



Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

Departamento de Físico-Química

Dissertação de Mestrado

Nanocompósitos de borracha natural e argila: preparação a partir de látex

Leonardo Fonseca Valadares

Orientador: Prof. Dr. Fernando Galembeck

Campinas, Fevereiro de 2005

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

V23n

Valadares, Leonardo Fonseca.
Nanocompósitos de borracha natural e argila:
preparação a partir de látexes. / Leonardo Fonseca
Valadares. -- Campinas, SP: [s.n], 2005.

Orientador: Fernando Galembeck.

Dissertação – Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. Nanocompósito. 2. Borracha natural.
3. Látex. 4. Montmorilonita. I. Galembeck, Fernando.
II. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Natural rubber-clay nanocomposites: preparation from latex.

Palavras-chave em inglês: Nanocomposites; Natural rubber; Latex; Montmorilonity.

Área de concentração: Química de Materiais (Físico-Química)

Titulação: Mestre em Química de Materiais

Banca examinadora: Fernando Galembeck (Orientador); Miguel Jaffelici Jr. (Titular externo); Yoshitaka Gushikem (Titular interno).

Data de defesa: 21/02/2005

Deus um sorriso em cada flor entalha.

(Alphonsus de Guimaraens)

Agradecimentos

Ao Professor Fernando Galembeck pela orientação, correção dos diversos trabalhos e pela paciência mostrada no decorrer do projeto.

Ao Carlos Alberto Paula Leite pela confiança e boa vontade nos ensinamentos de microscopia e ainda mais, pela amizade.

À Maria do Carmo Silva pela ajuda em todos os aspectos práticos neste laboratório.

Aos companheiros do laboratório: Alex Freitas, Ana Santos, Camila Rezende, Carlos Costa, Érico Teixeira, Fábio Bragança, Fernanda Silva, Gedeon de Carvalho, João Pedro Zimmermann, Juliane Santos, Heloise Schumacher, Márcia Rippel, Maria de Fátima Sousa, Mauro Murakami, Michele Magalhães, Renato Rosseto, Renato Zolezi, Rubia Gouveia e Yara Csordas que ajudaram de maneira direta ou indireta a realização desse trabalho.

Aos amigos de república: Thiago Gianneti, Rômulo Batista, Renato Amaral e Rodrigo Schmidh.

À Raquel Miller e à professora Heloise Pastore pelo treinamento e auxílio nas medidas de difratometria de raios X.

Aos funcionários que me ajudaram em várias situações: Simone, Bel, Rodrigo, Elias, Fabiana, Mário, Fontana, Marcos e Iveraldo.

À CAPES pelo apoio financeiro.

À Riobor pela concessão do látex.

Aos meus familiares: Napoleão Emanuel Valadares, Marlene Fonseca Valadares, Napoleão Fonseca Valadares e Ronaldo Fonseca Valadares pelo apoio constante.

A Deus que tornou tudo isso possível.

Curriculum Vitae

Dados Pessoais

Nome: Leonardo Fonseca Valadares

Nascimento: 03/12/1977 - Brasília/DF - Brasil

e-mail: leonardovaladares@yahoo.com.br

Formação Acadêmica

1998 - 2002 Graduação em Bachelarelado em Química.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - UNESP

Instituto de Química - Araraquara, SP, Brasil

Bolsista do: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

Artigo completo publicado em periódico

VALADARES, L. F., SPAGNOL, P. D., BERTOCHI, M. A. Z., VARELA, J. A., The influence of thermal treatment on the preparation of PMN and PMN-PT thin films. *Materials Characterization*, v.50, p.227-231, 2003.

Processos ou técnicas com registro ou patente

VALADARES, L. F., RIPPEL, M. M., MURAKAMI, M. M., GALEMBECK, F. Produção de Nanocompósitos de Termoplásticos ou Elastômeros com Argilas Intercaladas ou Efoliadas, a Partir de Látexes, PI0301193-3, INPI, 2003.

Trabalho completo publicado em anais de evento

VALADARES, L. F., VARELA, J. A., ZAGHETE, M. A., SPAGNOL, P. D., Estudo de complexos de nióbio na preparação de filmes finos de PMN In: 46º. Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2002, São Paulo, 2002. p.935-946.

Trabalhos resumidos publicados em livros de resumos de evento

VALADARES, L. F., BRAGANÇA, F. C., MURAKAMI, M. M., LEITE C. A. P., GALEMBECK, F., In: III Encontro da Sociedade Brasileira em Materiais, 2004, Foz do Iguaçu, 2004.

VALADARES, L. F., MURAKAMI, M. M., LEITE, C. A. P., GALEMBECK, F., RIPPEL, M. M., Nanocompósitos de borracha natural: Preparação e caracterização. In: 27^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Salvador, 2004.

VALADARES, L. F., MURAKAMI, M. M., RIPPEL, M. M., LEITE, C. A. P., GALEMBECK, F., Montmorillonite clay morphology and distribution in a natural rubber matrix In: XIX Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, 2003, Caxambu.

VALADARES, L. F., RIPPEL, M. M., GALEMBECK, F., Nanocomposite Preparation Using Latexes In: 11 International Conference on Surface and Colloid Science, Foz do Iguaçu, 2003.

VALADARES, L. F., SPAGNOL, P. D., ZAGHETE, M. A., VARELA, J. A., Estudo de complexos de nióbio na preparação de filmes finos de PMN In: 46^o. Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2002, São Paulo, 2002.

VALADARES, L. F., SPAGNOL, P. D., ZAGHETE, M. A., VARELA, J. A., Filmes Finos de $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3(x)\text{PbTiO}_3$ obtidos por precursores poliméricos In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal, 2002.

VALADARES, L. F., SPAGNOL, P. D., ZAGHETE, M. A., VARELA, J. A., Conditions to prevent the lead volatilization in PMN films In: I Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Rio de Janeiro, 2002.

VALADARES, L. F., SPAGNOL, P. D., ZAGHETE, M. A., VARELA, J. A., Study of thermal treatment en the preparation of PMN-PT films In: I Encontro da Sociedade Brasileira em Materiais, Rio de Janeiro, 2002.

RESUMO

NANOCOMPÓSITOS DE BORRACHA NATURAL E ARGILA: PREPARAÇÃO A PARTIR DE LÁTEXES.

Nanocompósitos de polímeros e silicatos lamelares são materiais que têm gerado alto interesse científico e tecnológico por possuírem propriedades mecânicas e de barreira de gás diferenciadas de polímeros e de compósitos convencionais. Dependendo do método empregado para o preparo dos nanocompósitos, pode ser necessário o uso argilas modificadas, solventes orgânicos ou processos em alta temperatura e alto cisalhamento, o que gera dificuldades experimentais e alto custo de produção. No presente estudo foi utilizada a preparação de nanocompósitos em base aquosa a partir de montmorilonita sódica e látex de borracha natural. Foi observada a influencia do teor de argila na estrutura e nas propriedades dos materiais. Por XRD e TEM constatou-se a formação de nanocompósitos com estrutura esfoliada e/ou intercalada, com lamelas orientadas preferencialmente no plano de secagem do material. Nos ensaios de tração foi observado que à medida que se incorpora argila à borracha, o material perde elasticidade, tornando-se rígido e tenaz como um plástico comum. Os nanocompósitos possuem maior resistência à sorção de xileno que a borracha, intumescendo anisotropicamente em consequência da orientação lamelar. Ensaio de TGA mostraram que os nanocompósitos possuem propriedades térmicas semelhantes às da borracha natural. Medidas reológicas mostraram que os nanocompósitos podem ser processados como termoplásticos. Portanto, nanocompósitos de borracha natural podem ser obtidos por um processo simples e viável, apresentando propriedades muito singulares.

ABSTRACT

NATURAL RUBBER-CLAY NANOCOMPOSITES: PREPARATION FROM LATEX.

Polymer-clay nanocomposites have been receiving scientific and technological attention for their mechanical and gas barrier properties, which are differentiated of polymers and conventional composites. Depending on the method used to prepare the nanocomposites, it may be necessary the utilization of modified clays, organic solvents, or high temperature and high shear processes, having as consequence experimental difficulties and high costs. The present study describes polymer-clay nanocomposite preparation from sodium montmorillonite and natural rubber latex. The effects of three process variables (clay content, stirring and drying temperature) were investigated and the clay content was established as the only effective variable. XRD and TEM results showed nanocomposite formation with exfoliated and/or intercalated structure, with lamellae preferentially oriented in the material drying plane. Tensile tests showed that the clay incorporation in the rubber matrix significantly changes rubber mechanical properties. Composites containing 30 phr clay behave like usual thermoplastics. Xylene sorption in the 30 phr nanocomposite is much less (15%) than in natural rubber and anisotropic swelling is observed as a consequence of the lamellar orientation. TGA thermograms show that the nanocomposites have thermal properties similar to natural rubber. Rheologic measurements indicated the possibility of nanocomposites being processed as thermoplastics. Therefore, this new simple process yields natural rubber nanocomposites presenting singular and useful properties.

Índice de figuras

Figura 1: Ilustração esquemática da estrutura interna de alguns tipos de compósitos de polímeros e silicatos lamelares.....	3
Figura 2: Ilustração esquemática da estrutura da argila montmorilonita.....	6
Figura 3: Fórmula estrutural de poli-isopreno.....	11
Figura 4: Condições de preparo das amostras do plano fatorial.....	17
Figura 5: Difractogramas de raios X da Cloisite- Na^+ obtidos pelo método de pó e pelo método da sedimentação.....	25
Figura 6: Morfologia lamelar da argila mostrada por SEM.....	26
Figura 7: Imagem de campo claro obtida por microscopia eletrônica de transmissão mostrando a morfologia lamelar da argila.....	27
Figura 8: Micrografias de varredura por emissão de campo da argila.....	28
Figura 9: Fotografias das amostras obtidas no plano fatorial.....	30
Figura 10: Microtomografia de seções transversais de: (a) amostra 5, (b) amostra 5N.	31
Figura 11: Difractograma de raios X das amostras de nanocompósitos e da Cloisite.....	33
Figura 12: Imagens de campo claro, obtidas por TEM, da amostra 1 (5 phr de argila).....	34
Figura 13: Micrografia eletrônica de transmissão da amostra 6 (30 phr de argila).....	36
Figura 14: Sorção de xileno nos nanocompósitos e na borracha natural.....	37
Figura 15: Alongamento em x, y e z durante a sorção de xileno em função do tempo.....	39
Figura 16: Curvas de tensão-deformação da borracha natural e de todos nanocompósitos do plano fatorial.....	41
Figura 17: Curvas termogravimétricas com destaque para o início da degradação.....	45
Figura 18: Curvas de torque e temperatura em função do tempo de processamento dos nanocompósitos com 5 phr e 30 phr de argila.....	47
Figura 19 (a) nanocompósitos de 30 phr finamente divididos para o carregamento do	

misturador interno, (b) nanocompósitos de 5 phr após o processamento, (c) nanocompósitos de 30 phr após o processamento.....	48
Figura 20: (a) Estrutura da dupla camada elétrica difusa na superfície de uma partícula coloidal carregada negativamente e (b) distribuição da concentração de cátions (n^+) e ânions (n^-) com a distância da superfície para um eletrólito simétrico com a concentração no interior da solução igual a n_0	51
Figura 21: Variação do potencial eletrostático e da concentração de cátions com a distância da superfície a baixa e alta força iônica.....	52
Figura 22: Energia de interação total de duas placas lisas paralelas em função da separação das partículas.....	56
Figura 23: Esquema unidimensional da estrutura de um aglomerado formado por látex e argila.....	57
Figura 24: Adesão entre as camadas de argila e as partículas de látex mostrada por imagens de: (a) campo claro e (b) plasmon (15-35eV).....	58
Figura 25: Gráfico normal dos efeitos observados nos ensaios de sorção em: (a) 10 minutos e (b) 20 minutos.....	64
Figura 26: Gráfico normal dos efeitos observados nos ensaios de tração. (a) módulo de Young, (b) alongamento máximo e (c) tensão na ruptura.....	65

Índice de tabelas

Tabela 1: Condições de preparo e quantidades de reagentes utilizadas nas amostras do plano fatorial.....	16
Tabela 2: Ganho de massa da borracha e das amostras em 10 e 20 minutos medidos no ensaio de sorção.....	38
Tabela 3: Módulo, alongamento máximo e tensão na ruptura da borracha pura e de nanocompósitos.....	42
Tabela 4: Propriedades mecânicas de borrachas, plásticos e nanocompósitos.....	44
Tabela 5: Faixas de temperatura onde ocorrem a primeira e segunda faixa de perda de massa e as temperaturas onde ocorre a máxima taxa de perda.....	46
Tabela 6: Efeitos calculados nos ensaios de sorção.....	63
Tabela 7: Efeitos calculados nos ensaios de tração.....	64

Lista de abreviaturas e siglas

XRD	Difratometria de raios X
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura
FESEM	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
TG	Termogravimetria
DLVO	Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek
phr	per hundred rubber

Lista de Símbolos

I_m	intensidade máxima dos picos de difratometria de raios X
d_{hkl}	distância entre os planos cristalográficos hkl
λ	comprimento de onda
m_i	massa inicial
m_x	massa do material intumescido
V_s	volume intumescido
ρ	densidade
$\sigma_{nominal}$	tensão nominal
F	força
A_0	área inicial
ε	estiramento
L	distância útil dos corpos de prova
L_0	distância útil dos corpos de prova antes do estiramento
d_w	tamanho da camada de água
C	concentração
n^+	concentração catiônica
n^-	concentração aniônica
n_0	concentração no interior da solução
Ψ	potencial em uma distância x
κ^{-1}	espessura da dupla camada
x	distância de uma partícula
Ψ_0	potencial na superfície
Ψ_δ	potencial de Stern
ζ	potencial zeta
V_R	energia de repulsão
V_A	energia atrativa
V_T	energia total de interação
F	constante de Faraday
c_i	concentração do eletrólito
z_i	valência do íon
ε_0	constante dielétrica do meio
R	constante dos gases
T	temperatura absoluta
n_0	concentração iônica
k_B	constante de Boltzmann
T	temperatura absoluta
ψ_S	potencial na camada de Stern
H	distância entre os centros de duas partículas
e	carga do elétron
A	constante de Hamaker

γ	tensão superficial
r	raio de curvatura
Δp	diferença de pressão

Índice analítico

1. Introdução	1
<i>1.1. Nanocompósitos</i>	1
<i>1.2. Argilas</i>	4
<i>1.3. Látexes</i>	7
<i>1.4. Estabilidade coloidal do látex</i>	8
<i>1.5. Látex de borracha natural</i>	10
<i>1.6. Nanocompósitos feitos a partir de látexes</i>	14
2. Objetivos	14
3. Parte experimental	14
<i>3.1. Materiais</i>	14
<i>3.2. Procedimento experimental</i>	15
<i>3.3. Métodos</i>	18
<i>3.3.1. Difractometria de raios X</i>	18
<i>3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	19
<i>3.3.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão</i>	19
<i>3.3.4. Microtomografia</i>	20
<i>3.3.5. Ensaio de sorção</i>	21
<i>3.3.6. Ensaio de tração</i>	22
<i>3.3.7. Termogravimetria</i>	23
<i>3.3.8. Reometria de torque</i>	23
4. Resultados e discussão	24
<i>4.1. Montmorilonita</i>	24
<i>4.2. Estrutura dos compósitos</i>	29
<i>4.2.1. Estruturação nanométrica</i>	32
<i>4.3. Propriedades dos compósitos</i>	37
<i>4.3.1. Sorção</i>	37
<i>4.3.2. Propriedades mecânicas</i>	40

4.3.3. <i>Propriedades Térmicas</i>	44
4.3.4. <i>Processamento</i>	47
5. Discussão geral	49
5.1. <i>Mecanismo de formação dos nanocompósitos</i>	49
5.1.1. <i>Repulsão da dupla camada elétrica entre partículas</i>	53
5.1.2. <i>Forças atrativas de van der Waals</i>	54
5.1.3. <i>Energia de interação total</i>	55
5.1.4. <i>Forças capilares</i>	57
5.1.5. <i>Adesão borracha-argila</i>	58
6. Conclusões	59
7. Referências bibliográficas	60
8. Anexo I – Cálculos do plano fatorial	63

1. Introdução

1.1. Nanocompósitos

Nanocompósitos [1-3] são materiais multifásicos nos quais uma das fases possui dimensões nanométricas em pelo menos um dos eixos geométricos das partículas. Devido à sua estrutura nanométrica, essa nova classe de materiais pode apresentar propriedades únicas, diferentes dos compósitos convencionais e dos seus constituintes, gerando novas tecnologias e oportunidades de negócios.

Dentre os vários tipos de nanocompósitos existentes, os nanocompósitos de polímeros e silicatos lamelares se destacam por suas propriedades mecânicas [4-8], sua resistência ao calor [9] e à oxidação, transparência ótica e biodegradabilidade. Além disso, esses materiais apresentam baixa permeabilidade a gases [10], o que gera perspectiva de aplicação em pneus, embalagens de alimentos e de bebidas gaseificadas e outros artefatos poliméricos nos quais essa propriedade é importante.

Três métodos de preparação de nanocompósitos de silicatos lamelares [11] têm sido empregados, de acordo com o material de partida e a técnica de processamento:

Intercalação por fusão: Normalmente envolve o cisalhamento de uma mistura de polímero e silicatos lamelares. A mistura de polímeros e silicatos lamelares – que normalmente são organicamente modificados - é feita em uma temperatura acima do ponto de amolecimento do polímero. Esse método foi inicialmente explorado por Giannelis *et al.* [1] e oferece as seguintes vantagens: não requer o uso de solventes orgânicos e é compatível com processos industriais, como a extrusão e a moldagem por injeção.

Polimerização in-situ: o silicato lamelar é intumescido no monômero líquido ou em uma solução monomérica, permitindo que a polimerização ocorra entre as lamelas. A polimerização pode ser iniciada por calor, por radiação, por difusão do iniciador escolhido, ou por um catalizador fixado entre as lamelas por troca iônica.

Intercalação do polímero em solução: é baseado em um solvente no qual o polímero é solúvel ou dispersável e os silicatos lamelares são intumescidos. O silicato lamelar é primeiro intumescido com o solvente; então o polímero é misturado na dispersão de silicatos lamelares, dissolvendo-se ou dispersando-se, difundindo suas cadeias poliméricas entre as camadas de argila. Quando o solvente é removido, as estruturas intercaladas são mantidas, resultando em nanocompósitos. Esse método normalmente usa solventes orgânicos e argilas organofílicas.

Em geral as lamínas de silicato possuem espessura da ordem de 1 nm e uma alta razão de aspecto (10-1000) o que lhes proporciona uma enorme área de superfície. A porção da massa dos silicatos lamelares que permanece completamente dispersa na matriz polimérica cria uma área de interação na interface polímero/carga muito maior que nos compósitos convencionais. Dependendo da força de interação interfacial entre a matriz polimérica e o silicato lamelar dois principais tipos de nanocompósitos de polímeros e silicato lamelares podem ser obtidos:

Nos *nanocompósitos intercalados* a inserção de polímero na estrutura dos silicatos lamelares ocorre em proporções regulares, resultando em um espaçamento interlamelar homogêneo, independente da razão de polímero/argila. Nesse tipo de material a espessura da camada intercalada corresponde a poucas camadas atômicas. Propriedades mecânicas desses compósitos podem se assemelhar às de materiais cerâmicos.

Nos *nanocompósitos esfolheados ou delaminados* as camadas individuais de argila estão separadas por uma matriz polimérica contínua. As distâncias entre pares de lamelas variam muito dependendo da carga de argila. Normalmente o conteúdo de argila em um nanocompósito esfolheado é muito menor que em um nanocompósito intercalado. Os nanocompósitos esfolheados por sua vez podem ser classificados de acordo com o grau de ordem entre as lamelas em: *nanocompósitos*

esfoliados ordenados quando as lamelas estiverem preferencialmente dispostas em uma mesma direção ou *desordenados* se as lamelas estiverem orientadas ao acaso. A figura 1 mostra uma ilustração esquemática das estruturas de compósitos que podem ser formadas por polímeros e silicatos lamelares.

