

COMPÓSITOS DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) E MICA MUSCOVITA : PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES

Lys Sirelli

Tese em Ciência e Tecnologia de Polímeros, submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros, sob orientação dos Professores Marcos Lopes Dias e Regina Célia Reis Nunes.

Rio de Janeiro
2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Tese de Doutorado:

Compósitos de poli(tereftalato de etileno) e mica muscovita: preparação, caracterização e propriedades

Autora: Lys Sirelli

Orientadores: Marcos Lopes Dias
Regina Célia Reis Nunes

Data da defesa: 30 de junho de 2008

Aprovada por:

Professor Marcos Lopes Dias, DSc
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ
Orientador / Presidente da Banca Examinadora

Professora Regina Célia Reis Nunes, DSc
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ
Orientadora

Professor Luis Cláudio Mendes, DSc
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

Christine Rabello Nascimento, DSc
Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/MCT

Professor Alex da Silva Sirqueira, DSc
Centro Universitário Estadual da Zona Oeste - UEZO

Magali Silveira Pinho, DSc
Instituto de Pesquisas da Marinha - IPqM

Rio de Janeiro
2008

Sirelli, Lys

Compósitos de poli(tereftalato de etileno) e mica muscovita: preparação, caracterização e propriedades / Lys Sirelli - Rio de Janeiro, 2008.

xx, 131 f.: il.

Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, 2008.

Orientadores: Marcos Lopes Dias; Regina Célia Reis Nunes

1. PET. 2. Mica Muscovita. 3. Compósitos PET/mica muscovita. 4. Tratamento da Mica. I. Dias, Marcos Lopes (Orient.). II. Nunes, Regina Célia Reis (Orient.). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano. IV. Título.

Esta Tese de Doutorado foi desenvolvida nos Laboratórios do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro e nos Laboratórios do Instituto de Ciencia y Tecnologia de Polimeros do Consejo Superior de Investigaciones Cientificas (Madrid, Espanha), com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Dedico este trabalho aos meus pais Fátima e Paulo,
ao meu lindo marido Lúcio
e às minhas irmãs Paula e Nilda.

AGRADECIMENTOS

A Deus e à virgem Maria que deram força e me conduziram durante toda a minha vida.

À Regina pela orientação, confiança, carinho e amizade.

Ao Marcos pela orientação, amizade e paciência no decorrer deste trabalho.

Ao amigo Romeu Abrahão pela confiança e por todos ensinamentos.

Ao meu marido, Lúcio, meu amor, pela compreensão, paciência, companheirismo e ajuda na formatação da tese.

Aos meus pais e irmãs pelo apoio e carinho no dia-a-dia.

Às minhas amigas queridas Patrícia, Viviane, Elaine, Raquel, Lilian, Renata.

Ao Sr. Gilberto Nunes pelo carinho.

Aos alunos de iniciação Científica – “ICs” que tanto me ajudaram, me compreenderam e picaram polímero comigo: Fábio, Felipe, Bruno, Vinicius, Mauro e Patrícia Davies

Ao pessoal dos laboratórios J-119 e J-124, Alexandre Silvino, Rodrigo, Regis, Roberta, Rosane, Vera, Iara, Diego, Willian, Emerson, Carmen, Marina.

Aos amigos do IMA: Acácio, Anderson, Leonardo, Paulo, Soraia, Caio, Paula, Luciana Cunha, Gisele, Thatiane, Regina do O', Diego, Luanda, Francisco, Luciana Portal por tantos momentos agradáveis.

Aos funcionários do IMA, Bárbara, Jairo, Leonardo, Arceu, Vitor, Nadir, Beatriz, pela ajuda com o desenvolvimento desta Tese.

À Lea Lopes e Márcia Benzi pelas análises, mas principalmente pela amizade e carinho.

Ao Ronaldo Valle por confiar no meu trabalho.

Ao pessoal da Nitriflex: Priscila, Vlademir, Vanessa, Daniele, Raquel, Jayson, Marcos, Myrna, Alex, Márcia, Janis, pelo companheirismo do dia-dia.

À Nilcea e Maira pela ajuda na realização do processamento dos compósitos na UCS.

Ao Carlos André por toda a ajuda e ensinamentos.

Ao pessoal do Consejo Superior de Investigaciones Cientificas, em Madrid, que me receberam para realização de parte da minha tese. Agradeço em especial a Maria Del Mar Lopes, Evaristo Riande, Rosário Benavente, Ernesto, Maria Fé, Rafael e Pilar por toda ajuda.

À minha avó Nilda e a querida irmã Nair pelas orações e o carinho.

