2- Camada 2:1: as esmectitas constituem o grupo de argilominerais 2: 1 (figura 03) mais conhecido e estudado por causa de suas propriedades tecnológicas. O grau de substituição isomórfica é intermediário, o que confere a este grupo a possibilidade de expandir a distância entre lamelas adjacentes (espaçamento basal) pela intercalação entre elas de cátions orgânicos ou inorgânicos, moléculas neutras, polares ou apoiadas. As argilas que possuem a

propriedade de expansão das lamelas são as esmectitas e as vermiculitas, com as esmectitas tendo uma capacidade de expansão maior (BEIOUI, 1995).

Figura 2.14 Estrutura 2:1 das esmectitas (BEIOUI, 1995).

3- Os argilominerais fibrosos possuem estrutura lamelar nas quais as camadas são constituídas por fitas (figura 2.15). A sua organização cristalina consiste nas fitas ligadas entre si pelas arestas longitudinais, semelhantes a calhas organizadas paralelamente, ora com a concavidade para cima, ora com a concavidade para baixo. Os grupos de argilominerais que apresentam esta estrutura são o da paligorskita e o da sepiolita.

Figura 2.15 Estrutura fibrosa da paligorsquita (BRINDLEY, 1980).

2.3.1 Argilas Esmeclíticas.

As argilas esmeclíticas são constituídas por um ou mais argilominerais esmeclíticos que ditam suas propriedades físico-químicos e tecnológicas e por minerais acessórios (principalmente quartzo, feldspatos e mica) que, em geral, não influenciam nas suas propriedades, atuando só como inertes ou enchimento (SOUZA-SANTOS, 1989).

Os argilominerais esmeclíticos são do grupo de camadas 2:1, antigamente eram denominadas de grupo das montmorilonitas(MMT), são constituídas por duas folhas tetraédricas e uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns as folhas, orientadas nos eixos a e b, empilhadas umas sobre as outras, com maior ou menor ordem dependendo dos tipos de argilominerais esmeclíticos. A espessura entre as camadas varia com a natureza do cátion interlamelar.

Nas argilas podem ocorrer substituições isomórficas moderadas, variando com o tipo de argilomineral esmeclítico. Por exemplo, Al³⁺ no lugar de Si⁴⁺ nas

folhas tetraédricas e Mg^{2+} por Al^{3+} nas folhas octaédricas. Por causa dessas substituições, as camadas 2:1 não são eletricamente neutras (possuem carga negativa), com uma deficiência em torno de 0,66 cátions monovalentes por célula unitária. Essa carga negativa é equilibrada por cátions interlamelares hidratados, principalmente Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , H_3O^+ e Fe^{3+} , os chamados cátions trocáveis.

Quando argilominerais esmectíticos anidros são colocados em água ou em ambientes úmidos, como as camadas 2:1 estão ligadas frouxamente, os cátions trocáveis se hidratam, entra água e o espaçamento basal aumenta (14Å - 15Å). Se estiverem desidratados, sua distância interplanar basal é de até 10 Å (SOUZA-SANTOS, 1989).

2.3.2 Argilas Bentoníticas

Bentonita é o nome genérico da argila composta predominantemente pelo argilomineral montmorilonita (55-70%), do grupo das esmectitas, independente de sua origem ou ocorrência. As esmectitas possuem como características principais o alto poder de inchamento, até 20 vezes seu volume inicial, atingindo espaços interplanares de até 100 Å, alta área de superfície, capacidade de troca catiônica (CTC) na faixa de 60 a 170 meq/100g e tixotropia. O efeito combinado dessas características com inserção de algumas moléculas orgânicas ou cátions metálicos trocáveis conferem a bentonita propriedades bastante específicas, que têm justificado uma vasta gama de aplicações nos mais diversos segmentos (WRIGHT, 1992).

Um dos métodos para classificar as bentonitas é justamente baseado na capacidade de expansão do mineral pela absorção de água. Bentonitas sódicas expandem mais e apresentam um aspecto de gel, enquanto que as bentonitas cálcicas expandem menos ou simplesmente não expandem (SOUZA-SANTOS, 1989).

Expostas à umidade atmosférica, as bentonitas sódicas adsorvem água, apenas o correspondente a uma camada monomolecular de água em torno de cada partícula. Em meio aquoso, a bentonita sódica adsorve continuamente várias camadas de moléculas de água inchando e aumentando de volume. A adsorção de água, de modo contínuo, para bentonita sódica, provoca um desfolhamento ou delaminação individualizado das camadas 2:1 dos cristais até completa dispersão em água, proporcionando à bentonita sódica os seus usos tecnológicos exclusivos típicos e característicos (WRIGHT, 1992)

Bentonitas que não incham são constituídas por argilominerais esmectíticos, cujo cátion trocável é o cálcio, podendo ser também, isolado ou conjuntamente, o magnésio, o hidroxônio, o potássio, o ferro e o alumínio. Expostas à umidade atmosférica, as bentonitas cálcicas adsorvem água até uma quantidade correspondente a três camadas moleculares; em meio aquoso a adsorção de mais camadas de moléculas de água não ocorre; o inchamento é pequeno e as partículas se depositam rapidamente quando em dispersões aquosas (FOSTER, 1955).

As argilas são geralmente incompatíveis com polímeros hidrofóbicos por causa da sua natureza hidrofílica. Visando aumentar a compatibilidade entre a argila e o polímero, as argilas são tratadas com sais quaternários de amônio, onde

ocorre uma reação de troca iônica entre o sódio das montmorilonitas e o surfactante amônio do sal.

2.4 Nanotecnologia e Nanocompósitos

2.4.1 Nanotecnologia

A história da humanidade pode ser estudada com a evolução dos materiais através dos tempos. Esta evolução compreende períodos históricos e a sua classificação pode ser traduzida relação aos materiais, separando-se por idades. Temos a idade da pedra, idade do bronze, idade do ferro, idade do aço, idade dos polímeros, idade do silício. O ciclo atual traz grandes avanços em diversas áreas de pesquisa, ocasionando expansão muito grande com o desenvolvimento de novas invenções. A responsabilidade por este avanço é a nanotecnologia que está aparecendo como a próxima revolução tecnológica, com eventuais efeitos sobre todos os aspectos da vida.

Nanotecnologia é uma ciência interdisciplinar, das quais podemos citar engenharia, química, física, biologia, ciência da computação entre outras, estando relacionada à manipulação da matéria ao nível molecular. Átomos e moléculas se unem porque têm formas complementares que se encaixam, ou cargas que se atraem, visando a criação de novos materiais, substâncias e produtos, com uma precisão de átomo a átomo. De ambientalistas a estrategistas militares, há o consenso de que o crescimento da capacidade da construção molecular - manufatura molecular, fabricação molecular - mudará profundamente o mundo atual em que vivemos.

A nanotecnologia traz uma evolução radical em relação à utilização de materiais afetando todos os aspectos da economia, pois, através desta

manipulação, permite que materiais usados em aplicações corriqueiras tenham suas propriedades alteradas de forma muito mais substancial do que os processos utilizados atualmente, proporcionando uma nova gama de aplicação para eles, além de possibilitar a criação de novos materiais para utilização específica.

A nanotecnologia é a utilização de um novo modo científico e tecnológico de trabalhar, manipular e controlar a estrutura e o comportamento da matéria no nível atômico e molecular. Para compreender a escala de atuação desta tecnologia, um nanômetro é a bilionésima parte de 1 metro, isto significa algo em torno de 50 mil vezes mais fino do que um fio de cabelo enquanto as dimensões atômicas podem chegar à décima parte de um nanômetro (CAO, 2004).

Figura 2.16 Representação de medida nanométrica (CAO, 2004).

A aplicação de materiais nanoestruturados e das nanotecnologias para produzi-los está se desenvolvendo rapidamente e através de uma listagem de

suas aplicações podemos ter uma mínima idéia de suas potencialidades, algumas aplicações já estão sendo comercializadas e algumas são:

- Sensores de gases; para detectar a presença de gases nocivos, o aroma que caracterizam bebidas, perfumes e produtos alimentícios.
- Sistemas fotovoltaicos: para a conversão de energia solar.
- Novos materiais de elevada relação resistência/massa para aplicações diversas com aeroespaciais, biomédicas e meios de transporte.
- Materiais com melhores características de barreira contra gases, para aplicações como embalagens de produtos alimentícios, podendo inclusive indicar o estado de conservação dos alimentos.
- Materiais para a filtração e catálise.
- Materiais para revestimento superficial com resistência as intempéries muito melhores. e outras (DI VENTRA, 2004).

2.4.2 Nanocompósitos

A existência de híbridos sempre povoou a imaginação dos seres humanos, seres fantásticos resultantes da união com outros seres, explorando as qualidades de cada um, como os centauros que aliavam a inteligência do ser humano com a força e a capacidade de deslocamento do cavalo. Na própria natureza existem esses híbridos podendo ser encontrados tanto entre os animais como, por exemplo, o burro (cruzamento da égua com o jumento) como os materiais híbridos sintetizados através de processos químicos em meio aquoso, sob condições de pressão e temperatura ambientes, com mecanismos de "automontagem"

envolvendo interações eletrostáticas, ligações de pontes de hidrogênio ou forças de van der Waals. Alguns exemplos são o nacre (revestimento das pérolas) que consiste em lamelas nanométricas de carbonato de cálcio (CaCO_3) dispersas numa mistura de proteínas e polissacarídeos, assim como os ossos, os dentes e as conchas de alguns moluscos (DAGANI, 1999).