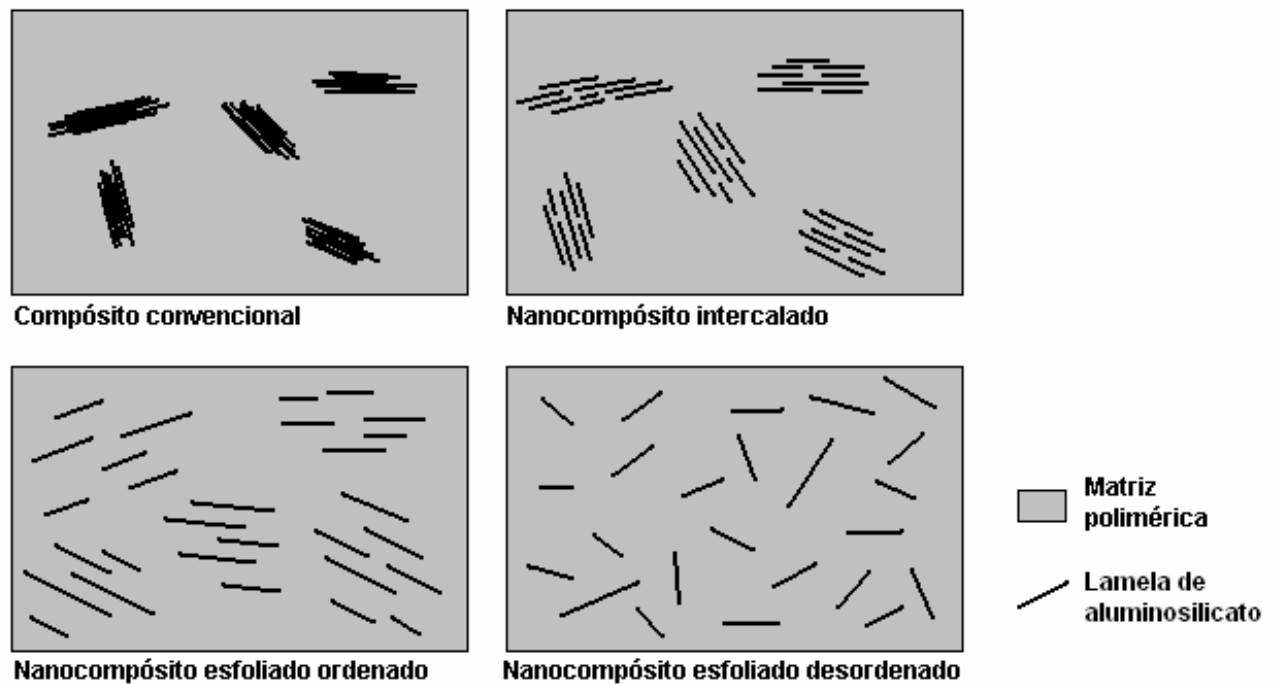


Figura 1: Ilustração esquemática da estrutura interna de alguns tipos de compósitos de polímeros e silicatos lamelares [11].

A primeira demonstração prática das vantagens dos nanocompósitos contendo camadas de silicatos dispersas individual e uniformemente em uma matriz polimérica foi feita por pesquisadores da Toyota do Japão usando Nylon-6 [12-15]. Eles obtiveram Nylon-6 através da polimerização intercalativa da ϵ -caprolactama, resultando em nanocompósitos esfoliados com um aumento dramático do módulo de Young e da tensão de ruptura, mesmo com pouca carga de argila. A incorporação de apenas 5% (em massa de argila) resultou em aproximadamente 70% de aumento no módulo e 40% de aumento na tensão de

ruptura. Quando usado minerais de dimensões micrométricas, é necessário 30% de carga para conseguir o mesmo aumento de módulo. Um outro resultado extremamente importante é que o aumento substancial do módulo e tensão na ruptura não foi acompanhado de queda na resistência a impacto, o que normalmente acontece quando se adiciona cargas como carbonato de cálcio, sílica ou talco a termoplásticos.

O mesmo grupo de pesquisa observou que diferenças no grau de esfoliamento influenciam fortemente o módulo de Young dos materiais obtidos [4]. A intensidade máxima dos picos de difratometria de raios X (I_m) e o módulo de Young foram medidos em nanocompósitos preparados por intercalação *in-situ* da ϵ -caprolactama usando montmorilonita sódica na presença de vários ácidos. Dependendo do ácido utilizado para catalizar a polimerização, foi observada uma variação do grau de esfoliamento nos nanocompósitos, sendo que o módulo de Young aumenta à medida que I_m diminui. A melhora das propriedades mecânicas foi atribuída às lamelas dispersas e ao seu grau de dispersão.

1.2. Argilas

Argila [16-20] é um material natural, terroso, de granulação fina, formado essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. A argila é formada por íons oxigênio e hidroxila coordenados tetraedricamente ao Si^{4+} e ao Al^{3+} (nos chamados grupos tetraédricos) e coordenados octaedricamente ao Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} e Fe^{2+} (nos grupos octaédricos).

Os grupos tetraédricos são ligados entre si formando folhas contínuas chamadas folhas tetraédricas, assim como os grupos octaédricos também estão ligados entre si, nas folhas octaédricas.

Os arranjos dos átomos nas folhas tetraédricas e octaédricas são tais que se ajustam e encaixam entre si formando camadas (ou lamelas) de espessura nanométrica. Essas camadas são compostas de duas ou mais folhas arranjadas de

vários modos, os quais dão origem à maioria das estruturas fundamentais das argilas conhecidas.

A análise química é um passo essencial para o estabelecimento da natureza dos argilominerais, mas a composição química dos filossilicatos é tão complexa que uma classificação satisfatória só pode ser formulada pelo arranjo espacial dos átomos, que é revelado por estudos de difração de raios X. A aplicação da difração de raios X leva a um conhecimento detalhado da natureza dos argilominerais ajudando a entender o quanto é importante sua composição química e a determinar sua estrutura e algumas de suas propriedades.

Os argilominerais são formados principalmente por aluminossilicatos hidratados, nos quais o magnésio, o ferro e outros íons metálicos podem substituir o alumínio em várias proporções. Essas substituições resultam em uma grande diversidade de composições químicas gerando várias classes de filossilicatos ou silicatos laminados. Metais alcalinos e alcalinos terrosos também estão presentes como constituintes essenciais. O hidrogênio está normalmente presente nos grupos hidroxila e na água, ambos como parte da estrutura ou adsorvidos.

Os filossilicatos são subdivididos, em convenções internacionais, em vários grupos e subgrupos de acordo com sua estrutura e constituição química.

Dentre os vários tipos de argilas existentes, o grupo das montmorilonitas sódicas é especialmente importante por suas propriedades. As montmorilonitas sódicas são argilas do tipo 2:1 (duas folhas tetraédrica e uma folha octaédrica) de fórmula ideal $(Al_{3,15}Mg_{0,85})(Si_{8,00})O_{20}(OH)_4Na_{0,85}nH_2O$, sua estrutura está esquematizada na figura 2.

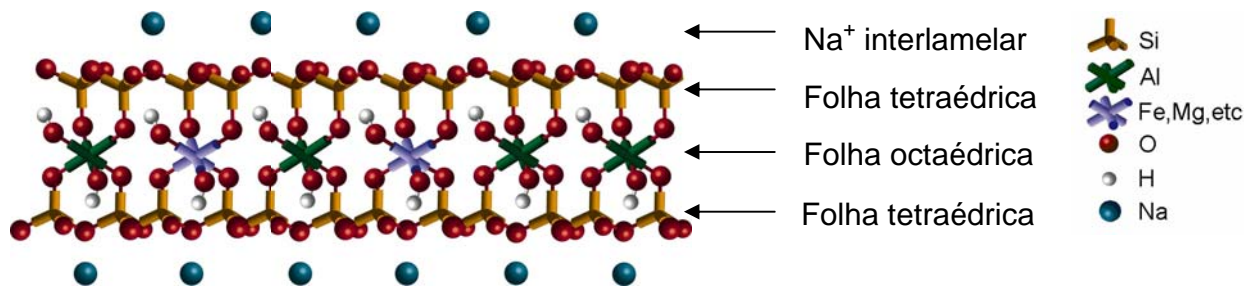


Figura 2: Ilustração esquemática da estrutura da argila montmorilonita.

É de especial interesse no presente estudo a propriedade que as montmorilonitas sódicas apresentam de intumescerem em água e em alguns outros solventes polares. Essa propriedade macroscópica da argila inchar em água é resultado da inserção de moléculas de água entre as camadas de argila. Assim, os íons sódio são solvatados enquanto há uma hidratação das lamelas de argilas promovendo a separação lamelar.

Geralmente é aceito que o intumescimento é controlado pelo balanço das forças atrativas e repulsivas entre as lamelas 2:1 adjacentes.

As principais forças atrativas são eletrostáticas, entre as lamelas carregadas negativamente e os cátions interlamelares. A intensidade das forças depende da densidade de carga das lamelas e da separação entre as cargas positivas e negativas.

As principais forças repulsivas vêm da hidratação dos cátions interlamelares, complementada pelas interações do solvente com a superfície dos oxigênios das camadas 2:1. Além disso, há forças repulsivas entre o hidrogênio dos grupos hidroxilas e os cátions interlamelares. A intensidade dessa repulsão depende da proximidade entre o hidrogênio e esses cátions.

As argilas são materiais de baixo custo, que podem ser encontrados em quase toda a extensão da crosta terrestre em quantidades elevadas. Isso pode ser atribuído ao fato dos principais elementos que formam a argila (O, H, Si, Al, Fe, Ti, Ca, Mg, K e Na) serem os elementos mais abundantes da crosta terrestre, totalizando 99,17 % da massa da crosta.

1.3. Látexes

Látex [21] é uma dispersão coloidal de polímero em meio aquoso, de aspecto leitoso. Normalmente as partículas apresentam geometria aproximadamente esférica e diâmetro de 30 a 500nm. A dispersão é concentrada, pois a fração de massa de polímero varia de 0,30 a 0,70. O dispersante é uma solução, quase sempre aquosa que pode conter solutos como: eletrólitos, surfactantes, polímeros hidrofílicos e resíduos de iniciadores.

Os látexes atualmente despertam grande interesse dos pesquisadores, pois são matérias-primas básicas para fabricação de uma grande variedade de produtos industriais tais como borrachas, termoplásticos, tintas, adesivos, revestimentos de papéis e tecidos, entre outros. A necessidade de redução de uso de solventes orgânicos, motivada por razões ambientais, deu aos látexes destaque devido à sua base aquosa, isenta dos efeitos prejudiciais dos solventes orgânicos utilizados em outros produtos.

Os látexes podem ser naturais, produzidos por processos metabólicos em certas espécies vegetais ou podem ser sintéticos, produzidos por polimerização em emulsão ou pela dispersão de polímeros no meio dispersante.

Uma importante característica dos látexes é o sinal da carga elétrica das partículas. Nos látexes aniônicos, as partículas têm cargas negativas; nos látexes catiônicos, as partículas são positivas e nos látexes não-iônicos as partículas não são portadoras de íons. Látexes aniônicos e catiônicos por sua vez podem ser subdivididos de acordo com o modo de ligação das cargas na superfície das partículas: por adsorção ou por ligação covalente. Neste laboratório já foram realizados diversos trabalhos que permitiram determinar a distribuição de cargas e a microquímica de partículas de diversos látexes como o de borracha natural [22], poliestireno [23], poli(estireno-*co*-2-hidroxietil metacrilato)[24], poli(estireno-*co*-acrilamida) [25], entre outros.

Há uma grande variedade de látexes comerciais, na maioria aniônicos.

Importantes exemplos de látexes de elastômeros incluem o látex de borracha natural nas suas várias formas, látex de copolímero de estireno-butadieno, látex de copolímero de acrilonitrila e butadieno e látex de policloropropeno. Importantes látexes plásticos contêm homopolímero e copolímeros de acetato de vinila e também polímeros derivados de monômeros acrílicos e estireno.

Importantes características do estado coloidal são a fração de massa de polímero, a forma das partículas, o tamanho médio e a distribuição de tamanho. Características relacionadas aos polímeros incluem sua natureza química, seus grupos funcionais, a massa molar, distribuição de massa molar, conteúdo de gel, grau de reticulação, temperatura de transição vítrea, cristalinidade e as propriedades mecânicas, especialmente as viscoelásticas.

As características do líquido dispersante dependem da natureza e da concentração das substâncias dissolvidas. Essas espécies podem ser iônicas ou não-iônicas, de massa molar alta ou baixa. Espécies iônicas são muito importantes em látexes aquosos, nos quais propriedades como pH, força iônica do meio dispersivo e concentração de metais pesados podem afetar gravemente a estabilidade coloidal do látex.

Contudo é a região da interface [26] entre as partículas e o soro a principal responsável pela estabilidade coloidal do látex e pela formação de filme.

1.4. Estabilidade coloidal do látex

Látexes são sois liofóbicos. Os fatores que determinam a estabilidade coloidal dos látexes são os mesmos de qualquer sol liofóbico.

Uma propriedade importante dos sois liofóbicos é a tendência de agregação das partículas. Como resultado do movimento Browniano, são freqüentes os choques entre as partículas dispersas em um meio líquido; a estabilidade de uma dispersão é determinada pela interação entre as partículas durante esses choques.

As forças de atração de van der Waals que se manifestam entre as partículas

são a principal causa da agregação; a estabilidade da dispersão é devida a forças que se opõem à agregação, de natureza coulombiana, e da afinidade partícula-solvente. A adsorção de materiais poliméricos sobre a superfície das partículas favorece usualmente um aumento da estabilidade da dispersão, por causa de um aumento da afinidade partícula-solvente. Contudo, a adsorção de polímeros de massa molar elevada pode induzir uma agregação de partículas, por favorecer uma interligação das mesmas por pontes.

A maioria dos látexes possui estabilidade suficiente para persistirem estáveis durante meses, senão anos. Entretanto muitas aplicações exigem a desestabilização controlada do látex. Essa desestabilização pode ser feita pela simples evaporação da água, quando as partículas de látex se aproximam. Nesse caso a coalescência das partículas pode ocorrer. Em outras aplicações a desestabilização ocorre devido a mudanças químicas, como a de pH ou força iônica, o que induz à floculação do látex. Além da evaporação, outros agentes físicos podem ser utilizados para reduzir a estabilidade coloidal do sistema, o que também é amplamente utilizado em tecnologia de látexes.

A evaporação da água reduz o volume do látex causando a inibição do movimento Browniano das partículas, eventualmente fazendo com elas entrem em contato entre si. Se a coalescência das partículas ocorrer, pode ocorrer também a inversão de fase, assim o sistema coloidal muda de uma dispersão de partículas em um meio dispersivo fluido para uma dispersão de fluido em um polímero contínuo. Nesse caso, a água é completamente removida por evaporação, então é formado um filme contínuo, que pode ser poroso.

Contudo, se as partículas poliméricas são suficientemente rígidas na temperatura de evaporação para permitir a evaporação do meio dispersivo sem que haja uma interdifusão do polímero entre as partículas, o que permanece após a evaporação é um pó ou um filme descontínuo e pouco coeso, que alguns autores preferem não chamar de “filme”.

1.5. *Látex de borracha natural*

O látex de borracha natural é extraído da árvore *Hevea brasiliensis*, conhecida popularmente como seringueira, originária da Floresta Amazônica. No final de século XIX várias sementes foram levadas ao sudeste da Ásia e plantadas para a produção de borracha. Atualmente plantações de seringueira são encontradas em muitos países tropicais incluindo Tailândia, Indonésia, Malásia, Índia, China, Vietnã e em algumas partes da África. O Brasil também tem plantações de seringueira, sendo o estado de São Paulo responsável por mais de 50% da produção de borracha brasileira em 2003 [27,28]. A produção nacional não é suficiente para abastecer o mercado interno, sendo o Brasil um importador de borracha desde 1951. A produção mundial de borracha natural no ano de 2004 foi estimada em 8,3 milhões de toneladas, com o Brasil responsável por cerca de 1,36 % dessa produção. A produção mundial de borracha natural no mundo é crescente, tendo aumentado cerca de 3,8 % em 2004. Desde 2002 o preço da borracha natural tem subido e desde 2003 tem apresentado forte tendência de alta.

A composição química do látex natural fresco [21], como a maioria dos produtos naturais, é bem complexa. Os principais componentes são água e hidrocarbonetos. Os hidrocarbonetos são aproximadamente 33% da massa do látex, e se apresentam como *cis*-1,4-poli-isopreno (figura 3) de massa molecular média igual a $5 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ com alto grau de estereoespecificidade. Esse polímero está presente na forma de partículas coloidais estáveis, aproximadamente esféricas com um diâmetro de 20 a 1300 nm. Além disso, látex natural fresco contém pequenas quantidades de proteínas, lipídeos e fosfolipídios, carboidratos, aminoácidos, outros ácidos orgânicos e compostos inorgânicos. Contém também pequenas quantidades de outras fases particuladas de estruturas complexas. Possui pH entre 6,5 e 7,0.

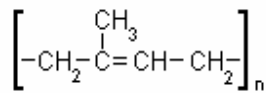


Figura 3: Fórmula estrutural de poli-isopreno.

Após a extração o látex natural fica sujeito à contaminação e degradação por microorganismos, e dentro de poucas horas sofre coagulação. O tempo para ocorrer a coagulação depende da temperatura ambiente e da estabilidade coloidal do látex. Em um estado avançado ocorre a putrefação das substâncias protéicas, com a liberação de mau-cheiro. A prevenção desse processo é chamada de *preservação* do látex.

Há dois tipos de preservação: a preservação a curto prazo (por poucos dias) é feita com anticoagulantes na etapa de coleta e a preservação a longo prazo, que é feita para o transporte e armazenamento do látex por longos períodos.

A preservação protege o látex através da supressão da atividade e crescimento de microorganismos, do aumento da estabilidade coloidal e da eliminação de traços de íons metálicos por complexação e por precipitação de sais insolúveis. A estabilidade coloidal aumenta com o aumento do pH devido ao aumento da carga negativa das partículas.

A adição de amônia é amplamente utilizada para a preservação de látex natural. Essa é adicionada na forma de gás ou então como solução aquosa. Para uma preservação a curto prazo 0,2% de amônia é suficiente. Para uma preservação a longo prazo usa-se 0,7%. Nessa concentração de amônia, o látex possui vários critérios para uma preservação ideal. Particularmente, a capacidade de precipitar magnésio como fosfato de amônio e magnésio é muito útil, pois o ânion ortofosfato requerido é derivado dos fosfolipídios do látex (que é um nutriente dos microorganismos) pela hidrólise alcalina. Contudo, o manuseio da amônia apresenta vários inconvenientes, como por exemplo o seu odor irritante. Outras opções foram estudadas para substituir a amônia, mas sem sucesso. Contudo a concentração de

amônia pode ser reduzida com o uso de bactericidas, resultando látexes que são conhecidos como “látex de baixo teor de amônia” para distinguir dos “látexes de alto teor de amônia” que usam apenas amônia para a preservação.

O látex de baixo teor de amônia industrial típico pode possuir os seguintes aditivos: 0,2% de pentaclorofenato de sódio mais 0,2% de amônia; 0,25% de ácido bórico, 0,05% de pentaclorofenato de sódio mais 0,2% de amônia; 0,1% de dietilditiocarbamato de zinco e 0,2% de amônia. Hidróxido de potássio também tem sido utilizado para a preservação de látexes com alto teor de sólidos ($\approx 73\%$) obtidos pelo processo de evaporação.