A todos as pessoas que me ajudaram no decorrer desta Tese.

Aos professores e funcionários do IMA.

Resumo da Tese apresentada no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (DSc) em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

COMPÓSITOS DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) E MICA MUSCOVITA : PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES

Lys Sirelli

Orientadores: Marcos Lopes Dias / Regina Célia Reis Nunes

Compósitos de PET/mica muscovita *in natura*, também denominada mica potássica e PET/mica muscovita modificada foram estudados nesta Tese. A mica foi tratada com nitrato de sódio e nitrato de lítio para trocar íons K^+ por Li^+ e Na^+ . Após essa troca catiônica a mica foi modificada com diferentes sais de amônio e monoestearato de glicerol visando a intercalação dos compostos orgânicos nas galerias da mica. Resultados de difração de raios-X e SEM comprovaram que houve apenas uma desagregação das lamina da mica. Os compósitos com mica muscovita *in natura* e mica muscovita organofílica foram caracterizados quanto a sua morfologia, peso molecular e quanto as propriedades térmicas, mecânicas e reológicas. Não foi constatada a formação de nanocompósitos em nenhum caso. Resultados das análises mostraram que a adição da mica em quantidades superiores a 10% tornaram o material frágil, diminuindo significativamente suas propriedades mecânicas e seu peso molecular. A adição da mica no compósito diminui a viscosidade do material no estado fundido quando comparado com o PET puro. Para todos os compósitos preparados, a carga inorgânica mostrou ter um efeito nucleante sobre o poliéster, tendo entretanto, pouco efeito sobre o grau de cristalinidade da matriz polimérica.

Rio de Janeiro

2008

Abstract of Thesis presented to Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano of Universidade Federal do Rio de Janeiro, as partial fulfillment of the requirement for the degree of Doctor in Science (DSc), Science and Technology of Polymers.

**POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) AND MUSCOVITE MICA COMPOSITES:
PREPARATION, CHARACTERIZATION AND PROPERTIES**

Lys Sirelli

Advisors: Marcos Lopes Dias / Regina Célia Reis Nunes

Composites of PET/ mica muscovite (*In natura*), also known potassic mica, and PET/modified mica muscovite were investigated in this Thesis. *In natura* mica muscovite was treated with sodium and lithium nitrate in order to exchange K^+ to Li^+ and Na^+ . After this cationic exchange, the mica was modified with different ammonium salts and glycerol monostearate aiming the intercalation of the organic compounds in the mica galleries. X-ray diffraction and SEM results proved that only a deaggregation of mica platelets took place. PET/ mica muscovite (*in natura* and organophilic) composites were characterized in terms of morphology and molecular weight (polymer matrix) and thermal, mechanical and rheological properties. No nanocomposite formation was observed. The results of the analyses showed that the addition of mica in amounts higher than 10 wt% generated a brittle material, decreasing significantly the mechanical properties and molecular weight. Addition of mica in the composite decreased the material melt viscosity when compared to neat PET. For all composites, the inorganic filler showed the nucleation effect on the polyester. Nevertheless, the filler has small effect on the degree of crystallinity of the polymer matrix.

Rio de Janeiro

2008

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	1
2 - OBJETIVOS	3
3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 - PET	4
3.2 - Mica Muscovita	5
3.3 - Compósitos	9
4 - MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS	18
4.1 - Materiais	18
4.2 - Equipamentos	18
4.3 - Métodos	21
4.3.1 - Modificação da mica	21
4.3.2 - Modificação da mica muscovita com sais de amônio	22
4.3.3 - Caracterização da mica muscovita antes e após modificação	23
4.3.3.1 - Determinação da área superficial	23
4.3.3.2 - Densidade	23
4.3.3.3 - Caracterização química	24
4.3.3.4 - Análise morfológica	24
4.3.3.5 - Determinação da distância interplanar antes e após tratamento	24
4.3.4 - Preparação dos compósitos	25
4.3.4.1 - Processamento dos compósitos	25
4.3.4.2 - Extrusora dupla rosca	25
4.3.4.3 - Extrusora mono rosca	25
4.3.4.3 - Cálculos de processabilidade	27
4.3.5 - Preparação dos corpos de prova	27
4.3.5.1 - Caracterização térmica, morfológica e dinâmico-mecânicas	27
4.3.5.2 - Ensaios de transporte a gases e DSC	28
4.3.5.3 - Propriedades mecânicas	28
4.3.5.4 - Estudo reológico e RMN	28