O compósito pode ser definido como um material formado por dois ou mais componentes diferentes, que oferece propriedades que não são possíveis de se obter a partir dos seus componentes individuais.

O nanocompósito é um material híbrido que constitui uma nova fase de materiais bifásicos, onde uma das fases possui dimensões em escala nanométrica. Tal como acontece nos compósitos tradicionais, um dos componentes serve de matriz, na qual as partículas do segundo material se encontram dispersas. Os componentes de um nanocompósito podem ser de natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou ainda orgânica/orgânica (GRASSMAN, 2002).

As propriedades dos materiais nanométricos, pela suas características, não são resultantes da soma das propriedades individuais dos componentes de cada fase. Um bom exemplo de um nanocompósito é um vidro dopado com pequenas partículas metálicas, que é um material colorido e altamente transparente, exibindo uma única banda de absorção no visível. Uma vez que pela própria definição de nanocompósitos as dimensões e o espaçamento entre os grãos da nanofase devem ser muitos menores que o comprimento de onda da luz visível, pode-se obter materiais opticamente transparentes, como o exemplo citado

anteriormente, com propriedades que seriam inimagináveis de se obter em outros materiais.

A possibilidade de se combinar propriedades de compostos orgânicos e inorgânicos em um único material é um desafio antigo. O conceito de materiais híbridos orgânico/inorgânicos emergiu recentemente, com pesquisas em materiais mais sofisticados, com altos valores agregados. O estudo de nanocompósitos orgânico/inorgânicos expandiu este campo de investigação, principalmente os baseados em polímeros devido as possibilidades de novas aplicações em razão da melhoria das propriedades. As cargas mais adicionadas são as esféricas (sílica, metal e outras partículas orgânicas e inorgânicas), fibrosas (nanofibras e nanotubos) e partículas lamelares (grafite, silicatos laminados e outros materiais lamelados) (VAIA, 2002).

A incorporação de cargas inorgânicas em polímeros origina materiais com maior resistência mecânica, maior estabilidade térmica, propriedades ópticas, magnéticas ou elétricas superiores. A utilização de nanocristais como cargas permite ainda alcançar propriedades interessantes que têm sido atribuídas a nanopartículas tais como efeitos quânticos de dimensão, propriedades de transporte e propriedades magnéticas únicas. As cargas tendo dimensões nanométricas (1-500 nm) apresentam uma área superficial elevada, promovendo melhor dispersão na matriz polimérica e por isso uma melhoria das propriedades físicas do compósito que dependem da homogeneidade do material e da dispersão das nanopartículas. Alguns sistemas polímeros-carga podem ter problemas na interfase dos componentes e é necessária a adição de um terceiro

componente chamado compatibilizante para se obter as propriedades desejadas (MANN, 2001).

A utilização de nanocompósitos de matriz polimérica permite em muitos casos encontrar um compromisso entre um elevado nível de desempenho, que pode ser resultado da sinergia entre os componentes, e um baixo custo, devido à utilização de menor quantidade de carga.

A aplicação de nanopartículas como cargas é interessante, pois apresentam propriedades distintas dos materiais macrocristalinos quimicamente análogos. Existem diversos estudos mostrando as alterações nas propriedades óticas, elétricas e/ou mecânicas de um material, à medida que se passa da forma macrocristalina para um material constituído por partículas de dimensões nanométricas. Podemos citar propriedades físicas de nanomateriais semicondutores, fotoluminescência de nanocompósitos, preparados pela inserção de nanopartículas de semicondutores em matrizes poliméricas (WALT, 2001).

As alterações das propriedades dos nanocompósitos de matriz polimérica estão relacionadas com o grau de dispersão das nanopartículas e com a interação química específica entre as cargas e o polímero. Por causa das dimensões nanométricas, essas interações podem influenciar a dinâmica molecular do polímero resultando em alterações significativas nas suas propriedades físicas, como o comportamento térmico e/ou mecânico. Bershtein et al. investigaram um material constituído por nanopartículas de SiO_2 inseridas em poli(imida) e concluíram que a formação de ligações químicas entre as nanopartículas e determinados grupos terminais da poli(imida), confina o espaço acessível às cadeias poliméricas. Segundo estes investigadores, o confinamento espacial das

cadeias poliméricas influencia a dinâmica molecular do polímero, resultando em alterações da sua estabilidade térmica e temperatura de transição vítrea. Outros estudos fazem correlação entre tamanho de partículas e transparência, uma influência da morfologia das nanopartículas na cinética de cristalização da poliamida e outros. As cargas nanométricas, por possuírem diferenças entre si, como por exemplo, na resistência térmica, ou reatividade química faz que a sua utilização esteja relacionada com a aplicação pretendida do produto (GILMAN, 2000).

Entre as cargas mais comuns em nanocompósitos de matriz polimérica, encontram-se os carbonatos, os sulfatos, os alumino-silicatos e os óxidos metálicos (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO) As argilas e os silicatos lamelares, como por exemplo a montmorilonita(MMT), saponita, vermiculita entre outras, estão entre os outros tipos de cargas que têm sido muito investigadas. As nanopartículas de semicondutores, tais como CdS , ZnS , ou CdSe , têm também sido muito usadas devido às suas propriedades ópticas. Outras cargas são as nanopartículas de TiO_2 com aplicação na indústria de revestimentos e tintas e de SiO_2 para conferir maior resistência mecânica ou características retardadoras de chama aos nanocompósitos (OU,1998).

Um aspecto importante na preparação de nanocompósitos é a reduzida afinidade química entre as cargas inorgânicas (natureza hidrofílica) e o polímero (predominantemente hidrofóbico) e uma maneira de melhorar a compatibilidade entre os materiais é através da modificação química superficial das partículas dos componentes. Para isso é usado um agente que promove a compatibilização química entres os componentes por intermédio de pontes de hidrogênio,

interações eletrostáticas ou por ligações covalentes na interface inorgânica/orgânica. Um dos exemplos, conforme mostra a figura 2.17 é a utilização de alcóxissilanos para a modificação de superfícies de sílica (ZHU,2001).

Figura 2.17 Representação dos alcóxissilanos para a modificação de superfícies de sílica (NASSAR, 2002).

Para estabelecer interações químicas/físicas entre os componentes do nanocompósito existem duas estratégias principais, sendo que uma delas passa por provocar a passividade orgânica da superfície das partículas inorgânicas (figura 2.18a) e a outra consiste na inserção prévia de um monômero hidrofílico na cadeia polimérica (figura 2.18b). Estas duas perspectivas serão seguidamente descritas, recorrendo a exemplos de materiais híbridos contendo nanopartículas de SiO₂, um dos tipos de cargas mais usadas na preparação de nanocompósitos de matriz polimérica. Os mesmos princípios de modificação de superfície podem ser adaptados para outros tipos de cargas e polímeros (NASSAR, 2002).

Figura 2.18. a) Procedimentos de modificação química de superfícies inorgânicas: 1-esterificação à superfície; 2-adsorção de polímeros; 3-ligação de moléculas orgânicas à superfície; b) Esquema de uma cadeia polimérica com grupos alcóxido pendent (KOBAYASHI, 2003).

Os procedimentos mais comuns na formação de um ambiente hidrofóbico na superfície de nanopartículas de SiO_2 é esquematizado na figura 2.18. O mais simples é o rota 1 da figura 2.18a, que consiste em reações de substituição na superfície da sílica. As partículas assim tratadas dispersam em solventes orgânicos e podem ser usadas posteriormente em métodos que envolvam polimerização em suspensão ou em emulsão. A figura 2.18 mostra o trabalho de Foshiera et al., que modificaram a superfície de partículas de sílica com amino-propil-metoxi-silano (APMS) com o objetivo de acoplar moléculas orgânicas na superfície da sílica, tais como a anilina, a benzilamina e a p-anisidina. O APMS

também é usado como agente intermediário no revestimento com sílica de colóides de ouro, prata e cobalto (KOBAYASHI, 2003).

A rota 2 da figura 2.18a demonstra a maneira de tornar a superfície de sólidos inorgânicos hidrofóbica pela interação de polímeros ou surfatantes orgânicos com a superfície das partículas inorgânicas. O surfatante atua como estabilizante das partículas coloidais inorgânicas e das partículas poliméricas e com esse método as cargas dispersam mais facilmente nos monômeros ou em solventes orgânicos, entretanto a adição do estabilizante pode ter consequências indesejáveis na reologia e estabilidade da dispersão, pois o polímero pode evitar a agregação das partículas inorgânicas, mas também pode provocar a sua floculação estabelecendo pontes entre as partículas. A quantidade de polímero adsorvida depende de vários parâmetros tais como a massa molar, o tipo de unidades estruturais e o tipo do polímero. Além desses fatores também é importante a composição da superfície da partícula inorgânica, as características do meio dispersante (RAJAGOPALAN, 1997).