Devido ao conteúdo de borracha no látex natural fresco ser de aproximadamente 33%, o transporte desse produto a longas distâncias encarece o produto. Além disso, muitas indústrias de processamento requerem o látex com um alto teor de sólidos, tornando necessário concentrar o látex cru a um teor de borracha de 60% ou mais. O produto concentrado possui melhor uniformidade porque uma parte dos constituintes não-poliméricos é removida.

No processo de evaporação, apenas a água é removida, resultando em um látex com um total de teor de sólidos de 72 a 75%. Esse é preservado e estabilizado pela adição de pequenas quantidades de hidróxido de potássio. O látex concentrado por evaporação e preservado com amônia tem um teor de 62% de sólidos.

O látex pode ser concentrado por *flotação*, que ocorre devido à densidade das partículas de borracha natural ser menor que a da fase aquosa na qual essas estão dispersas. As partículas de borracha tendem a migrar para a parte superior do látex em repouso assim, a concentração da parte superior do látex tende a aumentar, enquanto a parte inferior tende a diminuir. Hidrocolóides solúveis, chamados agentes floculantes, como o alginato de amônia, são adicionados para acelerar o processo. A função dos agentes floculantes é fazer com que as partículas de borracha se aglomerem reversivelmente.

A centrifugação é o método mais utilizado para concentrar o látex. Nele

ocorre a flotação das partículas de borracha, aceleradas pela ação de um campo centrífugo.

Eletrodecantação também é utilizada industrialmente. Nesse processo, as partículas de borracha se acumulam em uma membrana semipermeável formando uma coluna de baixa densidade que se move para a parte superior do líquido, por convecção. As partículas se movem para a superfície da membrana devido à ação de um campo elétrico no qual o látex é submetido.

A composição do látex concentrado de alto teor de amônia difere da do látex natural fresco em vários aspectos, em consequência do pH elevado ($\cong 10$), e do processo de concentração. Algumas proteínas são hidrolisadas a peptídeos e aminoácidos, e os fosfolipídios são hidrolisados a ácidos graxos, glicerol, ortofosfato e aminas. Fases particuladas menores são destruídas e o conteúdo de água é reduzido. Com exceção do látex concentrado por evaporação, uma porção dos constituintes solúveis em água é removida, bem como as menores partículas de borracha e outras substâncias adsorvidas na sua superfície.

No látex de borracha natural fresco, a sua estabilidade coloidal resulta principalmente da presença de proteínas adsorvidas na superfície das partículas. No látex de borracha natural concentrado com alto teor de amônia, a estabilização é atribuída aos ânions graxos e aos resíduos de proteínas adsorvidos na sua superfície.

1.6. Nanocompósitos feitos a partir de látexes

A maior parte dos artigos da literatura corrente sobre nanocompósitos de borracha natural emprega a intercalação em solução de argilas organofílicas. Pouco foi encontrado sobre nanocompósitos feitos a partir de látexes e montmorilonita sódica. Wang *at al* preparou nanocompósitos de polímeros elastoméricos através da coagulação do látex por adição ácido [29-31]. As empresas InMat e Michelin [32] possuem uma patente de nanocompósitos para “coatings” preparados a partir de vários látexes elastoméricos para a preparação de pneus. Karger-Kocsis *et al.* [33] estudaram nanocompósitos de borracha natural vulcanizada, mas não deram atenção ao material “verde”. Tantatherdtam [34] elaborou uma tese de doutorado sobre reforço de borracha natural por montmorilonita sódica, contudo sua tese explora principalmente aspectos teóricos e seus resultados experimentais não deram origem a patentes ou artigos científicos.

2. Objetivos

O objetivo deste trabalho é preparar materiais nanocompósitos, conforme o processo descrito na patente PI0301193-3 depositada no INPI [35], usando látex de borracha natural e montmorilonita sódica, determinar propriedades físico-químicas e morfológicas desses materiais, estabelecer relações entre essas propriedades e a estrutura dos nanocompósitos.

3. Parte Experimental

3.1. Materiais

Foi utilizado látex de borracha natural concentrado de alto teor de amônia, fornecido pela empresa Riobor, que o beneficia por centrifugação e adição de amônia. A amostra usada pertence ao lote 226, que é uma mistura extraída de clones de seringueira RRIM 600, PB 235, GT-I, IAN 873 e PR 255. Realizou-se a

determinação do teor de sólidos desse látex em quintuplicata obtendo-se a média de $(61,7 \pm 0,1) \%$. Esse látex apresentou $\text{pH} = 12$, medido com papel indicador.

O silicato lamelar utilizado no presente trabalho foi a montmorilonita sódica fornecida pela Southern Clay Products, conhecida comercialmente como Cloisite- Na^+ . Utilizou-se o lote 20000331XA-001 que se apresenta na forma de pó muito fino, de coloração levemente amarelada devido à presença de ferro. Essa argila possui capacidade de troca iônica de $92,6 \text{ meq}/100\text{g}$, determinada pelo fornecedor.

Utilizou-se água deionizada em todos os experimentos de preparação de nanocompósitos.

3.2. Procedimento experimental

O procedimento para a preparação de nanocompósitos de borracha natural e silicatos lamelares é constituído de três etapas principais: a dispersão da argila em água, a homogeneização do látex com a dispersão de argila esfoliada e a secagem dessa mistura.

Um plano fatorial completo 2^3 [36] foi utilizado para verificar a influencia do teor de argila, do equipamento dispersor e da temperatura de secagem, sobre as propriedades dos nanocompósitos. Preparou-se então as oito amostras, identificadas por números, nas condições descritas na tabela 1. A carga de argila está expressa em phr (per hundred rubber) que é a razão entre a massa de argila por 100 de borracha. 5 phr corresponde a $\approx 4,8\%$ e 30 phr a $\approx 23,1\%$ em massa de argila pela do nanocompósito.

As quantidades de água deionizada utilizadas no preparo das amostras foram calculadas a partir da seguinte equação:

$$M_{\text{argila}} / (M_{\text{argila}} + M_{\text{água}} + M_{\text{látex}}) = 0,0075 \quad (\text{equação 1})$$

Esse critério foi adotado por ser um modo de controlar a quantidade de água

total da mistura em função da quantidade de argila, mesmo ao se usar látexes com diferentes teores de água. Utilizando esse controle não ocorre a coagulação do látex, pois nessas condições a argila está intumescida com excesso de água.

Tabela 1: Condições de preparo e quantidades de reagentes utilizadas nas amostras do plano fatorial.

Amostra	Condições de preparo			Quantidades utilizadas		
	Temperatura (°C)	Dispensor	Carga de argila (phr)	Água deionizada (g)	Látex (g)	Argila (g)
1	50	Turrax	5	380,6	123,5	3,8
2	70	Turrax	5	380,6	123,5	3,8
3	50	Magnético	5	380,6	123,5	3,8
4	70	Magnético	5	380,6	123,5	3,8
5	50	Turrax	30	585,8	24,9	4,6
6	70	Turrax	30	585,8	24,9	4,6
7	50	Magnético	30	585,8	24,9	4,6
8	70	Magnético	30	585,8	24,9	4,6

A figura 4 fornece um modo simples de visualizar as variáveis utilizadas no preparo das amostras.

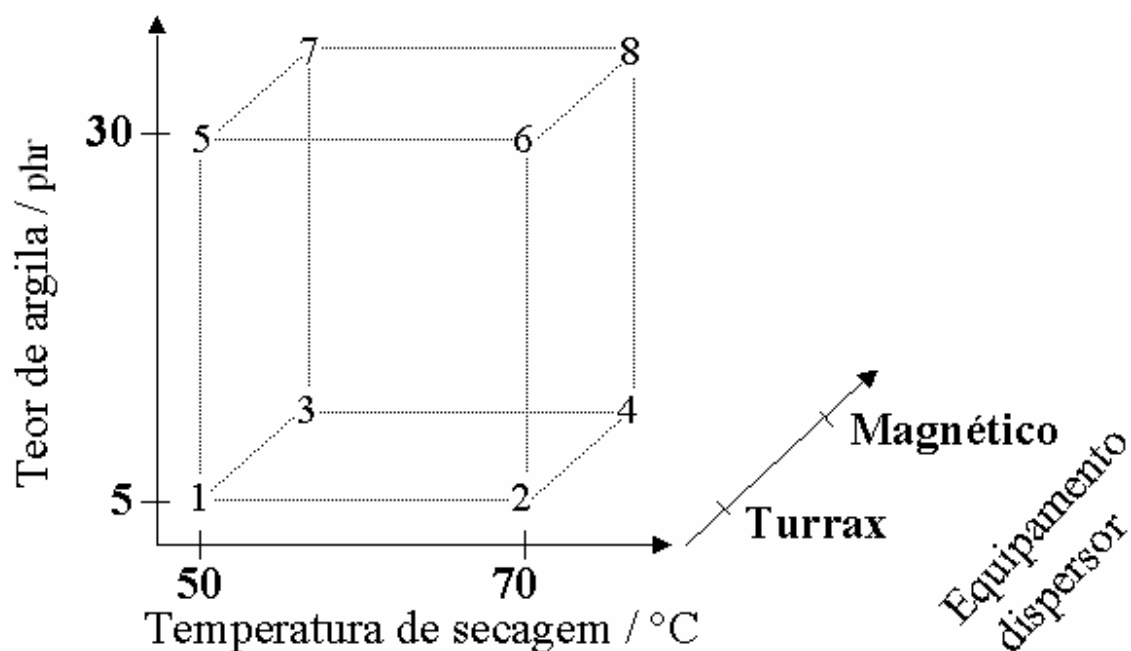


Figura 4: Condições de preparo das amostras do plano fatorial.

Essas amostras foram preparadas do seguinte modo: nas amostras 3, 4, 7 e 8 utilizou-se o agitador magnético por 30 minutos para dispersar a argila em água e adicionou-se o látex, mantendo a agitação durante mais 5 minutos. Já nas amostras 1, 2, 5 e 6 foi usado o dispersor Turrax na rotação de 13.500 rpm por 1 minuto para dispersar a argila e 24.000 rpm por 1 minuto para homogeneizar o látex.

Com a finalidade de retirar rapidamente grande parte da água da mistura, utilizou-se rotoevaporação a 60 °C com pressão reduzida de 100 mmHg, evaporando-se em torno de 300 mL de água das amostras de 30 phr de argila e 50mL das amostras de 5phr. A rotoevaporação também teve a utilidade de retirar as bolhas formadas durante a etapa da mistura. Parte da mistura resultante foi utilizada para preencher um pequeno recipiente de vidro de 80x30x2,5mm e o restante da mistura foi colocada em uma forma de acrílico de 10x20x1cm, ambos forrados com polietileno de baixa densidade para evitar a adesão do látex às formas. Essas foram colocadas em estufa nas temperaturas indicadas pela tabela 1 até a completa secagem do material, que se realizou no período de 24 a 48 horas, dependendo da

amostra.

Para verificar se a etapa de rotoevaporação influi no material resultante, preparou-se a amostra 5N em condições semelhantes à amostra 5, contudo essa amostra foi colocada para secar sem a etapa da rotoevaporação.

3.3. Métodos

3.3.1. Difractometria de raios X (XRD)

A difratometria de raios X consiste na incidência de um feixe de raios X, de comprimento de onda λ sobre a amostra. Este é difratado pelos planos cristalográficos d_{hkl} da amostra em diversos ângulos 2θ , satisfazendo à equação de Bragg:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta \quad (\text{equação 2})$$

A XRD é de fundamental importância no presente trabalho pois através dessa técnica é possível medir a distância média entre as lamelas da argila nos nanocompósitos, que é detectada pelo difratômetro de raios X em um baixo ângulo.

Os difratogramas da argila foram obtidos pelo método do pó no qual compacta-se o pó de argila no porta-amostra, e pelo método de sedimentação onde uma dispersão aquosa de argila (1:100 em massa) é seca sobre uma superfície plana e a análise é feita no filme assim formado. Já as amostras de nanocompósitos foram fixadas paralelamente ao porta-amostra para as análises. Utilizou-se o equipamento Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$, 40 kV e 30 mA com o passo de $0,5^\circ/\text{min}$.

3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Essa técnica é fundamentada nas interações dos elétrons com a amostra, e os vários fenômenos que resultam dessa interação.

A formação das imagens de microscopia eletrônica de varredura ocorre do seguinte modo: um feixe de elétrons (1-30 keV) é focalizado e varrido sobre a amostra que deve ser condutora ou revestida por um finíssimo filme condutor (Au, Pd, Pt, C). A irradiação com elétrons provoca a emissão de elétrons secundários, retroespalhamento de elétrons, emissão de raios X, além de outros fenômenos. Os elétrons secundários (formadores das imagens mais comuns) são detectados, produzindo um sinal elétrico que é usado para formar a imagem. Assim, um ponto com grande capacidade de emissão de elétrons secundários irá aparecer brilhante, já os pontos com menor capacidade de emissão serão mais escuros. A maior capacidade de emissão e detecção de elétrons secundários é, em geral, observada nos pontos mais altos da amostra (mais expostos ao feixe e ao detector).

O equipamento JEOL modelo JSM-6360 LV foi utilizado para analisar uma região de fratura do filme de argila obtido por sedimentação e secagem.

Uma amostra de argila foi pulverizada em fita de carbono fixada sobre o porta-amostra para análise de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM). Foi utilizado o equipamento com fonte de elétrons por emissão de campo JEOL modelo JSM-6340 F.

As amostras foram previamente metalizadas com carbono por evaporação e com Au/Pd por sputtering.

As imagens foram analisadas através do software Image Pro Plus, versão 4.0.

3.3.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

No microscópio eletrônico de transmissão [37] as imagens são formadas fazendo-se incidir um feixe estático sobre a amostra, recolhendo e focalizando os elétrons transmitidos pela amostra, que são os formadores da imagem.

O poder de ampliação e resolução da TEM são altos o suficiente para distinguir as lamelas de argila do polímero, complementando os resultados de difração de raios X.

Utilizou-se o microscópio Carl Zeiss modelo CEM 902 em 80 kV. A argila foi preparada por dispersão em etanol e secagem sobre uma tela de cobre coberta com filme de parlódio e uma fina camada de carbono amorfo. As amostras de nanocompósitos foram cortadas em sentido perpendicular ao seu plano de secagem, com espessura nominal de 60 nm, a -120°C utilizando-se o ultramicrotomo Reichert Ultracut modelo FC 4E com faca de diamante.

As imagens obtidas foram tratadas e analisadas pelo software analySIS.

3.3.4. Microtomografia

Na microtomografia de raios X, um feixe de raios X atinge o detector após atravessar a amostra. O contraste das imagens é formado devido à variação de absorção de raios X em diferentes domínios da amostra, o que é função de sua composição (densidade e massa atômica). A amostra é girada enquanto várias imagens são capturadas. As imagens são analisadas e reconstruídas por um software que permite obter informações sobre a composição de seções transversais da amostra ou reconstruir a amostra tridimensionalmente. Através da tomografia é possível observar a estrutura interna sem cortar ou realizar qualquer modificação na amostra.

Utilizou-se o tomógrafo Skyscan, modelo 1074 micro-CT scanner, com radiação de raios X a 40 kV e 1000 μA com imagens capturadas a cada $0,9^{\circ}$ durante 0,54s, em um total de 180° . Utilizou-se os softwares Skyscan 1074, versão 2.1 e 3D-creator, versão 2.2g.

3.3.5. Ensaio de sorção

Os ensaios de sorção são normalmente utilizados para avaliar dois parâmetros: a resistência do polímero a determinado solvente e a densidade de ligações cruzadas do polímero, quando o caso.

Para os ensaios de intumescimento, amostras quadradas (com 1 cm de lado e cerca de 0,5 mm de espessura) foram recortadas e suas espessuras foram medidas com um micrômetro. A massa inicial das amostras foi determinada antes da imersão em xileno. Após a imersão, cada amostra foi periodicamente retirada do frasco, o excesso de solvente foi removido de sua superfície, e a amostra foi submetida à pesagem, tomando também suas dimensões laterais. O ganho de massa em cada instante foi calculado a partir das massas medidas conforme a equação:

$$\text{Ganho de massa} = 100.(m_x - m_i) / m_i \quad (\text{equação 3})$$

onde m_i é a massa inicial do compósito e m_x é a massa medida depois de um tempo x de imersão em xileno.

Os valores de $x = f(t)$ e $y = f(t)$ foram medidos diretamente. $z = f(t)$ foi calculado do volume do material intumescido, V_s , que por sua vez foi calculado a partir da m_i , da m_x e das densidades do solvente, argila e borracha utilizando a equação 4. Levando em consideração que o processo de intumescimento ocorre sem a mudança do volume total do sistema:

$$V_s = m_i / \rho_{\text{polímero}} + (m_x - m_i) / \rho_{\text{xileno}} \quad (\text{equação 4})$$

Utilizou-se a balança analítica Denver modelo AA-200DS.

3.3.6. Ensaio de tração

Dentre os diversos ensaios mecânicos, os ensaios de tração são os mais populares e constituem a principal forma de avaliação das propriedades mecânicas de polímeros.

Os ensaios de tração consistem basicamente em submeter a amostra a uma deformação a velocidade constante. À medida que isso ocorre, uma cela de carga mede a força que está sendo aplicada às garras que seguram a amostra.

Algumas variáveis externas exercem forte influência sobre os resultados nos ensaios de tração: a temperatura, o tempo (ou velocidade de deformação), a forma e as dimensões dos corpos de provas são alguns fatores que precisam ser controlados, e normalmente são estipulados por normas.

As tensões (σ) em qualquer região da curva são calculadas através da razão entre a carga (ou força, F) e a área transversal do corpo de prova. A tensão é definida como nominal quando a área utilizada para o cálculo da tensão é a área inicial (A_0):

$$\sigma_{\text{nominal}} = F / A_0 \quad (\text{equação 5})$$

A deformação (ε) é calculada através da seguinte relação:

$$\varepsilon = 100 \cdot (L - L_0) / L_0 \quad (\text{equação 6})$$

onde L é o comprimento da região útil do corpo de prova no instante a ser medido a deformação e L_0 é o comprimento inicial da região útil (distância entre as garras).

Alguns parâmetros podem ser obtidos das curvas de tensão-deformação e são úteis para quantificar a resistência mecânica dos polímeros: o módulo de Young indica a elasticidade do material e é definido como o coeficiente angular no início da curva tensão-deformação, onde a tensão varia linearmente com a deformação

(região Hookeana); tensão e deformação no ponto de escoamento (que é o primeiro ponto de máximo da curva) indicam em que condições as cadeias poliméricas começam a escoar; tensão e deformação no ponto de ruptura que indicam até onde a amostra suporta o esforço.

Os ensaios de tração foram conduzidos no dinamômetro EMIC DL2000 utilizando uma velocidade de estiramento de 200mm/min. Os corpos de prova (norma DIN 52504) foram cortados das placas de nanocompósito e durante o ensaio foram estirados em sentido paralelo ao seu plano de secagem. Todos corpos de prova foram mantidos a 23°C em umidade relativa de 50% por pelo menos 24 horas antes dos ensaios mecânicos. Os ensaios foram feitos em quintuplicata e os valores médios foram utilizados.

3.3.7. Termogravimetria (TG)

A TG é a técnica na qual a mudança de massa de uma substância é registrada em função da temperatura ou tempo. O instrumental básico requerido para a TG é uma balança de precisão com um forno programado para aumentar a temperatura linearmente com o tempo. Normalmente os equipamentos permitem o controle da atmosfera na qual a análise é realizada.

Realizou-se os ensaios termogravimétricos (TG) no equipamento TA Instruments modelo 2950 utilizando taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera oxidante de ar sintético.