4.3.6 - Caracterização dos materiais poliméricos	28
4.3.6.1 - Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)	28
4.3.6.2 - Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	29
4.3.6.3 - Análise termogravimétrica (TGA)	30
4.3.6.4 - Espalhamento de raios-X a altos ângulos (WAXS)	30
4.3.6.5 - Análise termo-dinâmico-mecânica (DMTA)	31
4.3.6.6 - Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	31
4.3.6.7 - Espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN)	31
4.3.6.8 - Reologia placas paralelas	32
4.3.7 - Propriedades mecânicas	32
4.3.7.1 - Resistência à tração	32
4.3.7.2 - Resistência ao impacto	32
4.3.7.3 - Dureza Shore D	33
4.3.8 - Transporte a gases	33
4.3.8.1 - Zona de alta pressão	34
4.3.8.2 - Zona de baixa pressão	35
4.3.8.3 - Célula de Permeabilidade	35
4.3.8.4 - Gases utilizados	37
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1 - Características óticas	40
5.2 - Caracterização da mica muscovita	40
5.2.1 - In natura e modificada com Li e Na	40
5.2.1.1 - Caracterização estrutural por difração de raios-X	40
5.2.1.2 - Caracterização química por fluorescência de raios-X	41
5.2.1.3 - Espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier	42
5.2.1.4 - Densidade e área superficial	43
5.3 - Tratamento com sais de amônio (mica organofílica)	44
5.3.1 - Caracterização estrutural por espalhamento de raios-X	44
5.3.2 - Mica tratada com agente antiestático – Hostastat® FE 2	46
5.3.3 - Espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier	47
5.3.4 - Caracterização morfológica	48
5.3.5 - Estabilidade térmica	50
5.3.6 - Área superficial e densidade	51
5.4 - Processabilidade	52
5.4.1 - Extrusora dupla rosca	52
5.4.2 - Extrusora mono rosca	53

5.5 - Compósitos PET/ mica muscovita in natura	53
5.5.1 - Caracterização espectroscópica	53
5.5.1.1 - Espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier	53
5.5.2 - Caracterização estrutural e morfológica	55
5.5.2.1 - Espalhamento de raios-X a altos ângulos (WAXS)	55
5.5.2.2 - Microscopia eletrônica de varredura	57
5.5.3 - Peso molecular	62
5.5.4 - Propriedades térmicas (DSC)	63
5.5.4.1 - Material peletizado	63
5.5.4.2 - DSC no material injetado	65
5.5.4.3 - Material prensado	68
5.5.5 - Estabilidade térmica	70
5.5.6 - Propriedades mecânicas	74
5.5.6.1 - Comportamento dinâmico-mecânico	74
5.5.6.1.1 - Relaxações secundárias	74
5.5.6.1.2 - Relaxações primárias no PET e nos compósitos contendo mica	81
5.5.6 - Ensaio de mecânicos	87
5.5.6.1 - Ensaio de tração	87
5.5.6.2 - Tenacidade	89
5.5.6.3 - Resistência ao impacto	90
5.5.6.4 - Dureza	91
5.5.9 - Propriedades reológicas	92
5.5.10 - Ressonância magnética nuclear (NMR) no estado sólido	94
5.5.11 - Transporte de gases	98
5.5.11.1 - Sistema de vácuo	98
5.5.11.2 - Efeito do grau de Cristalinidade nas propriedades de transporte dos gases nas membranas do PET	102
5.5.11.3 - Efeito do grau de Cristalinidade nas propriedades de transporte dos gases nas membranas do PET/ mica muscovita	105
5.5.11.4 - Efeito da mica muscovita nas propriedades de transporte dos gases nas membranas do PET/ mica muscovita	110
5.6 - Compósitos PET/ Mica Muscovita Organofílica	113
5.6.1 - Peso molecular	114
5.6.2 - Caracterização estrutural e morfológica	114
5.6.2.1 - Difração de raios-X a altos ângulos (WAXS)	114
5.6.2.2 - Análise morfológica	115
5.6.3 - Análise térmica	117
5.6.4 - Análise termodinâmico-mecânico	119
5.6.5 - Reologia	123