A rota 3 da figura 2.18a mostra o processo de ligação de moléculas orgânicas na superfície do sólido inorgânico por intermédio de ligações covalentes. No caso de óxidos metálicos ricos em grupos hidroxílicos superficiais, estes reagem com moléculas orgânicas substituídas, do tipo $RM'X_3$, em que M' é um metal, X são grupos hidrolisáveis (aminas, halogênios, ou alcóxido), e R é um grupo orgânico não hidrolisável (por ex: cadeias lineares longas), estabelecendo-se ligações do tipo $M-O-M'$. Os reagentes mais comuns neste procedimento são os cloro-silanos, os alcoxi-silanos e os organotitanatos. A reatividade de superfícies inorgânicas depende das condições de síntese, e por vezes o

processo acima descrito requer um tratamento prévio da superfície. O número de grupos hidroxílicos superficiais é influenciado pela história térmica e por fatores como o pH ou força iônica. O controle das espécies iônicas presentes na solução pode ser também determinante no processo de derivatização da superfície, e da compatibilização das cargas com matrizes orgânicas (RAJAGOPALAN, 1997).

A figura 2.18b mostra o outro método de promover a compatibilidade entre as partículas inorgânicas e o polímero feita com a inserção direta de unidades com caráter hidrofílico na cadeia polimérica da matriz. Outro modo é iniciar o processo de polimerização a partir de monômeros que possuam grupos hidrofílicos/hidrofóbicos, que pode-se obter materiais híbridos homogêneos, mas as condições de preparação têm de ser muito bem controladas.

Os estudos sobre nanocompósitos de matriz polimérica são recentes e não existe uma classificação inequívoca sobre os materiais nanocompósitos e seus métodos de síntese. Uma classificação baseia-se no tipo de ligações químicas da sua interface inorgânica/orgânica e divide os materiais em classe I e II. Classe I são os que possuem ligações fracas entre os componentes (ligações de van der Waals, pontes de hidrogênio ou interações eletrostáticas) e classe II são os que apresentam ligações fortes entre a fase inorgânica/orgânica (ligações covalentes ou ionoméricas). Entretanto, como a separação entre as duas classes são muito pequenas, têm materiais que apresentam características comuns às duas categorias (RAJAGOPALAN, 1997).

A preparação de nanocompósitos de matriz polimérica pode ser feita de maneiras diversas e as principais são: a mistura simples dos componentes; a síntese das nanopartículas e a polimerização *in situ* da matriz.

Entretanto a preparação de um nanocompósito pode ser feita usando mais de um método, como por exemplo, a intercalação. Intercalação é um processo que consiste na inserção de um dos componentes na estrutura do outro e pode ser feita de diversas maneiras, através da mistura simples, que é a inserção do polímero em espaços vazios da estrutura do sólido inorgânico, e a polimerização *in situ*, quando os monômeros intercalados são posteriormente polimerizados..

A síntese de nanocompósitos é para buscar uma distribuição uniforme das cargas na matriz polimérica e uma boa adesão na interface dos dois componentes. O método de mistura simples é a maneira mais expedita e econômica de preparar nanocompósitos obtendo-se bons resultados, mas com os métodos de polimerização *in situ*, ou alternativamente, a síntese das cargas *in situ*, por permitirem um controle à escala molecular, pode-se preparar nanocompósitos com composição e microestrutura controlada(RAJAGOPALAN, 1997).

2.4.2.1 Nanocompósitos Silicato-Polímero

Os sistemas mais utilizados para a formação de nanocompósitos e com maior interesse em pesquisa são os processos de obtenção de nanopartículas através do tratamento de argilas e a sua dispersão em polímeros.

Os trabalhos desenvolvidos com argilas são consequência de uma progressão nesta área, pois esta combinação tem sido usada nas últimas duas décadas para produzir compósitos de alta performance. O objetivo sempre foi fazer uso de propriedades inerentes das entidades envolvidas, propriedades estas

que estão fundamentalmente ligadas à estrutura básica destes materiais como ligações químicas primárias e arranjo atômico (MATTHEWS, 1994).

A associação entre os altos módulo de elasticidade e resistência mecânica das micrométricas fibras cerâmicas com a tenacidade, a baixa densidade e a facilidade de processamento de vários polímeros propiciou a fabricação de materiais com propriedades especiais não existentes nos materiais de origem. Tais compósitos vêm sendo utilizados em dispositivos avançados nas indústrias automotiva e aeroespacial. As possibilidades de utilização desses novos materiais ficaram restritas, em função das dimensões dos componentes dos compósitos envolvidos, que são feitos na escala micrométrica.

Para aumentar as possibilidades de utilização desses materiais, é necessário que ocorra uma maximização da interação entre os componentes do compósito, que significaria a utilização das potencialidades intrínsecas de cada material com a ampliação do número de superfícies e interfaces se vê necessária e a partir dessas necessidades que surgiu a conceito de trabalhos com as argilas em tamanho nanométrico (ESTEVES, 2004).

Os primeiros trabalhos feitos com a dispersão de argilas em polímeros foram na década de 80, mas não são considerados como nanocompósitos porque os resultados obtidos não apresentaram grandes modificações das propriedades em relação com a matriz sem carga. O começo dos nanocompósitos utilizando argilas é estabelecido com os trabalhos da empresa Toyota, com a esfoliação de argilas em uma matriz de poliamida 6. Esses desenvolvimentos foram feitos no final da década de 80 e início da década de 90, com os resultados mostrando significativo aumento das propriedades de reforço dos polímeros. Após esse

trabalho, houve um aumento do número de pesquisas sobre nanocompósitos com a grande maioria de polímeros como, por exemplo, o polipropileno (PP), polietileno (PE), poliestireno (PS), poli(cloreto de vinila) (PVC), copolímero de acrilonitrila butadieno estireno (ABS), polimetilmetacrilato (PMMA), polietileno tereftalato (PET), copolímero de etileno acetato de vinila (EVA), policarbonato (PC), poliuretanos (PU), entre outros (CHENG, 1999), (ESTEVES, 2004), (JORDAN,2005) (KOJIMA, 1993), (LEPOITTEVIN, 2003).

Os nanocompósitos de silicato e polímero são formados com matriz de polímeros e carga de silicatos, com as partículas desses silicatos tendo ao menos uma dimensão da ordem de nanômetros. Essa alta relação anisométrica, que fornece elevadas áreas de contato entre o polímero e a carga, é a responsável pelas propriedades remarcáveis dos nanocompósitos argilas/polímeros.

Para a utilização em nanocompósitos poliméricos, existem três tipos de partículas dos silicatos: partículas com três dimensões nanométricas, como as nanopartículas de sílica esféricas, obtidas por método sol-gel in situ; partículas com duas dimensões nanométricas, como, por exemplo, os nanotubos de carbono, intensamente estudados como nanocargas reforçadoras já que proporcionam propriedades excepcionais aos materiais; e o terceiro caso, com apenas uma dimensão nanométrica, como por exemplo, as argilas lamelares (CHEN, 1999).

As argilas mais utilizadas para a formação de nanocompósitos são as argilas esmectíticas como: montmorilonita, saponita, vermiculita, entre outras, tendo sua estrutura lamelar com lados de ordem micrométrica e a espessura de ordem nanométrica, Esta estrutura lamelar é responsável pelas propriedades

diferenciadas dos seus nanocompósitos como maior resistência ao calor, maiores propriedades de barreira, aumento da biodegradabilidade dos polímeros biodegradáveis e melhoria das propriedades mecânicas.

Os novos materiais obtidos apresentam um progresso muito grande em relação aos compósitos pois estes precisam de teores entre 10 a 50% de cargas. Nos nanocompósitos os teores de cargas podem ser de 1 a 5% com vantagens técnicas e econômicas (MAZUMDAR, 2002).

Nos compósitos, as cargas orgânicas são adicionadas com o objetivo de modificar propriedades como dureza, estabilidade térmica, isolamento elétrico, opacidade e brilho. No entanto a diferença da energia superficial e da elasticidade entre matriz polimérica e as cargas inorgânicas provocam um decréscimo de outras propriedades como resistência e rigidez. Portanto em compósitos, as formulações têm que ser feitas levando em consideração os ganhos de propriedade que se deseja e as perdas de propriedades que ocasionam.

Nos nanocompósitos, devido ao grau de dispersão das partículas das cargas, costuma-se encontrar efeitos sinérgicos quanto às propriedades mecânicas, térmicas e permeabilidade a gases. Diversos setores da indústria podem ser beneficiados por estes novos materiais, principalmente os setores automotivos, de embalagens alimentícias e de produtos de alta performance da construção civil e aeroespacial (KRISHNAMOORTI, 2000).

Dependendo da natureza dos componentes usados em sua obtenção (as camadas de silicato, cátions orgânicos e a matriz polimérica), três tipos de estruturas dos compósitos poliméricos com argilas minerais podem ser obtidos conforme mostra a figura 2.19.