3.3.8. Reometria de torque

O reômetro de torque Haake Rheocord 90, utilizado neste trabalho, é constituído por dois rotores inseridos em uma câmara misturadora. Os rotores giram em uma velocidade constante estipulada pelo usuário e o torque necessário para manter essa velocidade é medido. As medidas podem ser feitas isotermicamente ou sob uma rampa de temperatura.

A reometria de torque é útil para estudar propriedades de materiais poliméricos como: temperatura e viscosidade de processamento, estabilidade do polímero fundido e temperatura de reticulação. O reômetro de torque tem um alto poder de cisalhamento e neste trabalho foi utilizado para verificar se os nanocompósitos são passíveis de processamento.

Utilizou-se um misturador interno de dois rotores contra-rotatórios em 50 rpm acoplados ao reômetro com taxa de aquecimento de 10°C/min.. As amostras 1, 2, 3, e 4 (com 5 phr de argila) foram finamente divididas, misturadas e submetidas à análise reométrica. Separadamente, o mesmo foi feito com as amostras 5, 6, 7 e 8 (com 30 phr de argila).

4. Resultados e Discussão

4.1. Montmorilonita

Realizou-se a XRD da argila Cloisite-Na⁺ pelo método do pó e pelo método de sedimentação no intuito de medir o espaçamento basal entre as lamelas e verificar os padrões de difração de raios X. Os difratogramas estão na figura 5.

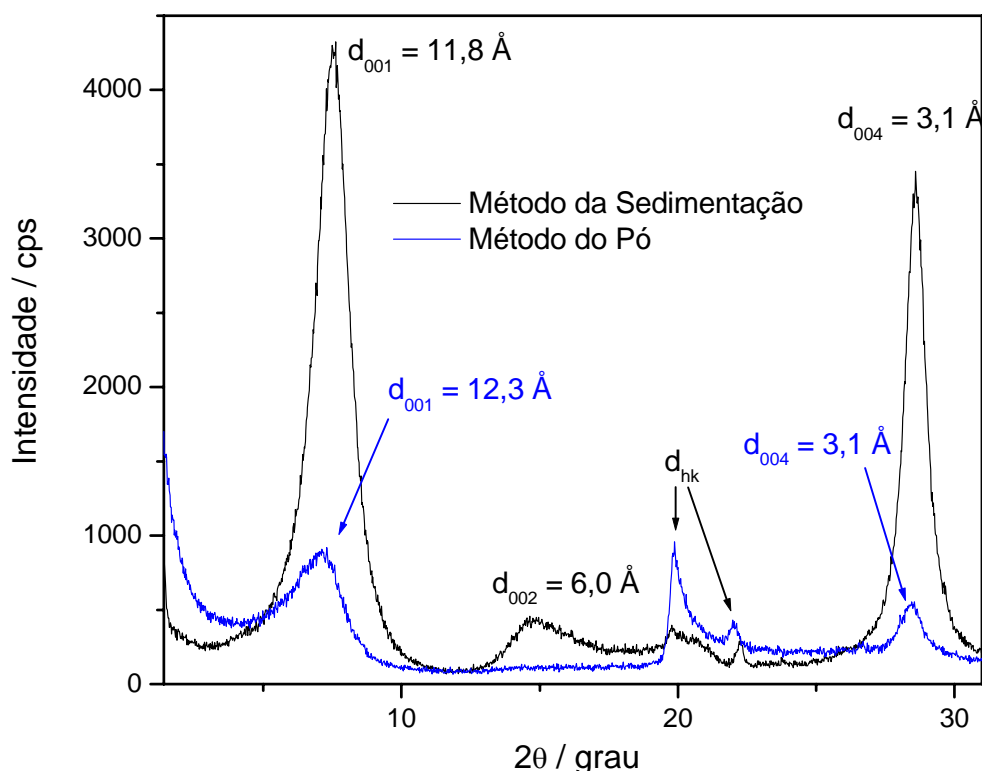


Figura 5: Difratogramas de raios X da Cloisite- Na^+ obtidos pelo método de pó e pelo método da sedimentação.

Os picos observados nos difratogramas da figura 5 foram atribuídos segundo a referência [17]. Esses mostram principalmente reflexões basais dos planos $00l$ e as “bandas” bidimensionais de difração hk . Nos picos observados a intensidade depende da espessura da amostra, da orientação das camadas de argila, entre outros fatores. O espaçamento basal depende da natureza das espécies interlamelares e dos seus graus de hidratação.

As bandas bidimensionais hk aparecem na maioria das esmectitas. A banda de $19\text{-}24^\circ$ é referente à superposições de reflexões $20l$ e $11l$. A formação dessas bandas ocorre devido à desordem entre as camadas de argila, estando a rede cristalina de uma camada angulada em relação à próxima, a intensidade máxima

das bandas não coincide necessariamente com o d de uma reflexão específica, não permitindo uma medida de d . Esse tipo de desordem costuma a ocorrer em argilas e é discutida com detalhes na referência [17].

Observa-se nos difratogramas da figura 5, que a argila apresentou o pico mais intenso (d_{001}) equivalente às distâncias de 1,18 e de 1,23 nm para o método da sedimentação e para o método do pó, respectivamente. Essa distância se refere ao espaçamento basal entre as lamelas da argila. As amostras preparadas pelos dois métodos apresentaram picos de difração em posições próximas, contudo apresentaram diferenças em suas intensidades, devido aos diferentes graus de orientação lamelar, sendo que a amostra preparada por sedimentação apresentou uma orientação preferencial nos planos $00l$, com picos $00l$ intensos e bandas hk suprimidas. Por sua vez as amostras preparadas pelo método do pó apresentaram picos $00l$ de menor intensidade e bandas hk definidas devido à orientação randômica das lamelas. As reflexões 003 coincidem com a banda hk .

A orientação preferencial lamelar pode ser observada nas micrografias de varredura de uma região de fratura do filme preparado por sedimentação, mostrado na figura 6.

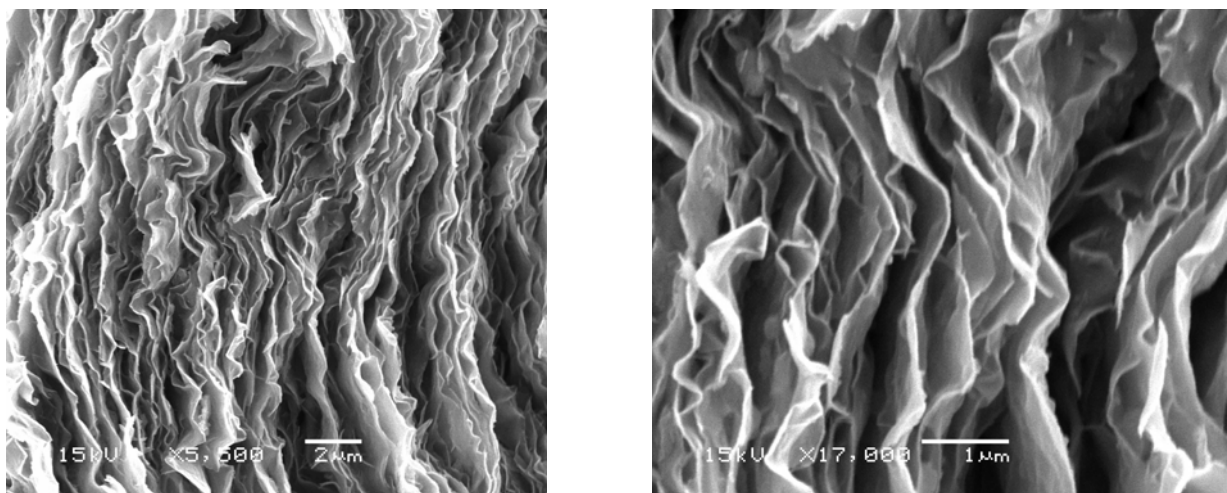


Figura 6: Morfologia lamelar da argila mostrada por SEM.

É possível observar na figura 6 várias folhas de argila posicionadas quase paralelamente umas às outras. Varreduras de linhas foram realizadas para medir o espaçamento entre essas camadas, encontrando o valor médio de 500nm, sendo encontrados grandes vazios entre as camadas, o que explica a baixa densidade aparente da argila sedimentada. As varreduras de linha não fornecem indicações de que essas camadas se referem a lamelas individuais. Observa-se também que essas camadas possuem grande plasticidade e que sofreram deformações durante a fratura.

A figura 7 mostra imagens de campo claro obtidas por TEM, onde é possível observar a morfologia lamelar das partículas de argila.

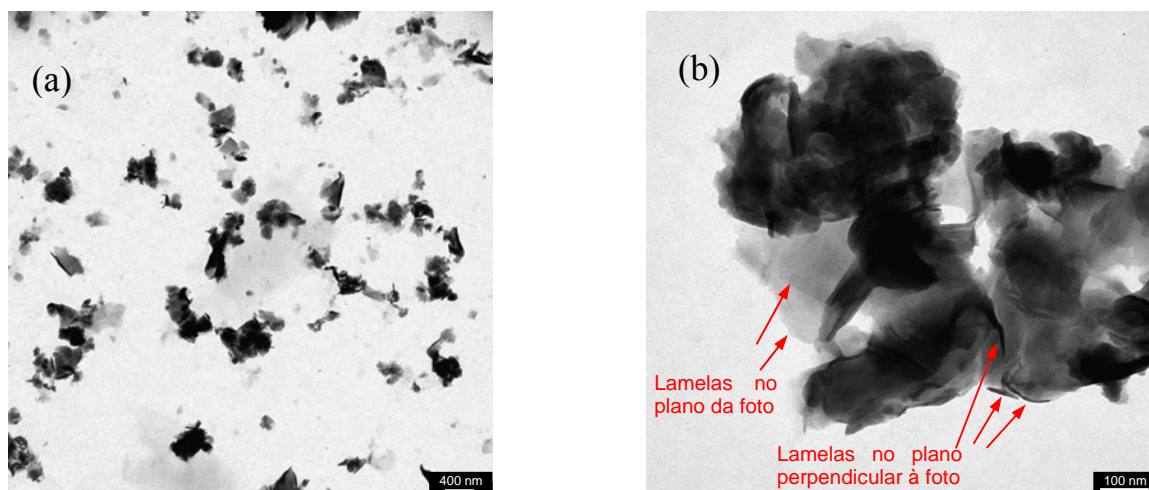


Figura 7: Imagem de campo claro obtida por microscopia eletrônica de transmissão mostrando a morfologia lamelar da argila.

As figuras 7a e 7b mostram por TEM como as partículas são formadas por aglomerados de camadas muito finas, compostas de algumas lamelas, sendo a maioria das camadas orientada paralelamente ao plano da imagem, mas também se observa algumas orientadas perpendicularmente.

Foram feitas medidas manuais dos tamanhos dos aglomerados na figura 7 (a)

sendo encontrado a média de 365nm com um desvio padrão de 340 nm. O alto desvio padrão informa a grande variação de tamanho nessa imagem, com partículas desde 28 nm até 970 nm. Observou-se no microscópio, partículas ainda maiores, com contraste excessivo para fotografia.

A figura 8 é uma micrografia FESEM que mostra a argila Cloisite- Na^+ , sem qualquer tratamento prévio, pulverizada sobre uma fita de carbono.

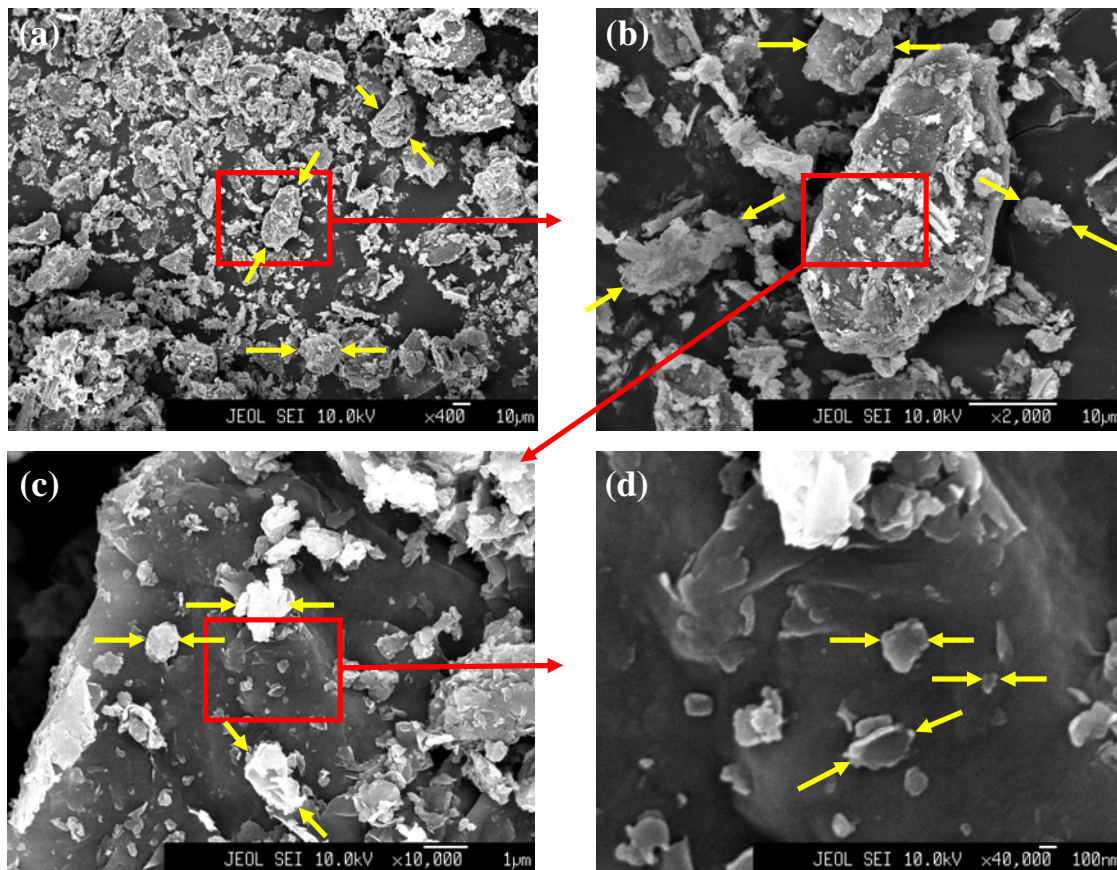


Figura 8: Micrografias de varredura por emissão de campo da argila pulverizada sobre fita de carbono. Os quadrados e as setas vermelhas indicam as regiões ampliadas e as setas amarelas indicam distâncias medidas nessas imagens.

Observa-se, em um outro ponto de vista, a enorme distribuição de tamanho das partículas de argila. Com a amostra pulverizada sobre a fita de carbono não é possível observar a morfologia nem a orientação das lamelas da argila. É possível

ver apenas aglomerados de tamanhos muito irregulares. Medidas realizadas manualmente foram realizadas nessas imagens para determinar a extensão máxima das partículas nos vários campos. Foram encontrados no campo maior (a) aglomerados de partículas de tamanho médio de (30 ± 9) μm , estando um desses aglomerados ampliado no campo (b). Em (b) foram medidos os aglomerados de partículas ao redor do aglomerado principal, com tamanho médio de (7 ± 3) μm . Pode-se encontrar em (c), que é uma ampliação de (b), um grupo de partículas de $(1,1 \pm 0,3)$ μm sobre a partícula maior. Observa-se ainda no campo mais ampliado (d) partículas de 200 ± 100 nm aparentemente incrustadas na partícula maior. Exemplos das partículas que foram medidas e de que extensões foram tomadas estão indicados pelas setas amarelas.

Pelo fato das medidas realizadas nas imagens de SEM e TEM terem sido realizadas apenas nos campos em questão, elas não representam o todo da amostra, não permitindo uma análise estatística do tamanho de partículas. Mas por outro lado, esses são dados informativos por dar uma idéia da grande distribuição de tamanho dos aglomerados de partículas.

4.2. Estrutura dos compósitos

As amostras obtidas no plano fatorial apresentam-se na forma de placas de cerca 2 mm de espessura, translúcidas, aparentemente homogêneas, sendo que algumas amostras apresentaram rupturas macroscópicas formadas durante a secagem. As amostras de 10 x 20 cm foram fotografadas e suas imagens estão na figura 9.



Figura 9: Fotografias das amostras obtidas no plano fatorial.

O fato de essas placas serem translúcidas e possuírem transparência de contato é um indicativo de que a argila está dispersa nanometricamente, formando nanocompósitos, pois a presença de aglomerados micrométricos causaria o espalhamento de luz, resultando em opacidade ao material.

As amostras 5 e 5N foram submetidas a análises microtomográficas para verificar a influência da rotoevaporação na estrutura das amostras. A figura 10 apresenta imagens reconstruídas computacionalmente de seções transversais dessas amostras.

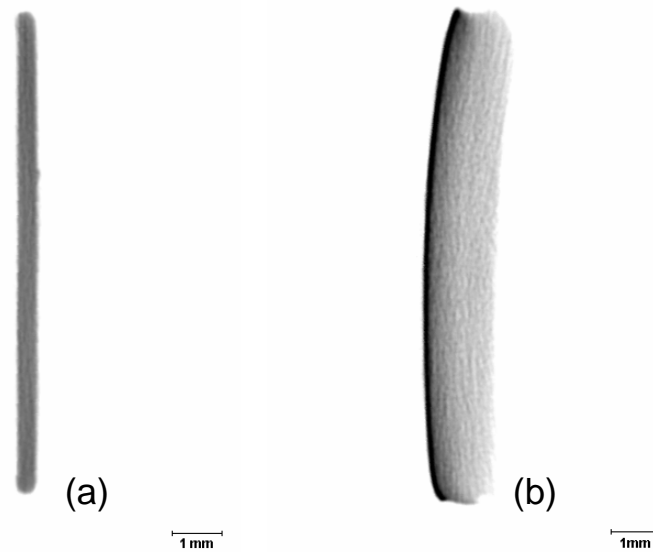


Figura 10: Microtomografia de seções transversais de: (a) amostra 5, (b) amostra 5N.

Através dessa análise pode-se verificar que a amostra 5, que teve em sua etapa de preparo a mistura rotoevaporada, tem sua estrutura interna aparentemente homogênea enquanto na amostra 5N, que não passou pelo processo de rotoevaporação, é detectada uma variação de contraste ao longo dessa seção transversal, o que indica uma diferença de concentração de argila, uma vez que a argila absorve mais raios X que o polímero.

A amostra que foi seca sem a rotoevaporação, teve a argila sedimentada devido ao fato da mistura submetida à secagem possuir menor viscosidade (por ser menos concentrada) que a amostra rotoevaporada.

4.2.1. Estruturação nanométrica

A estruturação nanométrica de um nanocompósito é normalmente determinada utilizando análises de XRD e TEM. Devido à facilidade e disponibilidade do XRD, essa técnica é mais utilizada. Monitorando a posição, forma e intensidade das reflexões basais das camadas de silicato distribuídas, a estrutura do nanocompósito (intercalada, esfolheada ordenada ou esfoliada desordenada) pode ser identificada. Por exemplo, em um nanocompósito esfolheado as camadas bem separadas associadas com a delaminação do silicato na matriz polimérica resultam no desaparecimento de qualquer pico de difração de raios X coerente. Por outro lado, nos nanocompósitos intercalados, a expansão finita das camadas, que está associada com intercalação polimérica, resulta no aparecimento de uma nova reflexão basal correspondendo a uma distância interlamelar maior.

Além disso, a XRD oferece um método conveniente para determinar o espaçamento interlamelar da argila no interior dos nanocompósitos intercalados. Contudo pouco pode ser dito sobre a distribuição espacial das camadas de silicatos e sobre a heterogeneidade estrutural dos nanocompósitos. Desse modo, o alargamento do pico e o decréscimo de intensidade são muito difíceis de serem estudados sistematicamente. Assim sendo, conclusões sobre o mecanismo de formação de nanocompósitos e suas estruturas baseadas somente em padrões de XRD são apenas preliminares.