6 - CONCLUSÕES

125

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

127

Índice de Figuras

Figura 1: Esquema de diferentes tipos de compósitos provenientes da intercalação de silicatos em camadas e polímeros [20]	5
Figura 2: Representação dos arranjos de filossilicatos do tipo a) 1:1 e b) 2:1[25]	6
Figura 3: Fotografia de uma rocha com mineral de mica apresentando suas lâminas definindo sua clivagem perfeita [27].	7
Figura 4: Estrutura da a) mica muscovita e b) mica sintética [23,25]	8
Figura 5: Empilhamento de folhas ao longo do eixo c; a) ordenado e b) desordenado (estrutura turbostráticas) [29].....	8
Figura 6: Coeficiente de Permeabilidade Relativa das argilas [56]	11
Figura 7: Propriedades de barreira de diferentes materiais para embalagem [60]	11
Figura 8: Curva de difração de raios-X (a) mica fluorine expandida completamente seca; (b) IP10TP/mica (1,2mmol/g); (c) PET/IP10TP/mica (mica/BHET: 2/100(w/w) e IP10TP/mica (1,2mmol/g) [61].....	13
Figura 9: Curvas de WAXS A) PET puro B) PET/mica sem IP10TP e C) Nanocompósito PET/mica/IP10TP [62].....	14
Figura 10: Curvas de DSC: A = PET puro, B = PET/MICA e C = PET/MICA com IP10TP (0,2 mmol/g-MICA) [62]	15
Figura 11: Curvas de cristalinidade relativa <i>versus</i> tempo para isoterma de cristalização I) PET puro, II) PET/MICA e III) PET/MICA com IP10TP (0,2 mmol/g-MICA) [63]	16
Figura 12: Viscosidade complexa dos compósitos PP+ mica não tratada e PP+ mica tratada [64]	17
Figura 13: Estrutura química dos compostos orgânicos empregados na modificação da mica muscovita.	23
Figura 14: Desenho esquemático da rosca utilizada na extrusão dos compósitos de PET/mica muscovita	26
Figura 15: Foto da rosca utilizada na extrusora mono-rosca.....	26
Figura 16: Desenho esquemático do equipamento de permeabilidade de gases [66].....	34
Figura 17: Descrição do equipamento para medidas de coeficientes de transporte através da membrana [66]	35
Figura 18: Célula de permeabilidade [66]	36

Figura 19: Curvas de WAXS das amostras de mica in natura e mica modificada com Li e Na	41
Figura 20: Espectro de infravermelho da mica in natura e da mica modificada	43
Figura 21: Curvas de raios-X da mica <i>in natura</i> , mica-Na organofílica.....	44
Figura 22: Curvas de raios-X da mica-Na e mica-Na + Hostastat® FA 24 TP	45
Figura 23: Curvas de raios-X da mica-Na e mica-Na + Genamin CTAC.....	45
Figura 24: Curvas de raios-X da mica-Na e mica-Na + Cetremide	46
Figura 25: Espectro de TGA da mica-Na tratada com monostearato de Glicerol	47
Figura 26: Espectro de infravermelho da mica in natura e da mica tratada com diferentes sais de amônio.....	47
Figura 27: fotomicrografias com um aumento de 100x da: A) mica muscovita B) mica-Na+Genamin C) mica-Na+Cetremide D) mica-Na+Hostastat líquido	48
Figura 28: fotomicrografias com um aumento de 1000x da: A) mica muscovita B) mica-Na+Genamin C) mica-Na+Cetremide D) mica-Na+Cetremide com aumento de 3000x.....	49
Figura 29: Curva de TGA da mica muscovita	50
Figura 30: Curva de TGA da mica-Na + Hostastat FA 24 TP	51
Figura 31: Curva de TGA da mica-Na + Cetremide.....	51
Figura 32: Espectro de infravermelho do PET	54
Figura 33: Espectro de infravermelho do PET e dos compósitos.....	54
Figura 34: Curvas de WAXD do PET, da mica muscovita, e dos compósitos com 2, 5, 10 e 15% de mica.....	57
Figura 35: Fotomicrografias do PET e dos compósitos na região de fratura do ensaio de tração.....	59
Figura 36: Fotomicrografias do PET e dos compósitos na região de ruptura no ensaio de tração.....	60
Figura 37: Fotomicrografias das superfícies de fratura criogênica do PET e dos compósitos do PET e dos compósitos com corte crioscópico	61
Figura 38: Curvas de DSC no 1º aquecimento para o PET e os compósitos PET/mica (amostra extrusada).....	64
Figura 39: Curvas de DSC no 1ºaquecimento para PET e compósitos PET/mica em corpos de prova injetados	67