Figura 2.19. Tipos de estruturas dos nanocompósitos poliméricos (KRISHNAMOORTI, 2000).

1) Estrutura de fases separadas ou imiscíveis (microcompósito): ocorre quando a estrutura do silicato permanece sem alterações. O polímero apenas envolve as estruturas sem conseguir ficar entre as lamelas do silicato. Essas estruturas não são consideradas nanométricas, pois a não intercalação do polímero nas camadas dos silicatos dá origem a estruturas de dimensões micrométricas.

2) Estrutura intercalada: ocorre quando o polímero consegue ficar entre as camadas das lamelas dos silicatos, mas a morfologia das argilas não se altera. Esses materiais são os mais comuns dos nanocompósitos, por sua obtenção ser considerada menos complicada.

3) Estrutura esfoliada: ocorre quando as camadas lamelares dos silicatos estão completamente e uniformemente dispersas e o polímero está intercalado de

maneira desordenada entre as camadas. Essa é a forma desejada de um nanocompósito, pois com a esfoliação das camadas, a separação das lamelas aumenta muito a área de interação entre o polímero e o silicato aumentando assim as suas propriedades. Esta é a forma desejada e procurada para a maior parte dos nanocompósitos polímero/silicato e é de difícil obtenção (SZÁZDI, 2007).

Alguns autores ainda consideram como uma outra estrutura contendo estruturas esfoliadas e intercaladas, esta ocorrência está mais relacionada ao processo de compatibilidade entre a matriz polimérica e o silicato.

As técnicas de caracterização principais para a caracterização das diferentes estruturas das partículas de silicato no nanocompósitos são a difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

Devido a sua facilidade e disponibilidade, o DRX é o método mais comumente usado para investigar a estrutura de nanocompósitos. O monitoramento de posição, forma e intensidade da reflexão basal das camadas podem identificar a estrutura dos nanocompósitos. A figura 2.20 mostra os padrões de raio-X esperados para as estruturas imiscíveis dos nanocompósitos, a figura 2.20a mostra os padrões de raio-X para a estrutura intercalada e a figura 2.20b mostra os padrões de raio-X para a estrutura esfoliada (ALEXANDRE, 2000).

Figura 2.20 Padrões de DRX de nanocompósitos (ALEXANDRE, 2000).

2.4.2.2 Preparação de Nanocompósitos Silicato-Polímero

Os principais métodos de preparação de nanocompósito polímero-argila são os seguintes (ESTEVES, 2004):

1) Método com solvente comum (delaminação e adsorção)

Consiste em dissolver a argila e o polímero em um solvente apropriado, agitando-se a solução, as camadas lamelares são esfoliadas e delaminadas devido às forças fracas de adesão das camadas. O polímero então é adsorvido dentro das camadas delaminadas e quando o solvente se evapora, as camadas se

rearranjam, resultando na intercalação polímero/silicato, formando o nanocompósito.

Este método está sendo muito utilizado com polímeros solúveis em água, como o Poli (álcool vinílico) (PVOH), Poli (óxido de etileno) (PEO), Poli (vinilpirrolidona) (PVPyr) e Poli (ácido acrílico) (PAA). Além, dos polímeros solúveis em outros solventes orgânicos, como o polietileno de alta densidade (PEAD) com uma mistura de xileno e benzonitrila e dos insolúveis em solventes orgânicos, como as poliimidas.

O grupo de pesquisas da Toyota demonstrou as propriedades e as sínteses dos nanocompósitos silicato/Poliimida, que revelam a redução da permeabilidade a O_2 , H_2O , He e CO_2 .

Figura 2.21 Nanocompósito com solvente comum (ESTEVES, 2004).

2) Método de intercalação com monômero (Polimerização *in situ* entre as camadas de argilas)

Consiste em intercalar um sistema catalítico necessário para a reação de polimerização na região interlamelar das argilas, introduzir o novo sistema no reator de polimerização e realizar a reação. A polimerização do monômero ocorre entre as camadas de argila, resultando um aumento entre a distância das

camadas. As folhas de silicato ficam nanométricamente dispersas de forma homogênea no final da polimerização.

O primeiro nanocompósito argila/polímero sintetizado foi através deste método de obtenção pelo grupo do CRDL da Toyota, que foi chamado de nanocompósito de nylon 6 / argila híbrida(NCH). O mesmo é obtido através da polimerização por abertura do anel da ϵ -caprolactama. Estes materiais com 2 a 5% de montmorilonita apresentam aumentos significativos na resistência a tração, no módulo de elasticidade, na temperatura de distorção térmica (HOT) e na resistência a absorção a água (ESTEVES, 2004).

Figura 2.22 Nanocompósito com intercalação com monômero (ESTEVES, 2004).

3) Método com de intercalação com polímero fundido

Consiste em misturar as camadas lamelares, modificadas ou não, com a matriz polimérica no estado fundido, aplicando um torque à solução, e se a superfície das camadas forem compatíveis com a escolha do polímero, este pode difundir-se entre os espaços interlamelares e formar um nanocompósito intercalado ou esfoliado. Nesta técnica não é necessário o uso de solvente.

No método de intercalação com polímero fundido estão sendo estudados os nanocompósitos: Poli(eterimida) (PEI)/montmorilonita, apresentando maior

resistência ao solvente e melhorias das propriedades térmicas comparadas ao PEI puro; os PP/montmorilonita; os PS/montmorilonita; Nylon6/montmorilonita; EVA/montmorilonita e argilas orgânicas modificadas (ESTEVES, 2004).

Figura 2.23 Nanocompósito com intercalação polímero fundido (ESTEVES, 2004).

4) Método de polimerização e síntese do próprio nanocompósito simultâneos

Consiste em usar uma solução aquosa de polímero para a formação de silicatos in situ. Essa técnica é adaptada para polímeros solúveis em água, como a Poli (acrilonitrila) (PAN), Poli (anilina), nanocompósitos argila/ resina acrílica e PMMA.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais, procedimentos e os métodos de ensaios utilizados para a obtenção dos materiais e o desenvolvimento da pesquisa. As matérias primas utilizadas, argilas, polímeros e outras, estão descritas com as suas propriedades e a procedência e a metodologia de obtenção, quando significativa.

3.1 Materiais

Os materiais utilizados para o desenvolvimento das pesquisas foram os seguintes:

Resina de PVC

Nome: poli(cloreto de vinila) de micro-suspensão - NORVIC P75LAT

Procedência: BRASKEM S.A.

Características:

Valor K: 75 ± 1

Materiais Voláteis: $\leq 0,5\%$

Extraíveis em metanol: $\leq 3,5\%$

Granulometria: retido em $63 \mu\text{m} \leq 1,0\%$

Viscosidade "Brookfield" (NORVIC P75LAT:DOP = 100:60): $\leq 5000 \text{ cP}$; 2 horas de envelhecimento; modelo RVTD; haste n.6; 20 rpm.

Viscosidade Severs (NORVIC P75LAT:DOP = 100:60): ≤ 12000 cP; 2 horas de envelhecimento; 90psi; diâmetro do bico 0,150 cm

Finura North: $\geq 2,5$

Temperatura de Gelificação (NORVIC P75LAT:DOP = 100:60): 70°C

Temperatura de Fusão (NORVIC P75LAT:DOP = 100:60): 165°C

Dureza Shore A (NORVIC P75LAT:DOP = 100:60 durante 15 segundos a 23°C): 80/75

Massa Específica (NORVIC P75LAT:DOP = 100:60): 1,22 g/cm³

Estabilizante Térmico

Nome: Plastabil AT-15 L:10 Cálcio/Zinco

Procedência: INBRA Indústrias Químicas Ltda.

Características:

Nome químico: estabilizante a base de compostos de cálcio, zinco e fosfitos orgânicos.

Teor de cálcio: 0,56 - 0,84%

Teor de zinco: 1,12 - 1,68%

Teor de fósforo: 3,3-3,7%

Aspecto: líquido amarelo

Plastificante: DINP

Nome: Di Iso Nonil Ftalato

Procedência: ELEKEIROZ . - Indústrias Químicas

Características:

Densidade a 20°C: 0,974 g/cm³

Viscosidade a 20°C: 110 cP

Índice de Refração a 20°C: 1,486

Ponto de Fulgor Mínimo: 220°C

Índice de Acidez: 0,10 mg KOH/g

Voláteis, 1h a 130°C: 0,060%

Cor (Hazen): 30

Teor de Água: 0,10%

Teor de Éster: 99,0%

Odor: Característico

Argilas Esmeclítica Comercial Sódica

Bentonita Sódica Natural - Argel-35

Características:

Umidade: máx. 13,0%

Granulometria:

200 mesh (retido via seca): máx. 12,0%

350 mesh (retido via úmida): máx. 2,0 %

Inchamento: min. 35,0 ml

Ph: 6,0 a 7,0

Densidade aparente: 0,85 g/cm³

Dispersante: ATPEG 400

Nome: Polietileno Glicol

Procedência: Oxiteno.