Realizou-se análises de XRD em todas as amostras do plano fatorial e os resultados estão na figura 11.

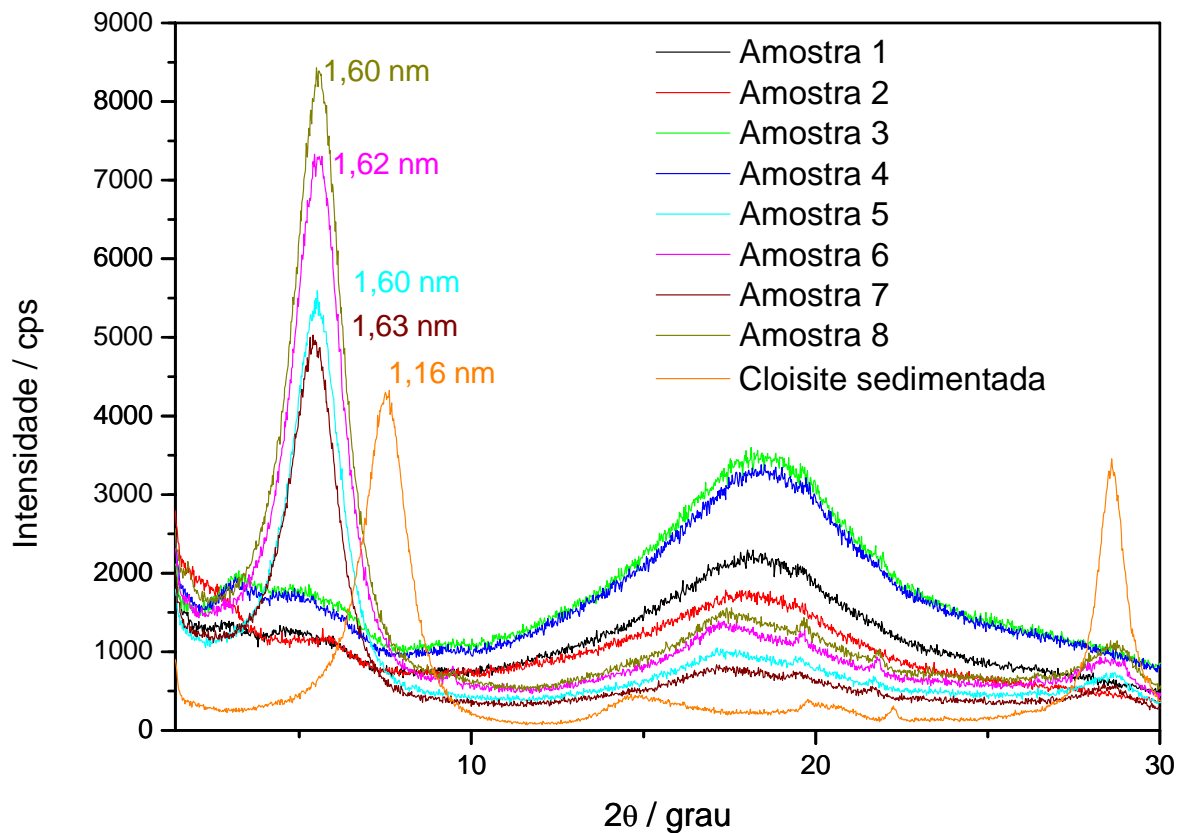


Figura 11: Difratoograma de raios X das amostras de nanocompósitos e da Cloisite.

É possível identificar dois comportamentos distintos entre as amostras contendo 5 phr e 30 phr de argila. As amostras de 30 phr apresentaram picos intensos em posições bem definidas, referentes ao d_{001} da argila e seus valores estão na figura 11. O fato dos nanocompósitos terem apresentados picos em ângulos menores que o da argila pura, correspondendo a um maior espaçamento interlamelar, indica a presença de estruturas intercaladas, por uma camada de cerca de 4 ângstrons.

É de se esperar que as amostras com 5 phr apresentem picos menos intensos devido ao seu baixo conteúdo de argila. Contudo as amostras contendo 5 phr de argila apresentaram picos de difração largos e pouco definidos, o que é

característico de esfolheamento das lamelas. Observa-se nestes difratogramas a presença de um pico muito largo em ângulo semelhante ao observado nas amostras 30 phr ($\approx 1,61$ nm) e também a presença de um pico entre $2,5^\circ$ e 4° correspondendo a uma distância interlamelar média de 2,8 nm.

As amostras 1 e 6 foram escolhidas para serem analisadas por TEM por apresentarem difratogramas de raios X característicos de uma amostra esfolhada e de uma amostra intercalada, respectivamente. Imagens de campo claro dessas amostras estão nas figuras 12 e 13 respectivamente.

A análise por TEM permite um entendimento da estrutura interna do nanocompósitos e distribuição espacial das várias fases, contudo a TEM é uma técnica muito laboriosa e exige grande dispêndio de tempo para preparação das amostras.

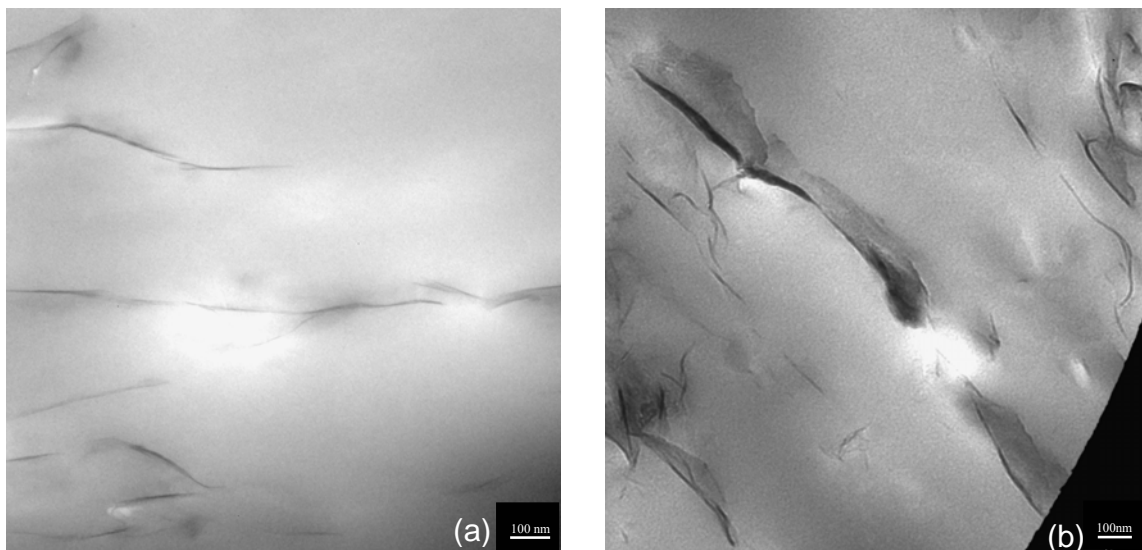


Figura 12: Imagens de campo claro, obtidas por TEM, da amostra 1 (5 phr de argila).

É possível distinguir a borracha da argila nessas microscopias, pois a argila aparece em tonalidades escuras. Nessas fotos observa-se a morfologia lamelar em corte, sendo possível observar camadas perpendiculares ao plano da foto em (a) e

inclinadas em (b).

Pode-se ver como as lamelas de argila estão separadas por distâncias irregulares, o que caracteriza nanocompósitos esfolheados. Porém é possível averiguar ainda um grau de ordenamento entre as lamelas observando que várias delas estão dispostas no mesmo sentido.

Na figura 12a observou-se camadas de argila que apresentam espessura de 3nm ou menos, com uma largura média de 130nm. As espessuras medidas são maiores que a de uma única placa de montmorilonita, que deve possuir em torno de 1 nm de espessura. Esse fenômeno já foi observado por Paul [38] que o atribuiu às seguintes causas: i) as placas aparentam serem mais largas do que realmente são devido ao TEM estar levemente fora de foco, ii) outra possibilidade vem do fato das camadas não estarem perfeitamente esfoliadas, iii) a última possibilidade vem do fato da direção na qual foram realizados os cortes de ultramicrotomia não ser perfeitamente perpendicular à superfície das placas sendo observado assim camadas em um pequeno ângulo, aparentando serem mais espessas do que realmente são. O último argumento parece aplicar-se a essas amostras, somando-se o fato dos cortes serem relativamente espessos quando comparado com a espessura das lamelas.

Cabe complementar que o valor observado, de 130 nm, não corresponde necessariamente ao tamanho médio das lamelas uma vez que os cortes podem não ter sido realizados na extensão maior da partícula, podendo o corte ser feito em pequenas regiões das camadas ou mesmo em regiões próximas às bordas.

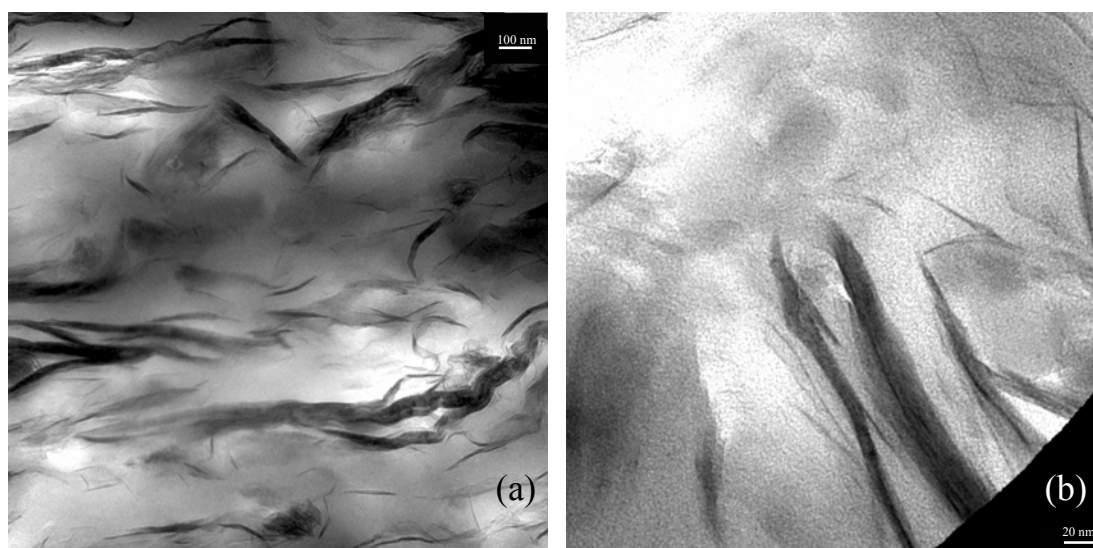


Figura 13: Micrografia eletrônica de transmissão da amostra 6 (30 phr de argila).

Na amostra 6 (figura 13), que possui uma carga de argila maior que a amostra 1, é observada uma maior quantidade de lamelas de argilas. Em decorrência disso, as lamelas encontram-se menos distanciadas. Observou-se que as lamelas estão posicionadas lado a lado formando aglomerados, mas é possível ver também lamelas completamente isoladas.

Medidas realizadas nos aglomerados da figura 13 (a) apresentaram o tamanho médio de 430 nm. Na figura 13 (b) observa-se camadas com 1 nm de espessura indicando que algumas camadas estão completamente esfoliadas. A plasticidade das lamelas também é observada nessas imagens, tendo lâminas que se curvam sem se partirem.

É importante citar que não foi observada a presença de vazios na interface entre a borracha e a argila, o que é um indício de forte adesão do silicato lamelar com matriz polimérica.

Como foi observado anteriormente por XRD, verificou-se a estrutura intercalada na amostra 6, contudo não foi possível distinguir nas micrografias essas estruturas sendo observado principalmente aglomerados com algumas lamelas completamente dispersas na matriz polimérica.

4.3. Propriedades dos compósitos

4.3.1. Sorção

Foram examinadas as propriedades de sorção, mecânicas e térmicas dos materiais obtidos.

A figura 14 mostra as curvas de sorção de xileno de todas as amostras do plano fatorial.

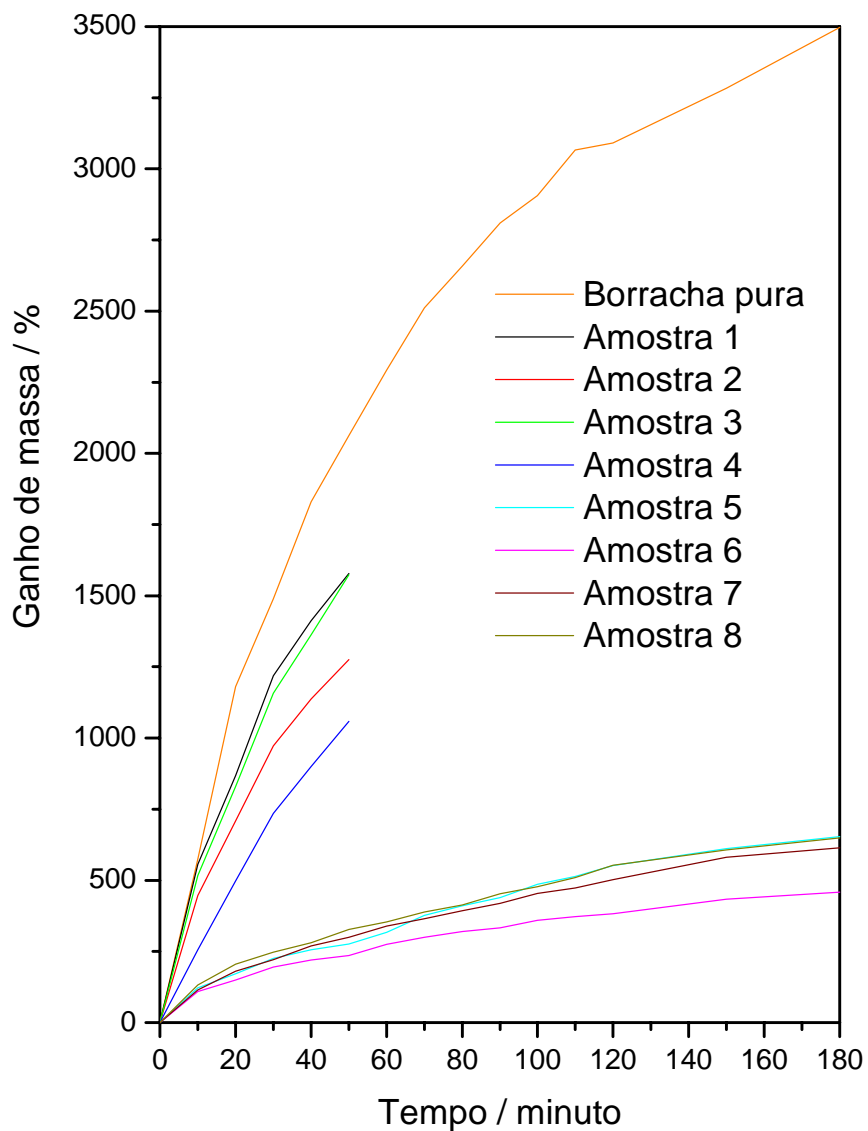


Figura 14: Sorção de xileno nos nanocompósitos e na borracha natural.

As curvas presentes na figura 14 mostram que os nanocompósitos mais concentrados em argila sorvem menos solvente que os menos concentrados, que por sua vez sorvem menos que a borracha pura. O anexo I apresenta o cálculo dos efeitos e o tratamento dos dados apresentados no plano fatorial, mostrando que o teor de argila é a variável de maior efeito e é a única variável que efetivamente exerce influência sobre o intumescimento das amostras. A tabela 2 mostra os valores de ganho de massa dos materiais em 10 e 20 minutos.

Tabela 2: Ganho de massa da borracha e das amostras em 10 e 20 minutos medidos no ensaio de sorção.

Amostra	Ganho de massa em 10 min (%)	Ganho de massa em 20 min (%)
Borracha	575	1181
1	556	868
2	447	709
3	517	829
4	256	498
5	123	172
6	109	150
7	115	180
8	133	205

A figura 15 mostra o alongamento sofrido pela amostra nas três direções durante a sorção de xileno. As direções x e y formam o plano de secagem dos materiais e a direção z é normal a esse plano.

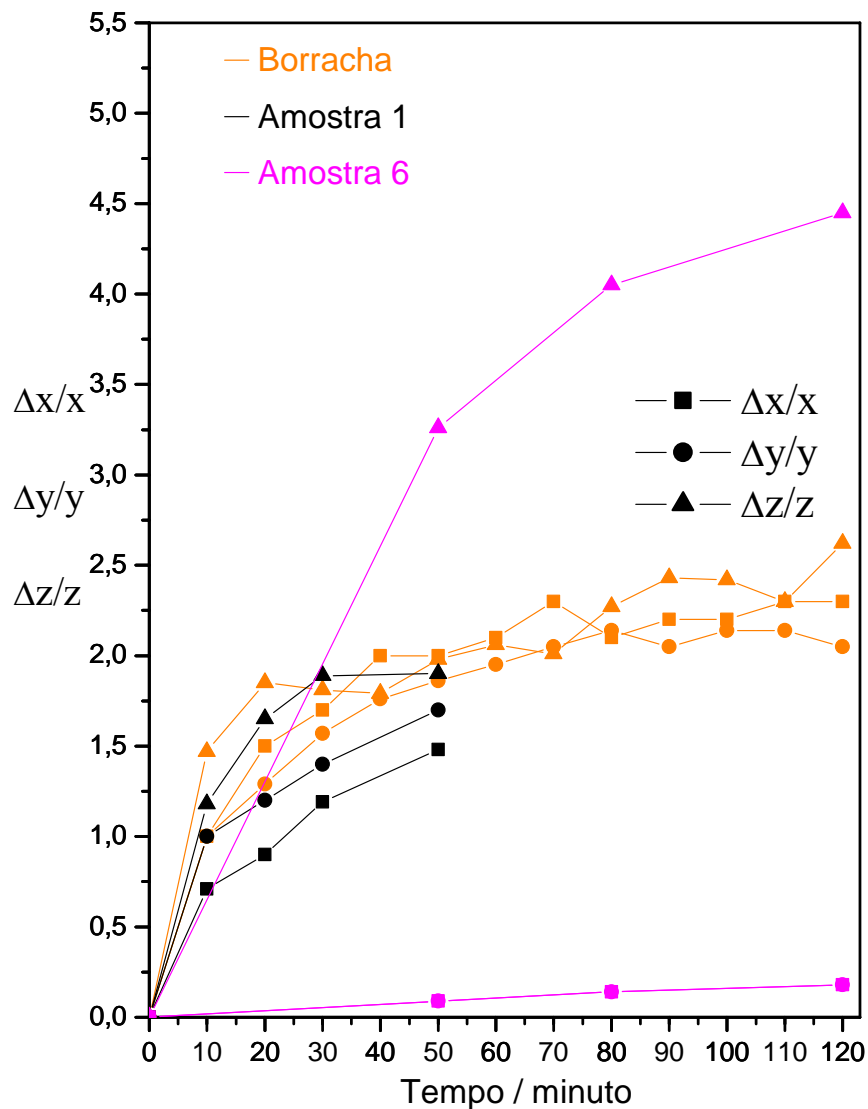


Figura 15: Alongamento em x, y e z durante a sorção de xileno em função do tempo.

Observa-se que as curvas da borracha pura se cruzam, estando praticamente sobrepostas umas às outras, o que revela que a borracha pura incha simultaneamente em todas as direções ao mesmo tempo, ou seja, é isotrópica em seu intumescimento. Na amostra 1 o alongamento em z é sempre superior ao alongamento em x e em y, indicando que a amostra incha preferencialmente em z.

Já a amostra 6, com 30 phr de argila, apresenta claramente uma anisotropia de intumescimento demonstrada por possuir alongamento em z muito maior que em x ou em y à medida que sorve xileno, mostrando que o compósito incha preferencialmente na direção perpendicular ao plano de secagem do filme. As curvas referentes aos outros compósitos do plano fatorial também foram construídas e possuem formatos análogos aos materiais de mesma concentração de argila.