Figura 40: Curvas de DSC no resfriamento para PET e compósitos PET/mica em corpos de prova injetados	67
Figura 41: Curvas de DSC no segundo aquecimento para PET e compósitos PET/mica em corpos de prova injetados	68
Figura 42: Curvas de DSC no aquecimento para PET e compósitos PET/mica em corpos de prova obtidos por prensagem.....	69
Figura 43: Curvas de DSC para filmes de PET que sofreram annealing	70
Figura 44: Curvas de TGA para PET e compósitos PET/mica	71
Figura 45: Curvas de TG e DTG para o PET	71
Figura 46: Curvas de TG e DTG para o compósito PET/mica: 98/2.....	72
Figura 47: Curvas de TG e DTG para o compósito PET/mica: 95/5.....	72
Figura 48: Curvas de TG e DTG para o compósito PET/mica: 90/10.....	73
Figura 49: Curvas de TG e DTG para o compósito PET/mica: 85/15.....	73
Figura 50: Efeito da frequência na relaxação do PET e dos compósitos PET/mica	75
Figura 51: Efeito da frequência na relaxação β do PET e dos compósitos PET/mica	76
Figura 52: Efeito da frequência na relaxação do PET e dos compósitos PET/mica	77
Figura 53: Gráfico $R\ln f$ versus $1/T$ usado para determinação da energia de ativação da relaxação β do PET	79
Figura 54: Efeito da temperatura na relaxação β do PET e dos compósitos PET/mica.....	80
Figura 55: Efeito da frequência no módulo E' do PET	81
Figura 56: Efeito da frequência na $\tan \delta$ do PET	82
Figura 57: Efeito da frequência no módulo E'' do PET	82
Figura 58: Efeito da frequência no módulo E' do compósito PET/mica : 85/15.....	83
Figura 59: Efeito da frequência na $\tan \delta$ compósito PET/mica: 85/15.....	83
Figura 60: Efeito da frequência no módulo E'' compósito PET/mica : 85/15	84
Figura 61: Efeito da temperatura na relaxação do PET e dos compósitos PET/mica.....	85

Figura 62: Efeito da temperatura na T _g do PET e dos compósitos PET/mica	86
Figura 63: Efeito da temperatura na relaxação do PET e dos compósitos PET/mica.....	86
Figura 64: Curvas representativas de tensão-deformação do PET e dos compósitos PET/mica	88
Figura 65: Tenacidade do PET e dos compósitos PET/mica	89
Figura 66: Curva comparativa de tenacidade e módulo de Young do PET e dos compósitos	90
Figura 67: Gráfico da resistência ao impacto do PET e dos compósitos	91
Figura 68: Viscosidade complexa <i>versus</i> frequência angular do PET e dos compósitos PET/ mica muscovita	93
Figura 69: G' e G'' <i>versus</i> frequência angular do PET e dos compósitos PET/ mica muscovita.....	94
Figura 70: Tempo constante para próton spin-rede para PET e compósitos PET/mica muscovita	96
Figura 71: Valores T _{1H} Global para PET, e os compósitos contendo 2,5 e 15% de mica	97
Figura 72: Valores T _{1H} <i>versus</i> concentração de mica muscovita.....	98
Figura 73: curva da perda de vácuo da membrana de PET a diferentes perdas de vácuo	99
Figura 74: Curva experimental de pressão <i>versus</i> tempo obtidas para a membrana de PET, utilizando CO ₂	100
Figura 75: curvas experimentais de pressão <i>versus</i> tempo obtidas para a membrana de PET, utilizando CO ₂	101
Figura 76: Efeito do X _c do PET na permeação dos gases na membrana do PET.....	104
Figura 77: Efeito do X _c do PET na difusão dos gases na membrana do PET	104
Figura 78: Efeito do X _c do PET na permeação dos gases na membrana do PET	105
Figura 79: Efeito do X _c do PET na permeabilidade dos gases na membrana do PET/mica muscovita (98/2)	106
Figura 80: Efeito do X _c do PET na difusão dos gases na membrana do PET/mica muscovita (98/2)	107
Figura 81: Efeito do X _c do PET na solubilidade dos gases na membrana do PET/mica muscovita (98/2)	108
Figura 82: Efeito do X _c do PET na permeabilidade dos gases na membrana do PET/mica muscovita (90/10)	109