Características:

Massa Molecular Média: 402,9

Densidade a 20°C: 1,1271 g/cm³

Viscosidade a 20°C: 6,8 cSt

Índice de Acidez: 0,0 mg KOH/g

Teor de Água: 0,0%

Odor: Característico

3.2 Métodos

A metodologia empregada neste trabalho foi feita com a preparação de 5 tipos de materiais para serem analisados. A primeira amostra foi o plastisol puro, sem a presença de argilas e, portanto não é um nanocompósito. Esta amostra serve como base para a definição das propriedades do plastisol e foi identificada como Branco.

A segunda amostra foi feita com a utilização de uma argila organofílica comercial importada, denominada Cloisite 30B. A razão da escolha desta argila é porque é a mais utilizada para os nanocompósitos silicato-polímero. Ela foi identificada como Clo.

As outras 3 amostras foram efetuadas com a utilização de uma argila esmectítica sódica comercial denominada Argel 35 preparadas de maneiras diferentes no entanto sem que seja feita a sua modificação para organofílica.

3.2.1 Preparação das argilas

Com a argila Argel 35 foram preparadas 3 amostras de nanocompósitos. A primeira foi feita com a argila sem tratamento, pois serve de parâmetro para o comparativo entre os nanocompósitos preparados sem a Argel e com os métodos de preparação da argila. Esta amostra foi identificada como APR.

Para as outras duas amostras, a argila sofreu um processo de transformação através de dispersão mecânica. Após este processo, os outros dois nanocompósitos foram formulados. A preparação da argila Argel 35 foi da seguinte maneira:

Para a primeira preparação, a argila foi dispersa em água através de agitação mecânica e após estar totalmente dispersa, a agitação mecânica continuou por 20 minutos, para garantir a completa dispersão. Depois a mistura permaneceu em repouso por 24 horas para promover o inchamento das camadas lamelares da bentonita. Após este tempo, a mistura foi seca em spray dryer, operando com 150^oC de temperatura de secagem. Com a argila seca, preparou-se uma amostra que foi identificada como ASR.

A preparação da argila para a outra amostra foi feita utilizando polietileno glicol 400. Misturou-se a argila e o PEG e em seguida foi feita a dispersão em água pelo mesmo processo anterior, isto é, a dispersão da mistura de PEG e argila foi feita por agitação mecânica e após estar totalmente dispersa, a agitação mecânica continuou por 20 minutos, para garantir a completa dispersão. Depois a mistura permaneceu em repouso por 24 horas para promover o inchamento das camadas lamelares da bentonita. Após este tempo, a mistura foi seca em spray

dryer, operando com 150⁰C de temperatura de secagem. Com a mistura argila e o PEG seca, preparou-se uma amostra que foi identificada como APS.

As 5 formulações feitas para este trabalho estão apresentadas na tabela 3.1. A quantidade de argila no composto está próxima de 1% devido que as formulações de nanocompósitos com PVC, sejam consideradas as proporções de argila em relação à resina de PVC.

Tabela 3.1 Formulações utilizadas no trabalho

Amostra	PVC(g)	DINP(g)	Estabilizante(g)	Argel(g)	Cloisite(g)	Dispersante(g)
APR	200	120	2	4	-	-
APS	200	120	2	4	-	-
ASR	200	120	2	4	-	2
Clo	200	120	2	-	4	-
Branco	200	120	2	-	-	-

A preparação dos plastissóis foi feita com cada uma das formulações definidas, misturando no agitador a vácuo SEMCO durante 20 minutos a 7,0 Kgf/cm² e 50 rpm para desaeração. A emulsão resultante foi utilizada para a confecção dos corpos de prova e para os ensaios de viscosidade.

3.2.2 Confecção de corpos-de-prova

As amostras preparadas foram espalmadas com espessura de aproximadamente 1 mm a 180⁰C durante 2 minutos em espalmadeira MATHIS na BRASKEM S.A. O processo de espalmagem consiste na deposição do plastisol sobre papel destacável, com a espessura sendo controlada através da faca e do

rolo. O plastisol passa por processos de gelificação e fusão em estufa a aproximadamente 180°C e no final do processo o papel é retirado.

Os filmes obtidos pela espalmagem foram estampados com faca de 6,10 mm de largura para obtenção dos corpos-de-prova em forma de gravatas de acordo com a norma ASTM D 638-91 ("Standard test method for tensile properties of plastics"). Esses filmes também foram utilizados para os ensaios de difração de raio X, estabilidade térmica e de dureza.

Figura 3.1 - Espalmadeira MATHIS

3.2.3 Difração de Raios X

Os raios X são uma forma de radiação eletromagnética. Possuem elevadas energias e curtos comprimentos de onda, da ordem de magnitude dos espaçamentos atômicos nos sólidos. Quando um feixe de raios X incide sobre um material sólido, uma fração deste feixe se dispersa, ou se espalha, em todas as

direções pelos elétrons associados a cada átomo ou íon que se encontra na trajetória do feixe.

A difração ocorre quando uma onda encontra uma série de obstáculos regularmente separados que são capazes de dispersar a onda e possuem espaçamentos comparáveis em magnitude ao comprimento de onda. Além disso, a difração é uma consequência de relações de fases específicas estabelecidas entre duas ou mais ondas que foram dispersas pelos obstáculos.

Um dos principais usos da difratometria de raios X está na determinação da estrutura cristalina, ou seja, tamanhos e geometrias podem ser estudados a partir das posições angulares dos picos de difração, enquanto que o arranjo dos átomos é associado as intensidades relativas destes picos. A difração de raios X neste trabalho foi feita para a identificação do material cristalino e as determinar as distâncias interlamelares dos argilominerais nos nanocompósitos.

As amostras foram analisadas e levadas ao difratômetro Philips modelo X'Pert MPD no Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos e submetida a radiação K_{α} do cobre com passo de 0,02 (2θ), velocidade de 1 s/ passo e varredura de 2° - 90° 2θ , conforme instruções do manual do equipamento.

3.2.4 Viscosidade "Brookfield"

Mediu-se a viscosidade dos plastisóis em pasta em viscosímetro "Brookfield" modelo DV-III com o "spindle" 4 a 20 rpm de acordo com a norma ASTM D-1824-90 ("Standard test method for apparent viscosity of plastisols and

organosols at low rates"), na BRASKEM S.A. A norma ASTM D-1824 refere-se ao método de medida da viscosidade do plastisol a baixas taxas de cisalhamento, sendo que as amostras devem permanecer a 23°C e a umidade relativa a $50 \pm 5\%$ durante todo o tempo após sua formulação e durante a determinação da viscosidade. Os valores apresentados correspondem às medidas tomadas durante 30 s para evitar a quebra de estrutura do plastisol.

3.2.5 Estabilidade Térmica Estática

Os plastisóis espalmados foram submetidos a análise térmica estática a 175°C em forno com bandejas rotativas BRASIMER HERAEUS modelo W -706-0 de acordo com a norma ASTM D-2115-92 ("Standard practice for oven heat stability of poly(vinyl chloride) compositions"), na BRASKEM S.A.. A norma ASTM D-2115 refere-se aos procedimentos para determinação da estabilidade térmica relativa de compostos de PVC, que é indicada pela descoloração do material quando este é exposto a elevadas temperaturas. A mudança de cor observada evidencia o fenômeno de degradação molar do polímero por meio da cisão das cadeias ou formação de ligações cruzadas, entretanto estes dois fatos não podem ser identificados. Este método é utilizado para determinar diferenças de estabilidades de compostos de PVC com composições diferentes apenas pela mudança de cor.

As amostras foram identificadas de acordo com composição e tempo de permanência no forno, sendo que amostras das cinco formulações diferentes

foram retiradas do fomo a cada cinco minutos para verificação da degradação do material.

3.2.6 Dureza Shore

Realizou-se a medida de dureza shore A nos corpos-de-prova em durômetro digital BAREISS modelo HHP-2001 de acordo com a norma ASTM D 2240-91 ("Standard test method for rubber property - durometer hardness"), na BRASKEM S.A.. A norma ASTM D 2240 refere-se a determinação de dureza de materiais homogêneos, de borrachas vulcanizadas a plásticos rígidos.

O método consiste na penetração do durômetro no material, sendo que o teste deve ocorrer a 23°C, caso a temperatura não seja especificada. O durômetro tipo A é utilizado para medir materiais mais flexíveis e o tipo B para medir materiais mais rígidos.

3.2.7 Análise de Resistência Mecânica

A tensão de ruptura e o alongamento foram medidos no equipamento para ensaio mecânico MTS Alliance RT/5, de acordo com a norma ASTM D 638-91 ("Standard test method for tensile properties of plastics"), na BRASKEM S.A.. A norma ASTM D 638 refere-se à determinação das propriedades de tensão de plásticos reforçados e não reforçados, em condições definidas de pré-tratamento, temperatura, umidade e velocidade de teste da máquina. Segundo a norma, os corpos-de-prova de plásticos não rígidos com espessura de 4 mm ou menos

devem ser do tipo IV. O corpo-de-prova do tipo IV possui $6,00 \pm 0,05$ mm de largura em sua parte mais estreita, $33 \pm 0,05$ mm de comprimento em sua parte mais estreita, 19 mm de largura total e 115 mm de comprimento total. Os corpos-de-prova devem ser acondicionados a $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ e a $50 \pm 5\%$ de umidade relativa 40 h antes de se realizar o teste, sendo que o teste também deve ocorrer nas mesmas condições de temperatura e umidade. A velocidade de separação das garras deve provocar a ruptura no intervalo de 0,5-5 min, assim os resultados dos ensaios de tração foram obtidos na velocidade de 50 mm/min pela média de no mínimo 6 corpos-de-prova de cada formulação.