A resistência à sorção de xileno é atribuída ao fato das lâminas de argila atuarem como barreira na permeação do solvente, possibilitando que a difusão do solvente ocorra apenas entre as lamelas de argila.

O fato dos nanocompósitos apresentarem anisotropia de intumescimento revela a presença de lamelas orientadas em sua estrutura interna, confirmando o que foi observado por TEM.

4.3.2. Propriedades mecânicas

Os ensaios de tração foram realizados nas oito amostras e na borracha natural. As curvas de tração estão na figura 16, que mostra comportamentos muito distintos entre a borracha natural, as amostras com 5 phr de argila e as amostras com 30 phr.

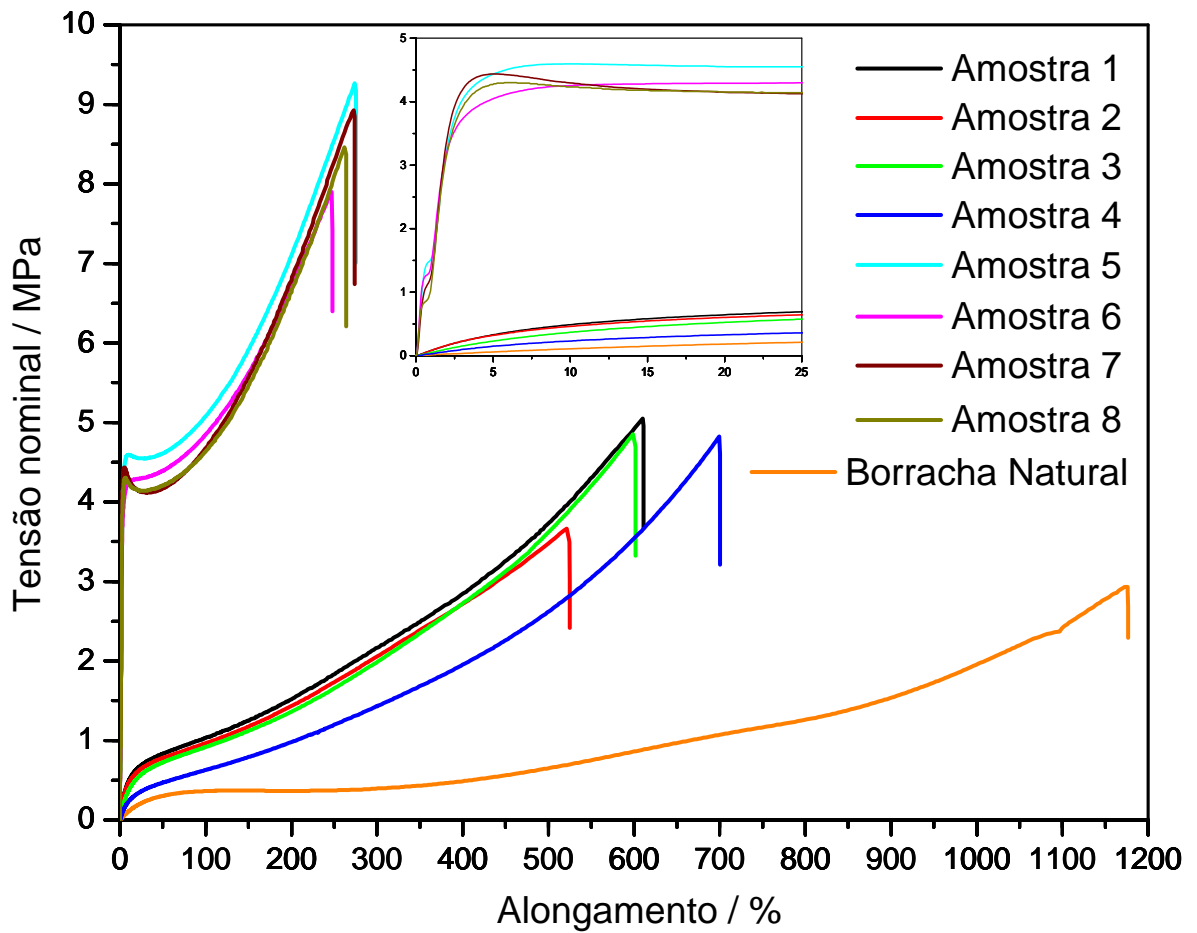


Figura 16: Curvas de tensão-deformação da borracha natural e de todos nanocompósitos do plano fatorial.

Os valores médios de módulo de Young, alongamento máximo e tensão na ruptura obtidos das curvas estão apresentados na tabela 3.

Tabela 3: Módulo, alongamento máximo e tensão na ruptura da borracha pura e de nanocompósitos.

	Módulo de Young / MPa	Alongamento máximo / %	Tensão na ruptura / MPa
Borracha	$0,9 \pm 0,1$	1132 ± 46	$2,8 \pm 0,3$
Amostra 1	$6,5 \pm 0,7$	599 ± 21	$4,9 \pm 0,3$
Amostra 2	$6,5 \pm 0,6$	496 ± 18	$3,4 \pm 0,2$
Amostra 3	$4,6 \pm 0,2$	608 ± 14	$5,0 \pm 0,2$
Amostra 4	$1,9 \pm 0,6$	645 ± 30	$4,0 \pm 0,5$
Amostra 5	243 ± 34	243 ± 28	$8,0 \pm 1,1$
Amostra 6	223 ± 71	245 ± 28	$7,9 \pm 1,1$
Amostra 7	228 ± 47	243 ± 35	$8,1 \pm 1,1$
Amostra 8	203 ± 49	251 ± 93	$7,9 \pm 0,3$

Observa-se, nas curvas de tração da borracha natural, que a tensão aumenta lentamente até a alongação de 75%; então, a tensão permanece praticamente constante até a deformação de 300%. Acima desse valor a tensão de novo aumenta lentamente até à ruptura do material, que ocorre em um valor de tensão relativamente elevado, de 2,8 MPa. A borracha natural combina desse modo um baixo valor de módulo de Young acompanhado de grande deformação, o que é característico de elastômeros com baixo grau de reticulação.

Os compósitos com 5 phr de argila apresentaram módulo muito superior (de 2 a 8 vezes) ao da borracha pura. A tensão aplicada aumenta com o estiramento, até a ruptura. A ruptura dos compósitos com 5 phr ocorre em alongações de cerca de 500-600%, metade da borracha natural. Os materiais com 5 phr, diferentemente da borracha pura, não apresentaram a região onde a tensão permanece constante com o estiramento, apresentando um aumento contínuo da tensão em função do

alongamento.

Os compósitos com 30 phr por sua vez apresentaram comportamento ainda mais distinto, e o módulo inicial é cerca de 250 vezes maior que o da borracha. No início do estiramento, há um grande aumento de tensão até o material atingir o ponto de escoamento (no alongamento de 7,5 % sob uma tensão de 4,6 MPa), quando ocorre queda na tensão. O material é estirado até a sua ruptura que se dá em tensão equivalente a 2,5 vezes a da borracha pura e em um estiramento cerca de 5 vezes menor que a borracha pura, entretanto o grau de estiramento ainda é de cerca de 245%, mostrando que o material possui elevada tenacidade.

O teor de argila é a variável de maior efeito sobre todos os parâmetros medidos e aparenta ser o único efeito significativo, segundo os dados apresentados no anexo I. Os valores dos efeitos apresentados no anexo significam que os compósitos com 30 phr de argila, quando comparados com os de 5 phr, possuem em média módulo 219 MPa superior, se rompem com um estiramento 341% menor sob tensão de 3,65 MPa maior.

Como pode ser observado na tabela 4, nas amostras de 30 phr o comportamento elástico da borracha desaparece, dando lugar a um material duro e tenaz, com valores de módulo e estiramento na ruptura de mesma ordem de grandeza que o polietileno de baixa densidade, que é o termoplástico mais comum.

A principal razão para a mudança das propriedades mecânicas dos nanocompósitos é a forte interação interfacial entre a matriz e os silicatos lamelares quando comparados aos compósitos convencionais. A adesão entre a borracha e as lamelas faz com que a tensão seja distribuída nas lamelas através da sua enorme área de superfície.

Tabela 4: Propriedades mecânicas de borrachas, plásticos e nanocompósitos.

Material	Módulo de Young / MPa	Estiramento máximo / %	Tensão na ruptura / MPa
Borracha pura vulcanizada*	1,3	750-850	17-25
Borracha vulcanizada com 33% de negro de fumo*	3-8	550-650	25-35
Polietileno de baixa densidade*	55,1-172	150-600	15,2-78,6
Polietileno de média densidade*	172-379	100-150	12,4-19,3
Polietileno de alta densidade*	413-1034	12-700	17,9-33,1
Borracha não vulcanizada	0,9	1150	3
Nanocompósito 5phr	4,9	590	4,3
Nanocompósito 30phr	224	245	8,0

*Valores retirados do Polymer Handbook[39]

4.3.3. Propriedades Térmicas

A fim de estudar as propriedades térmicas dos materiais e compará-las com a borracha natural foram realizados ensaios termogravimétricos da argila, das amostras 1, 4, 6, 7 e da borracha pura. Os termogramas estão na figura 17.

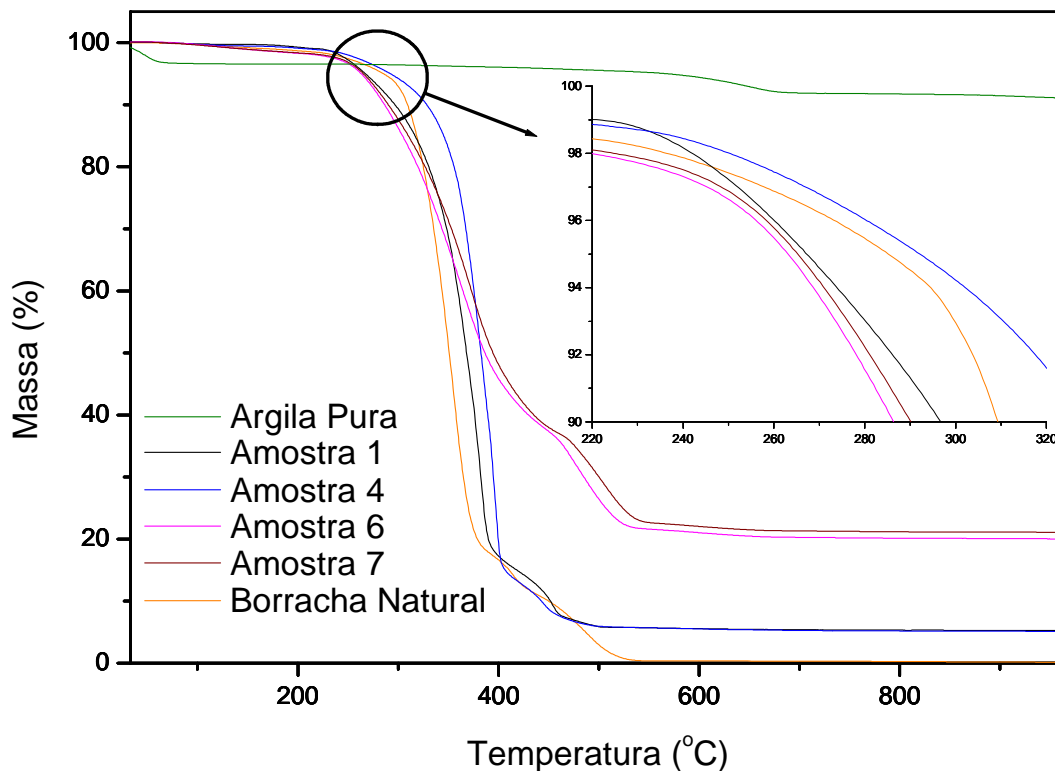


Figura 17: Curvas termogravimétricas com destaque para o início da degradação.

A curva termogravimétrica da montmorilonita pura apresenta uma perda inicial de massa até a temperatura de 100°C, referente à evaporação de água. A argila apresenta também uma perda de aproximadamente 5% da massa entre as temperaturas de 280°C e 680°C relativa à perda de água coordenada aos íons interlamelares, sendo mais pronunciada na região entre 550°C e 680°C.

As curvas termogravimétricas da borracha e dos nanocompósitos não apresentam perda de massa até a temperatura de 285°C mostrando que os materiais estão secos e não perdem massa por evaporação de água. As curvas dessas amostras mostram duas faixas de temperatura nas quais ocorrem perdas de massa significativas. A primeira faixa, entre as temperaturas de 285 e 400°C, na qual ocorre a pirólise oxidativa da borracha e outra faixa entre 475 e 555°C, na qual

ocorre a decomposição final. Acima dessa temperatura não é observada perda de massa significativa, restando apenas a matéria inorgânica. As faixas de temperaturas onde se dão a primeira e a segunda perda de massa e as temperaturas em que ocorre a máxima taxa de perda são apresentados na tabela 5.

Tabela 5: Faixas de temperatura onde ocorrem perdas de massa e as temperaturas onde ocorre a máxima taxa de perda.

Amostra	1ª perda (°C)	2ª perda (°C)	Taxa máxima na 1ª perda (°C)	Taxa máxima na 2ª perda (°C)
Borracha	314-361	483-515	345	490
1	345-389	475-510	383	492
4	367-402	482-554	400	500
6	284-390	510-536	364	515
7	298-398	526-546	372	526

Nota-se que a temperatura em que se dá a máxima taxa de perda de massa nos compósitos é sempre superior à apresentada pela borracha pura. Observa-se que os compósitos de 5 phr começam a perder massa em temperaturas superiores à borracha pura, contudo os compósitos de 30 phr, de modo antagônico, começam a perder massa em temperaturas mais baixas que a borracha pura. Essas pequenas mudanças nas faixas de temperatura podem ser devidas à perda de água coordenada aos íons nas interfaces do nanocompósito ou à catalise da decomposição da borracha por componentes da argila.

Portanto, o comportamento térmico dos nanocompósitos, revelado pelos ensaios de TG, é complexo. A sua elucidação e, especialmente a detecção de oxidação da borracha, irão requerer outros experimentos usando técnicas mais especificamente adequadas à detecção de produtos de oxidação e de compostos voláteis formados por decomposição da borracha.

4.3.4. Processamento

O primeiro objetivo dessa etapa do trabalho é a avaliação da possibilidade de processamento dos nanocompósitos sobre aquecimento e cisalhamento. A figura 18 apresenta as curvas de torque (na parte de baixo do gráfico) e as temperaturas em que as medidas foram realizadas (na parte de cima do gráfico).

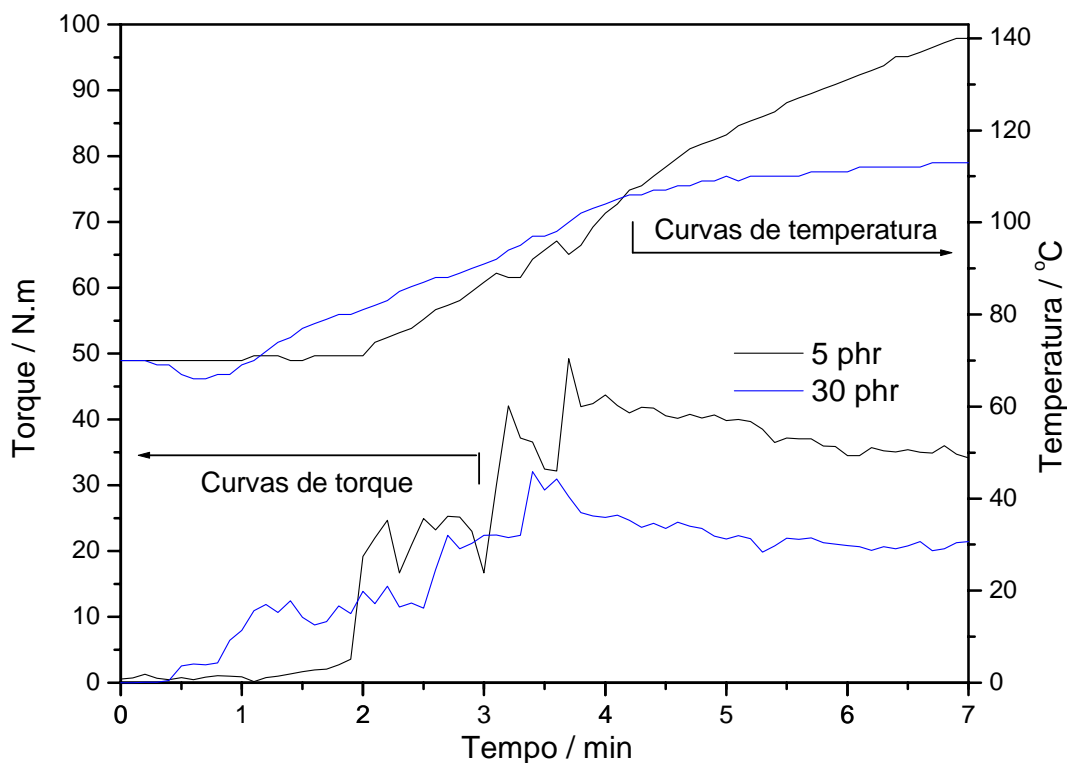


Figura 18: Curvas de torque e temperatura em função do tempo de processamento dos nanocompósitos com 5 phr e 30 phr de argila.

O carregamento do misturador ocorre de forma relativamente lenta devido à reagregação dos grânulos, levando cerca de 3 minutos e 45 segundos para introduzir todo o material na câmara do misturador. Na etapa de carregamento o torque necessário para que os rotores possam girar à velocidade fixa aumenta à medida que se insere o material. Após o carregamento total do misturador é necessário um certo tempo para que a transferência de calor seja suficiente para que

os grânulos amolecem totalmente, quando a mistura passa a ser mais facilmente realizada. Ocorre então a diminuição do torque e a sua estabilização.

O torque, após a estabilização, depende da viscosidade do fluido na temperatura de processamento. Quanto maior o torque, maior a viscosidade. É comum ocorrer uma diminuição do torque com o passar do tempo, que é devida ao aumento da temperatura do sistema e à degradação do polímero.

Observa-se no ensaio realizado com os nanocompósitos de 5 phr de argila que o torque estabiliza em 41 N.m, valor superior ao medido no ensaio realizado com os nanocompósitos 30 phr, que é de 25 N.m. Uma hipótese para explicar o fato das amostras de 30 phr possuírem menor viscosidade que as amostras 5 phr é decorrente de suas diferentes estruturas lamelares. Quando o cisalhamento é aplicado nas amostras de 30 phr, as camadas de argila intercaladas com polímero podem escoar umas em relação às outras, o que resulta em uma redução da viscosidade da mistura. Nas amostras com 5 phr, por sua vez, as camadas de argila estão esfoliadas, completamente dispersas na matriz polimérica, sendo necessário a aplicação de um torque maior para que a borracha escoe. Devido às amostras com 5 phr possuírem maior viscosidade, há maior dissipação de calor durante o ensaio, o que explica o aumento de temperatura além do esperado.