Figura 83: Efeito do X_c do PET na difusão dos gases na membrana do PET/mica muscovita (90/10)	109
Figura 84: Efeito do X_c do PET na solubilidade dos gases na membrana do PET/mica muscovita (90/10)	110
Figura 85: Efeito da carga nos compósitos PET/mica na permeabilidade a gases.....	112
Figura 86: Efeito da carga nos compósitos PET/mica na difusão a gases.....	112
Figura 87: Efeito da carga nos compósitos PET/mica na solubilidade a gases	113
Figura 88: Curvas de WAXD dos compósitos contendo mica organofílica.....	115
Figura 89: Fotomicrografias com um aumento de 1000, 3000 e 5000x dos compósitos contendo mica muscovita organofílica: A) 2% B) 5% C) 10% e D) 15%.....	116
Figura 90: Curvas de DSC no aquecimento para o PET e para os compósitos.....	117
Figura 91: Curvas de DSC no segundo aquecimento para o PET e para os compósitos.....	118
Figura 92: Efeito da temperatura na relaxação 3Hz do PET e dos compósitos PET/mica	120
Figura 93: Efeito da temperatura na T_g do PET e dos compósitos PET/mica organofílica	121
Figura 94: Efeito da temperatura na relaxação do PET e dos compósitos PET/mica organofílica	122
Figura 95: Efeito da temperatura na relaxação do PET e dos compósitos PET/mica organofílica	122
Figura 96: Viscosidade complexa <i>versus</i> frequência angular do PET e dos compósitos PET/ mica muscovita	123
Figura 97: G' e G'' <i>versus</i> frequência angular do PET e dos compósitos PET/ mica muscovita.....	124

Índice de Tabelas

Tabela 1: Composição dos compósitos PET/ mica muscovita	25
Tabela 2: Principais características dos gases utilizados no estudo dos coeficientes de permeabilidade em membranas de PET e dos compósitos contendo mica muscovita	37
Tabela 3: Parâmetros cristalográficos da mica muscovita in natura e modificada	41
Tabela 4: Análise Química da mica in natura, mica+Li e mica +Na	42
Tabela 5: Caracterização da Mica antes e após tratamento	43
Tabela 6: Parâmetros cristalográficos da mica muscovita in natura e da mica organofílica	46
Tabela 7: Resultado de densidade e área superficial da mica-NA + Cetremide, mica-NA + Genamin Cetac e mica-NA + Hostastat Líquido	52
Tabela 8: Parâmetros de processamento de compósitos PET/mica muscovita.....	53
Tabela 9: Associação de bandas de absorção relevantes do espectro IR do PET	55
Tabela 10: Dados cristalográficos da mica muscovita e dos compósitos com 2, 5, 10 e 15% de mica.....	57
Tabela 11: Peso molecular e polidispersão do PET puro e da matriz polimérica dos compósitos com 2, 5, 10 e 15 % de carga	62
Table 12: Propriedades térmicas das amostras de PET / mica muscovita	64
Tabela 13: Valores de T_{ch} , T_{cc} , T_m e X_c para o PET e para os compósitos contendo PET/mica.....	66
Tabela 14: Valores de calor de cristalização (ΔH_c) e de fusão (ΔH_f) para o PET e para os compósitos contendo PET/mica	66
Tabela 15: Temperatura de cristalização e fusão do PET e dos compósitos PET/mica em corpos de prova prensados.....	68
Tabela 16: Resultados de DSC de PET e dos compósitos PET/mica submetidos a annealing	69
Tabela 17: Propriedades térmicas do PET e dos compósitos PET/mica muscovita	74
Tabela 18: Temperatura e energia de ativação da relaxação β e módulo de armazenamento para PET e PET/mica muscovita.....	78
Tabela 19: Temperatura de transição vítrea do PET e dos compósitos PET/mica muscovita.....	85
Tabela 20: Propriedades mecânicas do PET e dos compósitos PET/mica.....	88

Tabela 21: Resistência ao impacto para o PET e os compósitos PET/ mica muscovita.....	91
Tabela 22: Dureza shore D para o PET e os compósitos PET/ mica muscovita.....	92
Tabela 23: T_1H e domínios magnéticos	95
Tabela 24: Efeito do X_c do PET na permeação a gases.....	103
Tabela 25: Efeito do X_c do compósito PET/mica (98/2) na permeação a gases	106
Tabela 26: Efeito do X_c do compósito PET/mica (90/10) na permeação a gases	108
Tabela 27: Efeito da carga nos compósitos PET/mica muscovita na permeação a gases	111
Tabela 28: Peso molecular e polidispersão do PET puro e da matriz polimérica dos compósitos com 2, 5, 10 e 15 % de carga	114
Tabela 29: Dados cristalográficos da mica-Na + CETREMIDE e dos compósitos contendo mica organofílica	115
Tabela 30: Valores de T_{ch} , T_{cc} , T_m e X_c para o PET e os compósitos PET/mica	118
Tabela 31: Valores de calor de cristalização (ΔH_c) e fusão (ΔH_f) para o PET e os compósitos contendo mica	119
Tabela 32: Temperatura e energia de ativação da relaxação β e módulo de armazenamento para PET e PET/ mica muscovita.....	121

1 - INTRODUÇÃO

A utilização dos polímeros tem sido largamente ampliada nas últimas décadas, tendo esses materiais avançado para nichos e aplicações antes exclusivas de outros materiais. Exemplos dos mais significativos a respeito dessa tendência são o recente, e crescente, interesse na confecção de embalagens de PET para bebidas alcoólicas e carbonatadas e o aumento do emprego de polímeros em peças e sistemas automotivos [1].