3.3 Equipamentos

A seguir, são citados os equipamentos utilizados nos procedimentos e nos ensaios dos nanocompósitos de silicato-polímero deste estudo:

Equipamento de Difração de Raios X Philips modelo X'Pert - MPD do Laboratório de Matérias Primas Particuladas e Sólidos não Metálicos - LMPsol do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.

Equipamentos de propriedade da BRASKEM S.A..

Agitador a Vácuo SEMCO modelo SEW.

Espalmeadeira MATHIS.

Viscosímetro Brookfield modelo DV-III Spindle (pino) - 4.

Equipamento para Estampagem dos Corpos-de-prova CEAST - faca 6,10 mm.

Equipamento para Ensaio Mecânico MTS Alliance RT/5.

Durômetro Digital BAREISS modelo HHP-2001.

Estufa com Sistema Rotativo BRASIMET HERAEUS modelo W -706-0.

Equipamento para Determinação das Temperaturas de Gelificação e Fusão - Barra Gradiente - H.W. Wallace & C.O. LTDA modelo W-717-0.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta etapa será discutido o resultado de caracterização dos nanocompósitos obtido do sistema argila/polímero.

Inicialmente são apresentados os resultados dos ensaios de viscosidade, mecânicos e posteriormente a caracterização microestrutural.

A definição do processo desenvolvido neste trabalho foi feita através da pesquisa bibliográfica sobre os métodos existentes e as novas possibilidades. Com essas informações foram efetuados diversos testes exploratórios, utilizando-se diferentes materiais e diferentes composições.

Na literatura encontram-se numerosos estudos sobre o método obtenção de nanocompósitos (GONG,2004) utilizando os métodos de intercalação através da polimerização *in situ*, em solução e através de preparação no estado fundido (JORDAN,2005). Os estudos para a obtenção de nanocompósitos de PVC são mais recentes, utilizando principalmente a polimerização *in situ* (HAYAN,2004) e a preparação no estado fundido (DU,2003; LEPOITTEVIN,2003; XIE,2004)

Os estudos utilizando PVC foram feitos principalmente com nanocompósitos de PVC/CaCO₃ e PVC/argila, com o intuito de aumentar as possibilidades de novas aplicações para o polímero (WAN, 2003; YOO,2004). Na maioria dos nanocompósitos PVC/argila, a argila é transformada em organofílica, com a utilização de sais orgânicos de amônio, antes da intercalação das moléculas poliméricas. Diversos estudos (LIANG,2004; REN,2005 e 2006; WANG,2004; XIE,2004) tratam destes processos. Estes estudos foram feitos para a aplicação de PVC em embalagens e outros materiais, porém não tratam de plastisol.

Os estudos com a utilização de plastisol para a obtenção de nanocompósitos (PEPRNICEK, 2006a, 2006b; RYBACHUK,2007; YALCIN,2004) foram feito com a utilização de DOP (di-octil ftalato) como plastificantes.

A determinação da quantidade de argila (2% da resina de PVC) foi determinada com alguns ensaios. A utilização de 3% e 5% de argila para a produção de plastisol resultou em uma pasta com viscosidade muito alta

dificultando o processo de espalmagem, para a obtenção dos corpos de prova. Em virtude destes resultados não foi possível a obtenção de materiais para a confecção de corpos de prova. Como a literatura indica que as misturas para obtenção de nanocompósitos, os percentuais de argila variam entre 2 e 5%, foi feita a opção para utilizar 2% de argila.

O plastificante usado para a composição do nanocompósito de plastisol foi o DINP(Di Iso Nonil Ftalato). O DINP é um plastificante monomérico primário de médio peso molecular, viscosidade moderada, baixa volatilidade e de melhor performance. Ele confere aos compostos de PVC boa resistividade elétrica, ótima transparência e baixa exsudação (migração para a superfície). As formulações de plastissóis, em particular, são beneficiadas pela baixa volatilidade do DINP, mantendo por maior tempo a viscosidade da pasta.

A opção de desenvolver um novo método de confecção de nanocompósito foi baseado na possibilidade de aumento da distância interlamelar da argila, com a utilização de trabalho mecânico. Algumas possibilidades foram estudadas e testes exploratórios foram efetuados. A primeira opção para o dispersante foi a utilização de renex, mas os testes resultaram em um material com bolhas internas. Outra possibilidade estudada foi a utilização de silanos e por isso os dados no trabalho, essa possibilidade não foi utilizada pois o processo com PEG e spray dryer apresentou bons resultados.

4.1 Resultados

4.1.1 Propriedades Mecânicas

As amostras obtidas foram submetidas a ensaios mecânicos para a avaliar e fazer um comparativo entre as propriedades dos nanocompósitos obtidos e do material puro. A tabela 4.1 apresenta os valores referentes ao ensaio de tração. No ensaio de tração, as amostras são submetidas a uma carga que aumenta até o rompimento desta. A carga máxima é a medida nominal da carga na ruptura e a tensão máxima é obtida dividindo-se a carga máxima pela área inicial da amostra,

a deformação na ruptura é a variação porcentual do comprimento da amostra obtida em relação ao comprimento inicial e o comprimento final da amostra no momento da ruptura e a medida nominal do comprimento da amostra na ruptura é o alongamento na ruptura. O módulo de Young é uma característica de cada material. Ele representa a constante de proporcionalidade entre a tensão e a deformação de um corpo, até atingir o seu limite elástico, em que a deformação é totalmente reversível e proporcional à tensão.

Tabela 4.1 Propriedades Mecânicas na Tração

AMOSTRAS	Tensao máx. (MPa)	Deform Ruptura (%)	Modulo Young (MPa)
APS	12,4±1,7	230,8±37,2	10,0±0,7
ASR	14,6±1,4	297,3±41,0	10,0±0,3
APR	13,6±0,7	252,5±13,4	9,8±0,3
Clo	13,9±1,2	260,7±37,0	9,3±0,3
Branco	16,9±1,0	341,0±28,6	9,7±0,5

Figura 4.1 Tensão Máxima

A observação da tabela 4.1 e das figuras 4.1 mostra que o plastisol puro tem uma resistência maior a carga de ruptura, evidenciada pelos melhores

resultados obtidos nos ensaios de tensão máxima. Essa diminuição dos valores obtidos pelos nanocompósitos em relação ao plastisol puro pode estar relacionada com a característica morfológica das argilas. Entretanto os nanocompósitos apresentam resultados próximos. O nanocompósito feito com argila preparada com dispersante foi a que apresentou menores valores.

Figura 4.2 Deformação à Ruptura

A observação da tabela 4.1 e das figuras 4.2 mostra uma coerência entre os resultados obtidos pelo ensaio de tração, com o comportamento um pouco superior do PVC puro.

Figura 4.3 Módulo de Young

Os polímeros de alta cristalinidade, ou que apresentam estruturas rígidas aromáticas ou ainda os polímeros reticulados apresentam um módulo de Young mais elevado. A observação da tabela 4.1 e da figura 4.3 mostra que os nanocompósitos feitos com argila tratada com spray dryer e a com a tratada com spray dryer e dispersante apresentam os melhores resultados. Baseando nesses resultados, podemos supor que nos nanocompósitos utilizando essas argilas pode estar ocorrendo um aumento de cristalinidade devido a presença de argila dispersa.

A tabela 4.2 apresenta os valores resultantes das amostras submetidos aos ensaios ao rasgo. No ensaio ao rasgo, as amostras são submetidas a uma carga aplicada até provocar o rasgo. A carga máxima é a medida nominal da carga no rasgo, a resistência ao rasgo é tensão máxima obtida dividindo-se a carga máxima pela área inicial da amostra e a energia total é a medida do trabalho total para realizar o ensaio.

Tabela 4.2 Propriedades Mecânicas Resistência ao Rasgo

	Carga máxima (kgf)	Resistência rasgo (N/mm)	Energia Total (J)
APS	4,0±0,2	45,8±2,3	1,4±0,1
ASR	4,0±0,4	48,1±3,6	1,3±0,1
APR	4,1±0,2	49,2±2,3	1,3±0,1
Clo	3,8±0,2	47,1±2,1	1,3±0,1
Branco	4,0±0,1	44,6±1,3	1,3±0,01

Figura 4.4 Carga máxima ao Rasgo

Figura 4.5 Resistência ao Rasgo

Figura 4.6 Energia total ao Rasgo

A observação da tabela 4.2 e das figuras 4.4, 4.5 e 4.6, mostra que o nanocompósito feito de argila comercial é o que apresenta os piores resultados.