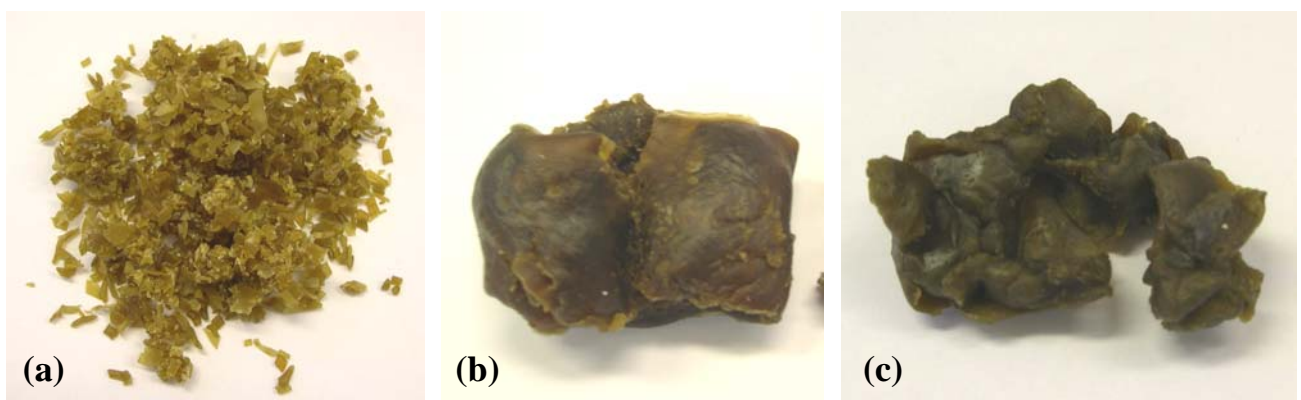


Figura 19 (a) nanocompósitos de 30 phr finamente divididos para o carregamento do misturador interno, (b) nanocompósitos de 5 phr após o processamento, (c) nanocompósitos de 30 phr após o processamento.

A figura 19 mostra imagens dos nanocompósitos antes e após o processamento. Por essas imagens é possível observar como os grânulos de nanocompósitos se fundiram unindo-se em uma só massa.

Esses resultados, ainda que preliminares, mostram que o nanocompósito é passível de ser processado em uma temperatura de $\approx 100^\circ\text{C}$ sob cisalhamento.

5. Discussão geral [40-42]

5.1. Mecanismo de formação dos nanocompósitos

Os mecanismos de formação de nanocompósitos e informações sobre a interface polímero/argila têm sido pouco explorados. Até agora, a maioria dos trabalhos enfoca apenas a estrutura e as propriedades desses materiais. A presente discussão tem como objetivo formular uma hipótese para a formação dos nanocompósitos no sistema látex-argila.

No processo utilizado, uma primeira explicação para a formação de nanocompósitos vem do fato das lamelas de argila montmorilonita sódica se separarem em água. Nessas argilas [41] as lamelas de aluminossilicato estão separadas por uma camada de água que varia sua espessura dependendo do tipo de eletrólito e da concentração de água. No estado cristalino, as camadas de água são extremamente finas e as lamelas são mantidas unidas por forças eletrostáticas entre lamelas negativamente carregadas e os cátions. É a hidratação desses cátions em solução aquosa que diminui a atração entre as camadas adjacentes.

O espaçamento interlamelar, no caso de distâncias maiores que 2 nm em sistemas em equilíbrio, é dependente da concentração de eletrólito. A espessura da camada de água é descrita pela equação empírica [42]:

$$d_w \cong 1,14(1 + C^{-1/2}) \quad (\text{equação 7})$$

onde d_w é dado em nanômetros e C é a concentração de um eletrólito monovalente. Como a equação indica, em altas concentrações iônicas a montmorilonita não colapsa completamente, mas mantém uma distância de aproximadamente 1,14 nm de água. Essa região de pequena faixa de separação se refere ao estágio de intumescimento cristalino, onde a energia de hidratação de um cátion específico é predominante. Além dessa região inicial a diluição do eletrólito causa separação das placas maior que 12 nm.

Quando as lâminas de argila estão dispersas e o látex é adicionado, a dispersão permanece estável e a estabilidade coloidal é explicada devido às repulsões mútuas das suas duplas camadas difusas, pois em ambos sistemas as partículas são carregadas negativamente.

Diferentemente da argila, na qual a carga superficial é consequência de imperfeições no interior do retículo cristalino, as cargas nas partículas de látex podem ter origem em dois outros principais mecanismos: dissociação na superfície e/ou adsorção iônica da solução. No caso do látex de borracha natural, as cargas têm origem na adsorção e absorção de uma mistura complexa de proteínas, lipídeos e ácidos graxos adsorvidos nas partículas de poli-isopreno [22].

Os contra-íons são atraídos eletrostaticamente pela superfície de carga oposta. Assim sendo, a concentração dos contra-íons próximos da superfície das partículas é maior e decresce com o aumento da distância da superfície. Esses íons têm a tendência de se difundirem da superfície para o interior da solução, onde sua concentração é menor. A camada difusa não consiste apenas de um excesso de íons de sinais opostos, há também uma deficiência de cargas de mesmo sinal próximo à superfície, uma vez que os co-íons são repelidos eletrostaticamente por essa superfície (figura 20).

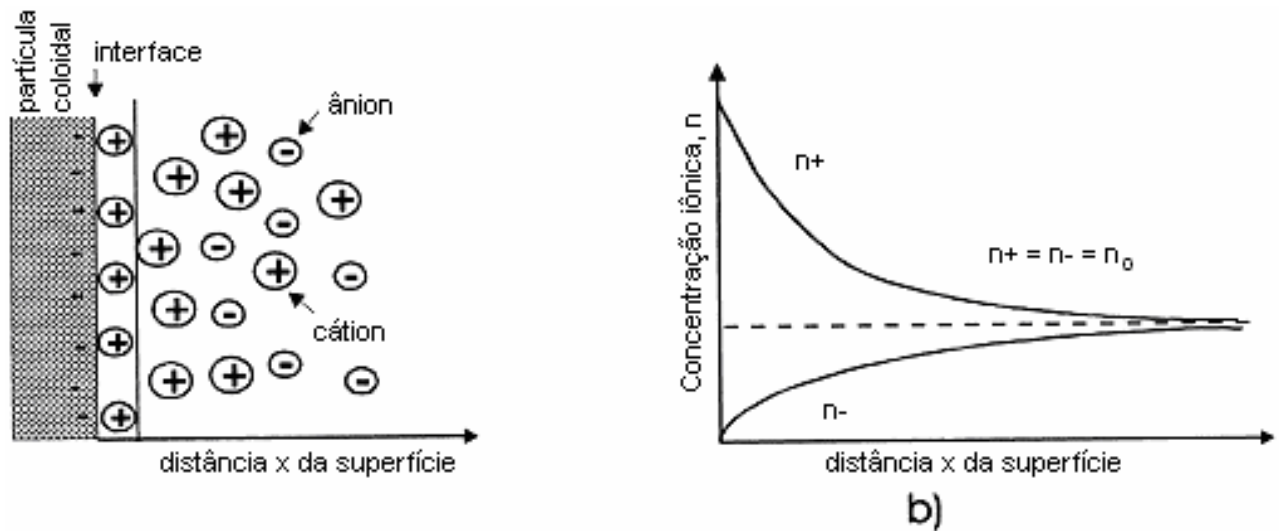


Figura 20: (a) Estrutura da dupla camada elétrica difusa na superfície de uma partícula coloidal carregada negativamente e (b) distribuição da concentração de cátions (n^+) e ânions (n^-) com a distância da superfície para um eletrólito simétrico com a concentração no interior da solução igual a n_0 [40].

O caráter difuso da distribuição dos contra-íons foi reconhecido por Gouy e Chapman[41], que apresentaram um tratamento teórico de sua distribuição. Sua teoria prediz um decaimento aproximadamente exponencial do potencial elétrico Ψ com a distância x da superfície plana. Isso é representado pela seguinte equação:

$$\Psi = \Psi_0 \exp(-\kappa x) \quad (\text{equação 8})$$

onde Ψ_0 é o potencial na superfície e $1/\kappa$ é a extensão, ou espessura, da dupla camada. A expressão abaixo é válida para certa distância da superfície carregada onde o potencial é relativamente baixo e decresce exponencialmente.

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 RT}{F^2 \sum_{i=n} c_i z_i^2}} \quad (\text{equação 9})$$

onde: F é a constante de Faraday, c_i a concentração do eletrólito, z_i a valência do íons, ε_0 a constante dielétrica do meio, R a constante dos gases (1atm.L/mol.K) e T a temperatura absoluta (K).

Pode-se inferir a partir da equação 9 que à medida que a concentração do eletrólito aumenta, a espessura da dupla camada elétrica (κ^{-1}) decresce, ou é comprimida. Isso é representado na figura 21 para duas concentrações de eletrólitos, ou forças iônicas.

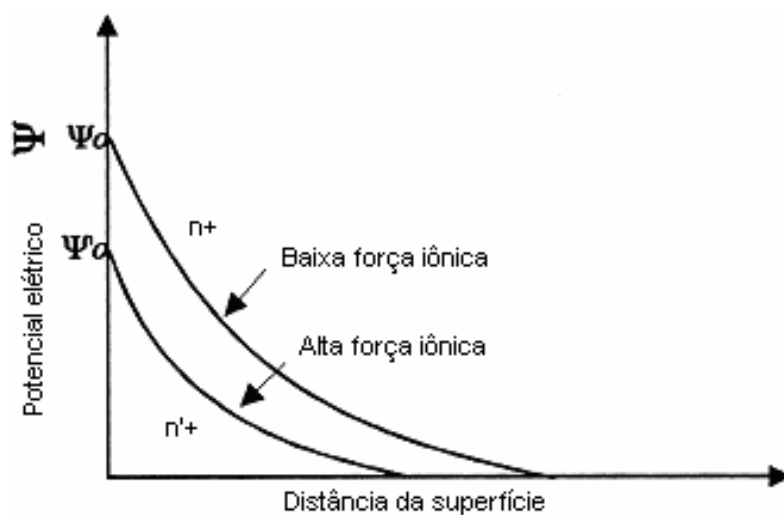


Figura 21: Variação do potencial eletrostático e da concentração de cátions com a distância da superfície a baixa e alta força iônica [40].

Durante a evaporação do sistema látex-argila as partículas se aproximam por dois motivos principais: primeiro, por que o espaço físico é reduzido, ocasionando uma inibição do movimento Browniano; depois, por que a força iônica do meio aumenta, reduzindo a espessura da dupla camada.

A carga na superfície da argila não muda com o aumento da concentração, simplesmente a dupla camada difusa é comprimida. O grau de compressão da dupla camada é governado pela concentração e pela valência dos íons de sinal oposto;

quanto maior, maior a compressão. A altas concentrações de íons sódio (Na^+) as camadas de silicatos ficam muito próximas e a estrutura da camada difusa muda. Ao invés de duas camadas difusas opostas de contra-íons entre a superfícies, uma camada central é formada estabilizando a atração eletrostática[40].

A teoria de Gouy e Chapman leva a uma concentração de cátions muito grande em altos potenciais, uma vez que admite que os contra-íons são cargas pontuais, o que não é real. Para corrigir isso Stern postulou a existência de uma camada, de tamanho finito, de contra-íons adsorvidos na superfície. O potencial na camada de Stern cai linearmente a partir do seu valor na superfície (Ψ_0) até o potencial de Stern (Ψ_δ) e a partir daí decai exponencialmente. O plano de Helmholtz situa-se fora da camada de Stern e marca a fronteira entre a parte fixa e a parte móvel da dupla camada, que é chamado plano de cisalhamento. O potencial desse plano é chamado potencial zeta (ζ), e na prática admite-se que é igual ao potencial de Stern (Ψ_δ).

Uma análise teórica da interação entre partículas coloidais foi desenvolvida por Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek[41]. A característica fundamental da conhecida Teoria DLVO é que a interação total entre as partículas é determinada pela combinação da energia de repulsão das duplas camadas (V_R) e a energia atrativa de van der Waals (V_A). A estabilidade coloidal pode ser explicada pela média da superposição de ambas energias.

5.1.1. Repulsão da dupla camada elétrica entre partículas

À medida que duas partículas em suspensão se aproximam uma da outra devido ao movimento Browniano, suas duplas camadas difusas começam a interferir mutuamente. Conseqüentemente há uma mudança na distribuição de cargas que circunda ambas partículas, levando a um aumento de energia livre do sistema. O trabalho necessário para que essas cargas sejam separadas das partículas até o infinito é a *energia repulsiva* ou *potencial repulsivo*.

O potencial repulsivo V_R entre duas camadas pode ser calculado a partir da teoria da dupla camada difusa por [41]:

$$V_R = \frac{64n_0k_B T}{\kappa} \left(\tanh \frac{ze\Psi_S}{4k_B T} \right)^2 \exp(-\kappa H) \quad (\text{equação 10})$$

onde n_0 é a concentração iônica no interior da solução, k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, Ψ_S o potencial na camada de Stern, H a distância entre os centros das duas partículas, sendo e a carga do elétron.

O potencial repulsivo decresce exponencialmente com o aumento da separação das partículas e o alcance da repulsão é consideravelmente reduzido com o aumento da concentração eletrolítica. A teoria DLVO admite que as partículas dispersas não são hidratadas [41]. Desse modo existe uma força repulsiva adicional quando as duas partículas se aproximam umas das outras em meio aquoso. Nas montmorilonitas- Na^+ a interação total entre as cargas na superfície das placas deve envolver tanto as forças de repulsão de curto alcance devido aos cátions parcialmente hidratados quando as forças de repulsão de longo alcance devido aos cátions hidratados na dupla camada.

5.1.2. Forças atrativas de van der Waals

Existe três tipos de forças atrativas intermoleculares: Interações dipolo-dipolo; interações dipolo-dipolo induzido e as forças atrativas entre moléculas não polares (forças dispersivas de London). As forças dispersivas de London existem em todos os sistemas coloidais, elas atuam devido às polarizações mútuas entre as moléculas, conseqüência de flutuações na distribuição de cargas dessas moléculas.

A energia atrativa entre duas camadas planas semi-infinitas pode ser simplificada pela seguinte equação:

$$V_A = -\frac{A}{12\pi H^2} \quad (\text{equação 11})$$

onde A é a constante de Hamaker e H é a distância entre as superfícies das placas. A constante de Hamaker depende da natureza do material que forma as partículas. No caso onde o líquido é o meio, diferente de vácuo, essa constante deve ser substituída pela constante de Hamaker efetiva, calculada pela expressão:

$$A_{12} = \left(\sqrt{A_1} - \sqrt{A_2}\right)^2 \quad (\text{equação 12})$$

onde A_1 se refere ao meio de dispersão e A_2 se refere às partículas.

5.1.3. Energia de interação total

A energia total de interação V_T entre duas partículas é a soma do potencial repulsivo V_R e o potencial atrativo V_A .

$$V_T = V_R + V_A \quad (\text{equação 13})$$

A representação de V_T , V_R e V_A como função da separação entre as placas para baixas concentrações de eletrólitos ($< 10^{-2}M$) e alto potencial de superfície ($>50mV$) é mostrada na figura 22. Observa-se a ocorrência de uma barreira de energia (V_m) a distâncias intermediárias. Se as partículas ultrapassarem essa barreira elas “caem” em um profundo mínimo primário, unindo-se. O tamanho de V_m determina a estabilidade coloidal do sistema e valores de 15-25 kT são normalmente requeridos para uma estabilidade a longo prazo. O termo ΔV_b representa a barreira para redispersão. A grandes separações, pode haver também um mínimo secundário, quando V_R cai mais rapidamente com o aumento da distância que V_A . No mínimo secundário há uma associação reversível das

partículas, que alguns autores chamam de floculação.

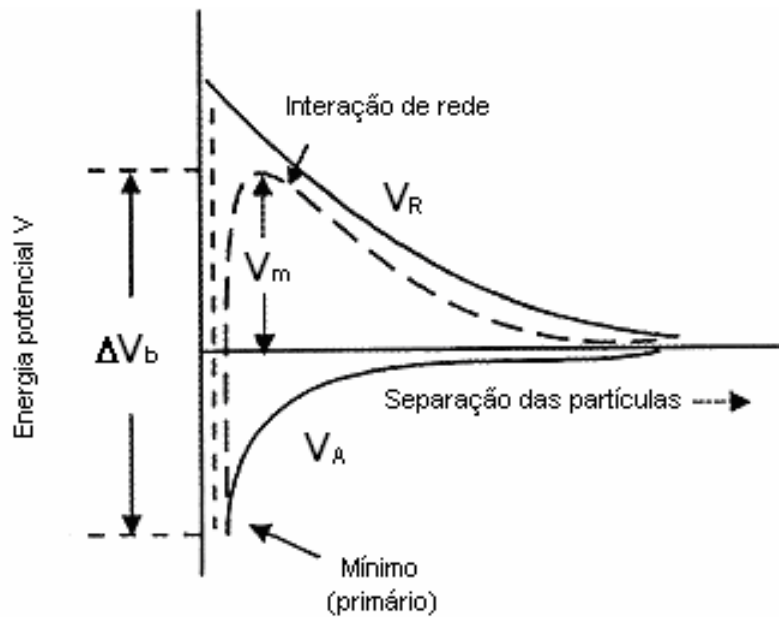


Figura 22: Energia de interação total de duas placas lisas paralelas em função da separação das partículas [40].

O aumento da concentração de eletrólito no sistema ou o aumento de temperatura irão reduzir V_m . Então as partículas poderão entrar em contato umas com as outras, formando coágulos.

Quando as partículas do sistema se aglomeram, estruturas de partículas de látex e de argilas entrepostas devem ser geradas. As partículas são carregadas negativamente e estão solvatadas por uma solução que contém contra-íons, conforme mostra o esquema presente na figura 23. Essa estrutura tem uma contribuição eletrostática estabilizadora do sistema.

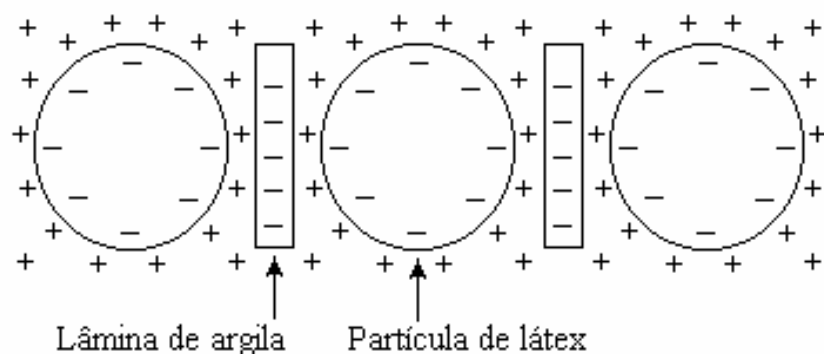


Figura 23: Esquema unidimensional da estrutura de um aglomerado formado por látex e argila.

A segregação das partículas de argila e borracha deve ser esperada termodinamicamente, contudo é limitada cineticamente pela lenta difusão das placas de argila e das cadeias poliméricas e estruturas esfoliadas e intercaladas persistem, podendo ser observadas nos nanocompósitos.

5.1.4. Forças capilares [43]

Durante a evaporação da água, forças capilares atuam sobre as partículas podendo fazer com que estas se aproximem mais, entrem em contato e se deformem. Em termos quantitativos, à medida que a mistura é concentrada por evaporação da água e a agregação ocorre, as forças repulsivas são superadas. Partículas na interface látex-ar são sujeitas a forças de capilaridade e à formação de filme, levando à compactação e à deformação das partículas na superfície. A água no interior do filme deve se difundir, ascendendo nos finos poros do filme.

As forças envolvidas na ascensão capilar de um líquido são consequência de sua tensão superficial, γ . Essas forças são representadas pela equação de Young-Laplace, que descreve a variação de pressão existente através de uma superfície curva. Para uma superfície com raios de curvatura principais r_1 e r_2 a diferença de pressão Δp é dada por:

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad \text{equação 14}$$

ou simplificando para superfícies esféricas:

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} \quad \text{equação 15}$$

5.1.5. Adesão borracha-argila

Imagens de TEM feitas a partir de uma dispersão diluída de argila e látex seca sobre filme de carbono em tela de microscópio são mostradas na figura 24. Essas imagens revelam uma compatibilidade inesperada entre as finas camadas de argila e as partículas de borracha.