Esse conjunto de aplicações requer, um novo conjunto de propriedades as quais não são intrínsecas dos polímeros puros. Sendo assim, é necessário a utilização de tratamentos químicos e/ou superficiais, misturas (blendas) com outros polímeros ou incorporação de cargas/fibras e aditivos diversos, visando a adequar as características do material às necessidades da aplicação específica que se busca [1].

O poli(tereftalato de etileno) (PET) é hoje uma resina muito conhecida pelo grande público como material de embalagem, especialmente no segmento de embalagens rígidas (garrafas e frascos) e de filme biorientados. O PET pode apresentar-se com alto grau de orientação e excepcional resistência mecânica, classificando-se como a mais importante resina entre os poliésteres e, juntamente com as poliamidas, dominam o mundo das fibras sintéticas. Este poliéster é também muito utilizado em aplicações tais como fibras têxteis, filmes para fotografias, componentes automotivos, sendo atualmente sua principal aplicação em recipientes para bebidas carbonatadas [2-5].

Atualmente, compósitos de matriz polimérica têm sido amplamente utilizados em inúmeras aplicações devido à versatilidade das propriedades oferecidas por esses materiais. Os polímeros têm sido reforçados com minerais, metais e fibras, com a intenção de promover propriedades tais como, estabilidade térmica, resistência à chama e/ou propriedades mecânicas. Contudo, os materiais resultantes podem apresentar deficiência na interação da interface entre os seus constituintes, levando a limitações de desempenho. A melhora de desempenho estrutural pode ser facilmente alcançada se os elementos de reforço apresentarem boa interação com a matriz e menores dimensões, ou seja, suas dimensões forem de nível atômico ou molecular [6,7].

A incorporação de cargas inorgânicas em polímeros origina materiais com maior resistência mecânica, maior estabilidade térmica ou com propriedades ópticas, magnéticas ou elétricas superiores. As micropartículas têm uma área de superfície elevada, e quando dispersas em matrizes poliméricas promovem significativas alterações nas propriedades da matriz, que estão relacionadas com a interação química específica entre a carga e o polímero. Este tipo de interação pode influenciar a dinâmica molecular do polímero, resultando em alterações significativas nas suas propriedades físicas e no comportamento térmico e mecânico [8].

Grande variedade de materiais lamelares podem ser encontrados na natureza, como as argilas (alumino-silicatos), haletos de metais de transição, hidróxidos de metais bivalentes e fosfatos de metais tetravalentes. Os cristais são formados pela sobreposição de lamelas, que estão unidas fracamente por ligações do tipo Van Der Waals e ligações de hidrogênio [9].

A mica muscovita, pertence a uma ampla classe dos minerais de alumino-silicato da família dos filossilicatos. A maioria das micas cristaliza no sistema monoclinico e caracteriza-se por uma clivagem basal paralela perfeita, permitindo que grandes cristais sejam separados em numerosas laminas extremamente finas, altamente flexíveis e resistentes [10]. A mica vem sendo utilizada como carga em polímeros termoplásticos e termorrígidos devido ao seu baixo custo e abundância natural.

A obtenção e as propriedades de compósitos PET/mica muscovita é uma novidade, pois muito se estuda compósitos contendo mica muscovita fluorine (mica sintética), devido a sua grande capacidade de troca catiônica. Os compósitos mica muscovita/PET foram produzidos para serem usados principalmente em embalagens, pois sendo a mica uma carga lamelar aumentaria a propriedade de barreira da matriz polimérica.

2 - OBJETIVOS

O objetivo geral desta Tese foi estudar a preparação, caracterização e as propriedades dos compósitos PET/mica muscovita *in natura* e PET/mica muscovita modificada. A mica muscovita também conhecida como mica potássica passou por dois processos de troca catiônica (troca de potássio para lítio e sódio) e em seguida foram tratadas com diferentes agentes de intercalação. A mica muscovita *in natura* e a mica muscovita organofílica foram adicionadas ao PET por meio de extrusão, obtendo-se compósitos no estado fundido.