Estes dados podem indicar que a temperatura de processamento do PVC pode estar ocasionando a degradação térmica dos sais orgânicos de amônio, utilizados para a preparação da argila comercial.

A tabela 4.3 apresenta os dos ensaios de dureza, peso específico e perda de massa em estufa. O ensaio de dureza serve para medir a resistência à penetração de um material no outro ou ao risco, o peso específico é para avaliar as variações de massa ocorrida na formulação e a perda de massa para avaliar a estabilidade do material quando submetidos ao calor. O peso específico reflete a sua organização molecular, as regiões cristalinas são mais compactas e as amorfas mais volumosas.

Tabela 4.3 Ensaios de dureza, peso específico e perda de massa

	Dureza Shore A	Peso específico (g/cm ³)	Perda de massa (24 horas)
APS	77	1,23	0,22
ASR	75	1,20	0,28
APR	77	1,21	0,17
Clo	77	1,21	0,20
Branco	76	1,21	0,22

Figura 4.7 Dureza Shore A

Figura 4.8 Massa Específica

Figura 4.9 Perda de massa

A observação da tabela 4.3 e das figuras 4.7, 4.8 e 4.9 mostra apenas uma variação do nanocompósito com argila preparada no spray dryer, com valores próximos ao polímero puro. A presença de plastificantes diminui o valor da dureza e os valores encontrados podem ser justificados pelas forças de interação entre as moléculas dos nanocompósitos. Os valores de peso específicos e perda de massa apresentam valores muito próximos.

A tabela 4.4 as medidas da viscosidade Brookfield.

Tabela 4.4 Viscosidade Brookfield

	1 hora	2 horas	24 horas	168 horas
APS	3,38	4,06	5,28	5,51
ASR	3,23	3,78	4,62	6,02
APR	3,35	4,06	4,89	5,78
Clo	3,04	3,65	4,15	6,28
Branco	3,25	3,67	3,82	5,84

Figura 4.10 Viscosidade Brookfield

A observação da tabela 4.4 e da figura 4.10 mostra o aumento da viscosidade com o tempo. Entretanto não acontece uma grande modificação, que pode ser atribuído a dispersão das argilas nos polímeros.

4.1.2 Difração de RX

A difração de raios-X é uma das técnicas utilizadas para identificar a formação de nanocompósitos. A seguir são apresentados os difratogramas de raios-x das amostras.

Figura 4.11 Difratograma da amostra APS

Figura 4.12 Difratoograma da amostra ASR

Figura 4.13 Difratoograma da amostra APR

Figura 4.14 Difratoograma da amostra Clo

Figura 4.15 Difratoograma da amostra Branco

A análise dos difratogramas que na amostra com cloisite não houve o esfoliamento da argila pois não ocorreu um aumento significativo da distância. A amostra de APR mostra um aumento significativo mas no entanto aparece o pico.

Para as amostras de APS e ASR não aparece o pico significado que a argila está esfoliada na estrutura. Essas observações abrem uma nova perspectiva de utilização de argilas em nanocompósitos sem precisar de modificação das argilas.

5. CONCLUSÕES

O trabalho mostrou que a preparação de um nanocompósito de argila/silicato não passa necessariamente pela transformação da argila sódica em organofílica.

A incorporação de argilas organofílicas em materiais poliméricos é conhecida há mais de 50 anos, entretanto, estes materiais têm recebido uma maior atenção mais recentemente como materiais reforçantes para polímeros, devido a sua alta razão de aspecto e suas características únicas que podem levar ao fenômeno de intercalação e/ou esfoliação com as moléculas poliméricas e por essas razões têm uma utilização em nanocompósitos de vários sistemas poliméricos. Para o PVC, a decomposição dos sais, pela ação da temperatura, podem catalisar o seu processo de degradação.

Este trabalho apresenta uma alternativa para a incorporação de argilas no PVC, sem a utilização de sais, através de um processo mecânico.

O aprimoramento dessa alternativa pode ser efetuado pelo estudo de outros dispersantes e surfactante no processo de dispersão mecânica das argilas. Também a alternativa de utilização de outras argilas.

Ensaio de MEV e de barreira também são importantes.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alexandre, M.; Dubois, P. *Materials Science and Engineering; R; Reports* 28 p.1-63, 2000.

Alexandre, M., Dubois, P., *Polymer/Layered Silicate Nanocomposites :Preparation, Properties And Uses Of A New Class Of Materials*, Materials

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard practice for oven heat stability of poly(vinyl chloride) compositions, G 26-92. Philadelphia, v. 08.01, 1995.

Bathina, H. B. , Reck, R. A., Fatty amines – em Kirk Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, 3a ed., vol. 2, p. 283.

Beaumont, P. W. R.; The failure of fibre composites: an overview., *Journal of Strain Analysis*. V.24, n. 4, p. 189 – 205, 1989.

Beioui, F., *Coord. Chem. Rev.*, v.144:39, 1995

Brindley, G. W. e Brown, G. (Ed.), *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification*, Mineralogical Society Monograph no 5, Mineralogical Society, 1980.

Briston, J.H.; Miles. D.C. *Tecnologia dos polímeros*. São Paulo: Polígono. 573 p., 1975.

Brydson. J.H. *Plastics Materials*. 6. ed. Oxford: British Plastics and Rubber. 896 p., 1995.

Cao, G.. *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*, Imperial College Press, London, England, 2004.

Canevarolo Jr., S. V. Comportamento térmico dos polímeros. In: -.Ciência dos Polímeros. São Paulo: Artiber, p.115-126, 2002.

Chagas, A. P., Argilas, as essências da terra. São Paulo, Ed. Moderna Ltda, 1996

Chee, K.K. Dilute-solution viscometric study of polymer-solvent interactions in poly(vinyl chloride)-plasticizer systems. European Polymer Journal, n. 2, p. 155-159, 1995.

Chen, G., Teng C., Yang C. Preparation and properties of PMMA/clay nanocomposite, Journal of Materials Science Letters v. 18, p. 1761-1763, 1999

Chen, G., Chen, X., Lin, Z., Ye, W., Yao, K.; Preparation and properties of PMMA/clay nanocomposite. J Mater Sci Lett;V.18 , p. 1761–3, 1999

Cho, J.W.; Paul, D.R, Polymer 42 p. 1083-1094, 2001.

Chun-Guey, W.; Yuh-Chang, L., Shui-Sheng, H. Synthetic Metais v.102

Coelho, A. C. V.; Santos P. S.; Santos H. S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. Química. Nova, vol. 30, nº. 1, 146-152, 2007.

Dabrowski, F.; Bourbigot, S.; Delobel, R.; Le Bras M. European Polymer Journal v 36 p. 273-284, 2000.

Dagani, R.; Chem. Eng. News, p. 7, v. 25, 1999.

Dawkins, J. V. Developments in polymer characterization. London: Elsevier Applied, 1986

Diaz, F. R. V., Preparação, a nível de laboratório, de algumas argilas esmectíticas organofílicas, Tese apresentada a Escola Politécnica de São Paulo, 1994.

Di Ventra, M., Evoy, S. e Heflin. Junior, J. R., Introduction to Nanoscale Science and Technology, Kluwer Academic Publishers, Norwell, MA, 2004.

Doren, R. V., Rheological Additives – In Handbook of Coatings additives, Edited by Calbo, L. J, Marcel Dekker, New York, 1987.

Du, J., Dua, J., Wang, D., Wilkie, C. A., Wang, J., An XPS investigation of thermal degradation and charring on poly(vinyl chloride)–clay nanocomposites. Polymer Degradation and Stability v.79 p. 319–324, 2003

Espiard, P.H., Rheology of poly(vinyl chloride) plastisols. Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications, v.26, p.153-156, 1997.

Esteves, A. C. C., Timmons, A. B., Trindade, T.; Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos, Química Nova, V. 27, p. 795-806, 2004.

Foster, M. D.; Geochemical studies of clay Minerals II – Relation Between ionic substitution and swelling in montmorillonite. Amer. Mineral, p.38-994, 1953.

Foster, M. D., The relation between composition and swelling in clays, proceedings of 3rd Nat. Conf. On Clays and Clay Minerals, NAS Pub. 395, p. 205, 1955.

Garcia, I.C.; Marcilla A. Rheological study of the influence of the plasticizer concentration in the gelation and fusion processes of PVC plastisols. Polymer. v.39. p.3514-3507. 1998.

Garcia, J.C. ; Marcilla A. Theoretical model for the gelation and fusion mechanisms of PVC plastisols based on rheological measurements. *European Polymer Journal*. v.33. p.357-363. 1997.

Gilman, J. W.; Jackson, C. L.; Morgan, A. B.; Harris, R. J.; Manias, E.; Giannelis, E. P.; Wuthenow, M.; Hilton, D.; Philips, S. H. ; *Chem. Mater.* 12, 1866, 2000.

Gong, F. L., Zhao, C.G.,Feng, M., Qin, L., Synthesis and characterization of PVC/montmorillonite nanocomposite. *Journal of Materials Science*, v. 39 , p. 293–294, 2004.

Gonsalves, K.E.; Chen, X.; Baraton, M.I. *Nanostructured Materials* v. 9 p. 181-184, 1997.