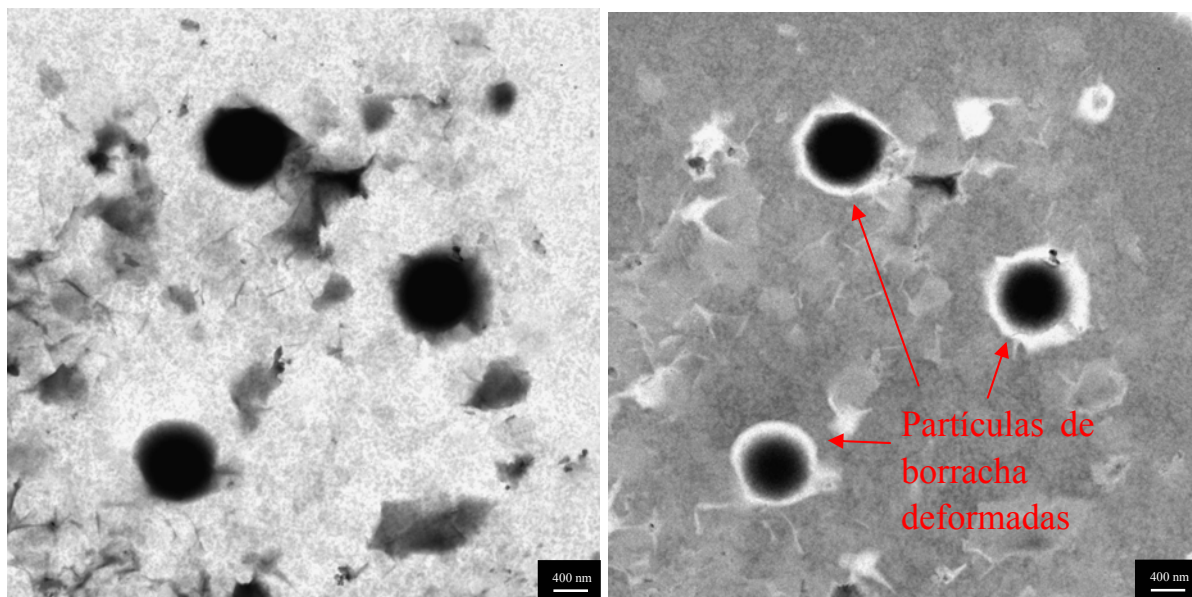


Figura 24: Adesão entre as camadas de argila e as partículas de látex mostrada por imagens de: (a) campo claro e (b) plasmon (15-35eV).

Nessas imagens é possível distinguir as partículas de látex das camadas de argila, principalmente por suas morfologias. Observa-se em cada imagem três partículas de látex de forma aproximadamente arredondada, com quase 1 μm de diâmetro. É possível notar também partículas de argila no plano da imagem, com

formato lamelar bem distinto do da borracha, facilmente observadas na imagem de plasmon, principalmente pelos tons claros de cinza.

É possível notar também que algumas camadas de argila estão aderidas ao redor das partículas de borracha, e que as partículas de borracha estão levemente deformadas nessas regiões onde estão aderidas as lamelas.

Esse fato indica a existência de uma afinidade entre as camadas de argila e as partículas de borracha que, apesar de serem carregadas negativamente, aderem. Presume-se que o sódio deva atuar nas interfaces através da formação de uma região positiva que une as partículas negativas da borracha e da argila, induzindo a adesão no nanocompósito seco.

Portanto, a formação de agregados entre partículas de borracha e lamelas é facilitada pela adesão capilar durante a secagem e pelos agregados de contra-íons secos, no nanocompósito.

6. Conclusões

Nanocompósitos de borracha natural e montmorilonita sódica podem ser preparados sem a hidrofobização da argila, sem a realização de reações de troca iônica na argila, sem o uso de solventes orgânicos e sem processos de alto cisalhamento.

Os nanocompósitos resultantes podem apresentar diferentes estruturas (intercalada e/ou esfoliada ordenada) dependendo da carga de argila utilizada. Possuem grande versatilidade de propriedades mecânicas em função do teor de argila. Os nanocompósitos possuem maior resistência a solventes orgânicos que a borracha pura.

As lamelas são orientadas nas placas obtidas por secagem, atuando como barreira a solventes. Pode-se supor que atuem de mesma forma com relação a permeação de gases, o que deve tornar estes nanocompósitos úteis em diversas aplicações, principalmente em pneumáticos.

7. Referências bibliográficas

1. Giannelis, E. P., Polymer layered nanocomposites, Adv. Mater., v.8, n.1, p.29-35, 1996.
2. LeBaron, P. C., Wang, Z., Pinnavaia, T. J., Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview, Appl. Clay Sci., v.15 p.11-29, 1999.
3. Schmidt, D., Shah, D., Giannelis E.P., New advances in polymer/layered silicate nanocomposites, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., v.6, p.205-212, 2002.
4. Kojima, Y, Usuki, A. Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T., Kamigaito, O., One-pot synthesis of nylon 6-clay hybrid, J. Polym. Sci., v.31, p.1755-58, 1993.
5. Vu, T. Y., Mark, J. E., Pham, L. H., Engelhardt, M., Clay nanolayer reinforcement of cis-1, 4-polyisoprene and epoxidized natural rubber, J. Appl. Polym. Sci., v. 82, p.1391-403, 2001.
6. Joly, S., Gaunaud, G., Ollitrault, R., Bokobza, L., Mark, J. E., Organically modified layered silicates as reinforcing fillers for natural rubber, Chem. Mater., v.14, p.4202-08, 2002.
7. Arroyo, M., López-Manchado, M. A., Herrero, B., Organo-montmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds, Polymer, v.44, p.2447-53, 2003.
8. Varghese, S., Gatos, K. G., Apostolov A. A., Karger-Kocsis, J., Morphology and mechanical properties of layered silicate reinforced natural and polyurethane rubber blends produced by latex compounding, J. Appl. Polym. Sci., v.92, n.1, p.543-51, 2004.
9. Gilman, J. W., Jackson, C. L., Morgan, A. B., Harris, R. J., Manias, E. Giannelis, E. P., Wuthenow, M., Hilton, D., Phillips, S. H., Flammability properties of polymer-layered-silicate nanocomposites. Polypropylene and polystyrene nanocomposites, Chem. Mater., v.12, p.1866-73, 2000.
10. Kojima, Y., Fukumori, K., Usuki, A., Okada, A., Kurauchi, T., Gas permeabilities in rubber clay hybrid, J. Mater. Sci. Lett., v. 12, p.889-890, 1993.
11. Ray, S. S., Okamoto, M., Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, Progr. Polym. Sci., v.28, p.1539-641, 2003.
12. Usuki, A. Kawasumi, M., Kojima, Y, Okada, A., Kurauchi, T., Kamigaito, O., Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for ω -amino acids by ϵ -caprolactam, J. Mater. Res., v.8, n.5, p.1174-78, 1993.
13. Usuki, A. Kojima, Y, Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T., Kamigaito, O., Synthesis of nylon 6-clay hybrid, J. Mater. Res., v.8, n.5, p.1179-84, 1993.
14. Kojima, Y, Usuki, A. Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T., Kamigaito, O., Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid, J. Mater. Res., v.8, n.5, p.1185-89, 1993.

15. Okada, A., Fukushima, Y., Kawasumi, M., Inagaki, S., Usuki, A., Sugiyama, S., Kurauchi, T., Kamigaito, O., Composite material and process to obtain the same, Patent Number: US 4.739.007, 1988.
16. Santos P. S., Tecnologia de argilas aplicada às argilas brasileiras, Editora da USP, São Paulo, v.1-2, 802p., 1975.
17. Moore, D. M., Reynolds, R. C. J., X-Ray diffraction and the identification and the analysis of clay minerals, Oxford University Press, 378p., 1997.
18. Newman, A. C. D., Chemistry of clay and clay minerals, Longman Scientific & Technical, 480p., 1987.
19. Konta, J., Clay and man: Clay raw materials in the service of man, Appl. Clay Sci., v.10, p.275-335, 1995.
20. Bergaya, F., Lagaly, G., Surface modification of clay minerals, Appl. Clay Sci., v.19, p.1-3, 2001.
21. D. C. Blackley., “Latices”, [in] Encyclopedia of polymer science and engineering, John Wiley & Sons, v.8, New York, p.647-77, 1987.
22. Rippel, M. M., Leite, C. A. P., Galembeck, F., Elemental mapping in natural rubber latex film by electron loss spectroscopy associated with transmission electron microscopy, Anal. Chem., v.74, n.11, p.2541-46, 2002.
23. Braga, M., Costa, C. A. R., Leite, C. A. P., Galembeck, F., Scanning electric potential microscopy imaging of polymer latex films: detection of supramolecular domains with nonuniform electrical characteristics, J. Phys. Chem. B, v.105, n.15, p.3005-11, 2001.
24. Cardoso, A. H., Leite, C. A. P., Galembeck, F., Latex Particle Self-Assembly and Particle Microchemical Symmetry: PS/HEMA Latex Particles Are Intrinsic Dipoles, Langmuir, v.15, p.4447-53, 1999.
25. Teixeira-Neto, E., Leite, C. A. P., Cardoso, A. H., Silva, M. C. V. M. Braga. M. Galembeck, F., Latex fractionation by sedimentation and colloidal Crystallization: The case of poly(styrene-co-acrylamide), J. Colloid Interface Sci., v.231, p.182-89, 2000.
26. Galembeck, F., Interfacial behavior of latex dispersions and emulsion, Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Marcel Dekker, Inc., New York, p.2677-90, 2002.
27. Morceli, P., Borracha natural: Perspectiva para a safra de 2004/05, Revista de Política Agrícola, n.2, 2004.
28. http://www2.ibge.gov.br/pub/Producao_Agricola/Producao_Agricola_Municipal_%5banual%5d/2003/ consultado 17/01/05.
29. Zhang, L., Wang, Y., Wang, Y., Sui, Y., Yu, D., Morphology and mechanical properties of clay/styrene-butadiene rubber nanocomposites, J. Appl. Polym. Sci., v.78, p.1873-78, 2000.
30. Wang, Y., Zhang, L., Tang, C., Yu, D. Preparation and characterization of rubber-clay nanocomposites. J. Appl. Polym. Sci., v. 78, p.1879-83, 2000.

31. Wu, Y., Zhang, L. Wang, Y., Liang, Y., Yu, D., Structure of carboxylated acrylonitrile-butadiene rubber (CNBR)-clay nanocomposites by co-coagulating rubber latex and clay aqueous suspension, J. Appl. Polym. Sci., v.82, p.2842-48, 2001.
32. Feeney, C. A., Farrell, M., Tannert, K., Goldberg, H. A., Lu, M., Grah, M. D., Steiner, W. G., Winston, P. B., Barrier coating of an elastomer and a dispersed layered filler in a liquid carrier and coated articles, Patent Number: US 6 232 389, 2000.
33. Varghese, S., Karger-Kocsis, J., Natural Rubber-based nanocomposites by latex compounding with layered silicates, Polymer, v.44, p.4921-27, 2003.
34. Tantatherdtam, R. Reinforcement of natural rubber látex by nanosize montmorillonite clay, PhD Thesis, Pennsylvania State University, 2003.
35. Valadares, L. F., Murakami, M. M., Rippel, M. M., Galembeck, F., Produção de nanocompósitos de termoplásticos e elastômeros com argilas intercaladas ou esfoliadas, a partir de látexes, PI0301193-3, INPI, 2003.
36. Neto, B. B., Scarmino, I. S., Bruns, R. E., Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria, Editora da Unicamp, Campinas, 401p., 2001.
37. Willians, D. B., Carter, C. B., Transmission electron microscopy: a textbook for materials science. Plenum, New York, v.1, 173p., 1996.
38. Cho, J.W., Paul, D.R., Nylon 6 nanocomposites by melt compounding, Polymer, v.42, p.1083-94, 2001.
39. Brandup, J., Immergut, E. H., Polymer Handbook, 2ed. John Wiley & Sons, New York.
40. Luckham, P. F. Rossi, S., The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions, Adv. Colloid Interface Sci., v.82, p.43-92, 1999.
41. Shaw, D. J., Introdução à química de colóides e superfícies, Editora da USP, São Paulo, 142p., 1992.
42. [apud] Hunter, R. W., Foundations of colloid science, Oxford Univ. Press, New York, v.1, 673p. 1986.
43. Keddie, J. L., Latex film formation, Mater. Sci. Eng., v.21, p.101-170, 1997.

8. Anexo I – Cálculos do plano fatorial [35]

Os efeitos das variáveis de preparação dos nanocompósitos sobre as propriedades medidas foram calculados através da diferença entre as médias dos resultados obtidos nos diferentes níveis. A média e os efeitos calculados a partir dos valores de ganho de massa dos materiais obtidos, durante o ensaio de sorção, estão apresentados na tabela 6.

Tabela 6: Efeitos calculados nos ensaios de sorção.

	Ganho de massa em 10 min. / %	Ganho de massa em 20 min. / %
Média	282	451
Temperatura	-91	-122
Dispensor	-53	-47
Teor de argila	-324	-549
Temp vs Disp	-30	-31
Temp vs Teor	93	123
Disp vs Teor	62	78
Temp vs Disp vs Teor	46	55

Observa-se que o teor de argila é a variável que exerce maior efeito sobre o ganho de massa. A análise por meio de gráficos normais é uma técnica para distinguir, nos resultados de um planejamento, os valores que correspondem realmente aos efeitos daqueles outros valores que são devidos ao ruído. Desse modo foram construídos gráficos dos valores dos efeitos *versus* o resultado de uma distribuição normal padronizada, que estão nas figuras 25(a) e (b).

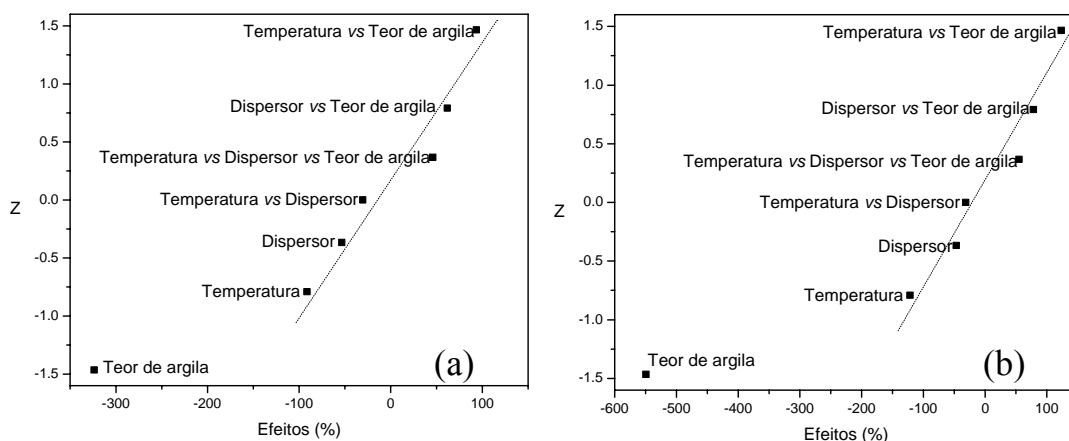


Figura 25: Gráfico normal dos efeitos observados nos ensaios de sorção em: (a) 10 minutos e (b) 20 minutos.

Observa-se que os pontos centrais se ajustam bem a uma reta, praticamente sobre o ponto zero do eixo das abscissas, ou seja, não representam efeitos significativos.

Tratamento semelhante foi realizado nos dados obtidos das curvas de tração, apresentados a seguir.

Tabela 7: Efeitos calculados nos ensaios de tração.

	Módulo de Young / MPa	Alongamento máximo / %	Tensão na ruptura / MPa
Média	114,5	416,2	6,18
Temperatura	-12,0	-14,2	-0,67
Dispensor	-10,5	41,1	0,21
Teor de argila	219,4	-341,6	3,65
Temp vs Disp	-1,9	36,6	0,09
Temp vs Teor	-10,7	19,4	0,54
Disp vs Teor	-7,2	-37,9	-0,12
Temp vs Disp vs Teor	-0,6	-33,2	-0,16

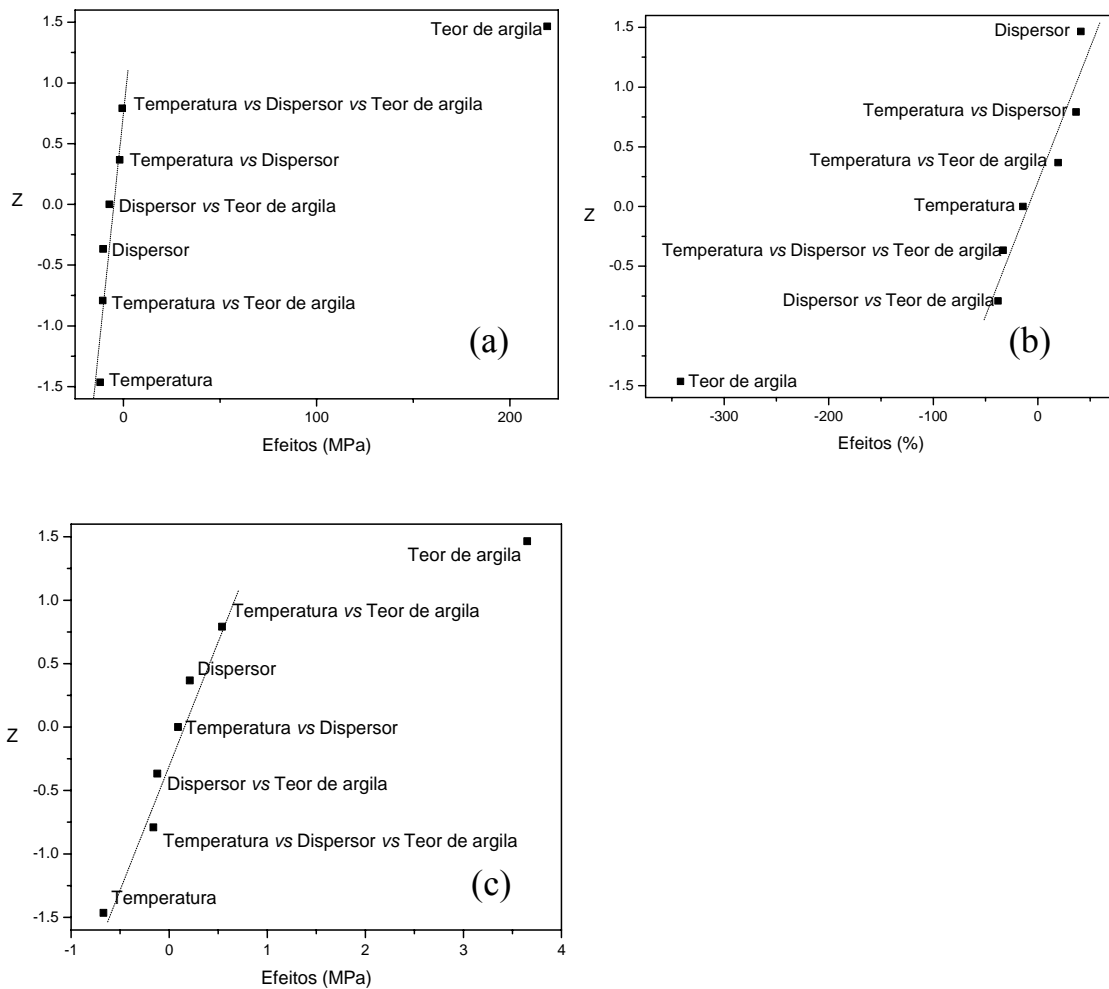


Figura 26: Gráfico normal dos efeitos observados nos ensaios de tração. (a) módulo de Young, (b) alongamento máximo e (c) tensão na ruptura.

O teor de argila é a variável de maior efeito sobre todas as respostas medidas nos ensaios de tração e é o efeito mais importante.