Grassman, O.; Müller, G.; Löbman, P.; *Chem. Mater.*v. 14, p. 4530. 2002,

Grim, R. E., *Clay Mineralogy*, McGraw Hill, 1a Ed., N.York, 1953.

Grim, R. E., *Propriedades das Argilas: Comportamento Térmico*. *Cerâmica* 35, 1963

Haiyan, H., Mingwang, P.,Xiucuo, L., Xudong, S., Liucheng, Z., Preparation and characterization of poly(vinyl chloride)/organoclay nanocomposites by in situ intercalation. *Polymer International* v. 53, p. 225–231, 2004

Hambir, S.; Bulakh, N.; Jog, J.P. *Polymer Engineering and Science* v.42 p.1800-1807, 2002.

Jordan, J. Jacob, K.I., Tannenbaum, R., Sharaf, M.A., Jasiuk, I. Experimental trends in polymer nanocomposites—a review, *Materials Science and Engineering A* 393 p. 1–11, 2005

Jordan, J. W.; *Organophilic Bentonites: Swelling in Organic Liquids* Mellon Institute, Pittsburgh, 1948.

Jordan, J. W.; Organophilic clay-base thickeners, In: *Proc. Conf. Clays and Clay Minerals*, 10th Pergamon, Oxford, United Kingdom, p. 299-308, 1950.

Klabunde, K. J.; *Nanoscale Materials in Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc, 2001.

Kobayashi, Y.; Horie, M.; Konno, M.; González, B. R.; Liz-Marzán, L. M; *J. Phys. Chem. B*, v.107, p.7420. 2003

Kojima , Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Fukushima, Y., Okada, A., Kurauchi, T., Kamigaito, O;. Mechanical properties of nylon 6–clay hybrid *J Mater Res*, V.8, p.1179-84,1993.

Krishnamoorti, R; Yurekli, K. - *Current Opinion in Coll & Interf. Sci.*, v. 6, p. 464-470, 2000.

Lepoittevin, B., Pantoustieret,N., Devalckenaere, M., Alexandre, M., Calberg, C., Jérôme, R., Henrist, C., Rulmont, A., Dubois, P. Polymer/layered silicate nanocomposites by combined intercalative polymerization and melt intercalation: a masterbatch process. *Polymer* v. 44, p. 2033–2040. 2003.

Liang, Z.-M., Wan, C-Y., Zhang, Y., Wei, P., Yin, J. PVC/Montmorillonite Nanocomposites Based on a Thermally Stable, Rigid-Rod Aromatic Amine Modifier. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 92, p. 567—575, 2004

Makarewicz. E.; Cysewski. P. An attempt to describe the plastification of polyvinylchloride in terms of the theory of volume filling of micropores. *Colloid Polymer Science*. v.271. p.36-240. 1993.

Mann, S.; *Biom mineralization: Principles, and concepts in bioinorganic materials chemistry*, Oxford University Press, 2001.

Mano, E. B. *Introdução a Polímeros*. São Paulo, Edgard Blucher, p.111, 1985.

Mano, E. B. *Polímeros com Materiais de Engenharia*. São Paulo, Edgard Blucher, 1991.

Matthews, F. L., Rawlings, R. D., *Composites Materials: engineering and science*. London, Chapman & Hall, 1994

Mazumdar, S. K.; *Composites Manufacturing: Materials, Product, And Process Engineering*, New York, 2002.

Murray, H. H., *Fillers and coatings: clay minerals – em Encyclopedia of Materials Science and Engineering*, V. 3, p. 1752, Pergamon Press, Oxford, 1986.

Nakajima, N., Harrell, E.R. Rheological observation of gelation and fusion process of Poly(vinyl chloride) plastisol. *Advances in Polymer Technology*, v.6, n.4, p.409-440, 1986.

Nassar, E. J., Messaddeq, Y.; Ribeiro, J. L.; *Química. Nova* p 25, 27 2002,.

Ou, Y.; Yang, F.; Yu, Z. Z.; *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 36, 789, 1998.

Nunes, L.R, Rodolfo Jr. A., Ormanji, W. *Tecnologia do PVC*. São Paulo: Braskem,. 399 p, 2006.

Page', D.J.Y.S. , Cunningham N., Chan N., Carran G., Kim J., *Mechanical and Heat Deflection Properties of PVC/PMMA/Montmorillonite Composites*

Peprnicek, T., Kalendova, A., Pavlova, E., Simonik, J., Duchet, J., Gerard, J.F.. Poly(vinyl chloride)/clay nanocomposites: X-ray diffraction, thermal and rheological behaviour. *Polymer Degradation and Stability* v.91, p.1855-1860, 2006a

Peprnicek, T., Duchet J., Kovarova, L., Malac, J., Simonik, J., Poly(vinyl chloride)-paste/clay nanocomposites: Investigation of thermal and morphological characteristics. *Polymer Degradation and Stability* v.91, p.3322-3329, 2006b

Rajagopalan, R.; Hiemenz, P. C.; *Principles of colloid and surface chemistry*, 3^a ed., Marcel Dekker, Inc., , cap. XIII, 1997.

Ren, T. Preparation, Characterization, and Properties of Poly(vinyl chloride)/Organophilic-Montmorillonite Nanocomposites. *Polymer Composites* p. 55-64, 2006

Roden, T.A. Controlled stress rheometry in the prediction of plastisol behavior what a Brookfield doesn't tell you. *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*, v.15, n.2, 1991.

Rybachuk, G. V., *PVC Plastisols: Preparation, Properties, and Application*. *Polymer Science* V. 49, p.6-12, 2007

Salman, K.D. Uma visão geral dos plastificantes utilizados no PVC: aspectos técnicos. s.l., s.n, 53 p., 1998.

Souza-Santos, P., *Ciência e Tecnologia de Argilas*, São Paulo, Ed. Edgard Blucher Ltda, v.1, 2^a edição, 1989.

Százdi, L., Pozsgay, A.; Pukánszky, B. Factors and processes influencing the reinforcing effect of layered silicates in polymer nanocomposites. *European Polymer Journal* v. 43, p. 345–359, 2007.

Titow, W. V. PVC plastics properties, processing and applications. London; New York, Elsevier Applied Science, p.902, 1990

Titow, W. V. PVC technology. 4.ed. New York: Elsevier Applied Science. 1233 p, 1984.

Vaia, R. A., Polymer Nanocomposites Open a New Dimension for Plastics and Composites, The AMPTIAC Newsletter, 6:17–24, 2002.

Wales, M. Compatibility of plasticizers with poly(vinyl chloride). Journal of Applied Polymer Science, v. 15, p. 293-310, 1971.

Walt, D. R.; Fleming, M. S.; Mandal, T. K.; Chem. Matter. 2001, 13, 2210;

Wan, C., Qiao, X., Zhang, Y., Zhang, Y. Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC-clay nanocomposites. Polymer Testing v. 22 453–461, 2003

Wang, D., Parlow, D., Yao, Q., Wilkie, C.A., Melt Blending Preparation of PVC-Sodium Clay Nanocomposites. Journal of vinyl & additive technology v.8, p.139-150, 2002

Wiebeck, H., Piva, A.M. O PVC e o meio ambiente. In: -. Reciclagem mecânica do PVC: uma oportunidade de negócio. São Paulo: Instituto do PVC, p. 1-8. 1999.

Wright Jr, F. B. Bentonite markets, Industrial Minerals, (298), 43-52 (1992).

Xie, X.-L., Liu, Q.-X., Li, R. K.-Y., Zhou, X.-P., Zhang, Q.-X., Yu, Z.-Z., Mai, Y.-W., Rheological and mechanical properties of PVC/CaCO₃ nanocomposites prepared by in situ polymerization. Polymer v. 45, p. 6665–6673, 2004.

Xu, W. B. Zhou, Z. F., Ge, M.L., Pan, W.-P., Polyvinyl chloride/ montmorillonite nanocomposites: glass transition temperature and mechanical properties. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 78, p.91–99, 2004

Yalcin, B.; Cakmak, M. The role of plasticizer on the exfoliation and dispersion and fracture behavior of clay particles in PVC matrix: a comprehensive morphological study. *Polymer* v.45 p. 6623–6638, 2004

Yang, D.-Y., Liu, Q.-X., Xie, X.-L, Zeng F.-D., Structure and thermal properties of exfoliated pvc/layered silicate nanocomposites via in situ polymerization. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 84, p. 355–359, 2006.

Yoo, Y. Kim, S.-S., Won, J. C., Choi, K.-Y., Lee, J.H., Enhancement of the thermal stability, mechanical properties and morphologies of recycled PVC/clay nanocomposites. *Polymer Bulletin* v.52, p.373–380, 2004.

Yoshiga, A. Uso de resíduo de PVC na obtenção de plastisol (pasta vinílica). 2000. 96 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2000

Yoshiga, A. Estudo do composto PVC reciclado/ CaCO_3 em pastas vinílicas. 2000. 96 p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2004.

Zhu, J.; Uhl, F. M.; Morgan, A. B.; Wilkie, C. A.; *Chem. Mater.* 13, 4649, 2001.