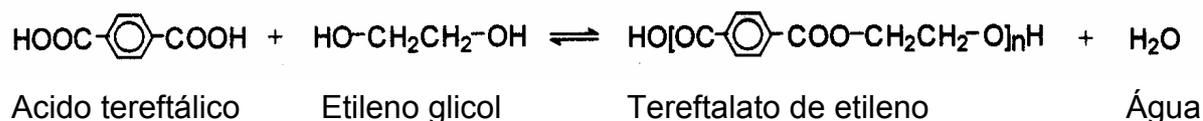
Esta Tese teve como objetivo específico avaliar as propriedades térmicas, morfológicas, mecânicas e de barreira dos compósitos obtidos.

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - PET

PET é um polímero obtido através de uma reação de policondensação entre o ácido tereftálico (TPA) ou tereftalato de dimetila (DMT) e glicol etilênico (EG) [11].

Esquema 1: Rota de obtenção do PET [11]



Uma característica importante é que a reação reversa à polimerização é a hidrólise do polímero. Na verdade, a capacidade do PET de se hidrolisar aumenta consideravelmente quando o polímero é submetido à altas temperaturas, sendo indispensável uma etapa de secagem anterior a qualquer processamento no qual o PET seja fundido [11].

A obtenção industrial do PET de alta massa molar, adequada na produção de embalagens é realizada em três etapas. Em primeiro lugar é obtido um intermediário de baixo peso molecular, o tereftalato de bis-hidroxi-etileno (BHET), através da reação de esterificação do TPA ou DMT com glicol etilênico. Numa segunda etapa, ocorre a transesterificação do BHET, formando PET com baixo peso molecular [12-14]. Na última etapa, é realizada uma polimerização no estado sólido, obtendo-se o polímero de maior peso molecular [5,15].

O PET é um polímero muito usado para o setor de embalagens, em especial de bebidas, mas também com aplicações na área de higiene e limpeza. Entre suas principais vantagens se encontram boas propriedades mecânicas e ópticas (alta tenacidade, alta resistência ao impacto, e transparência similar à do vidro), possibilidade de ser reciclado ou incinerado, ótima relação custo/benefício e facilidade de processamento por diversos métodos (moldagem por injeção e por sopro, extrusão de filmes planos, termoformagem). Uma de suas principais desvantagens é a barreira ao oxigênio apenas moderada quando comparada a outros materiais (Al, vidro) ou mesmo outros polímeros [1].

Por ser um polímero semi-cristalino, a estrutura do PET pode ser considerada como constituída por uma fração cristalina e outra amorfa. Estudo de microscopia eletrônica e espalhamento de raios-X [16,17] mostraram que o PET cristaliza na

forma de lamelas cujas dimensões laterais são muito maiores que a espessura lamelar. As lamelas estão empilhadas e separadas entre si por camadas amorfas e semi-cristalinas, formando o longo período L [18].

3.2 - MICA MUSCOVITA

Para melhorar as propriedades mecânicas e térmicas dos materiais poliméricos, compósitos com cargas inorgânicos tem sido produzidos . Quando uma argila (filossilicato) é adicionada a um polímero podem ser obtidos três tipos principais de compósitos (Figura 1), dependendo da natureza dos componentes usados (silicatos em camadas, cátion orgânico e matriz polimérica), e do método de preparação [19,20].

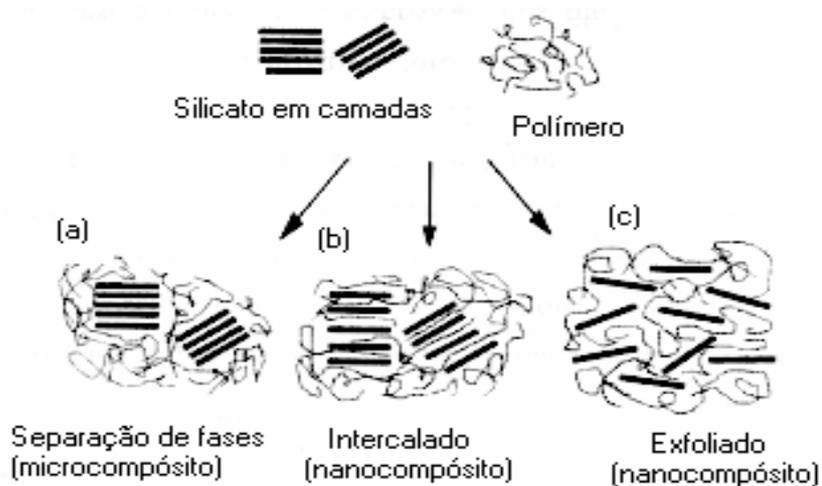


Figura 1: Esquema de diferentes tipos de compósitos provenientes da intercalação de silicatos em camadas e polímeros [20]

A mica vem sendo amplamente utilizada como carga em polímeros termoplásticos e termorrígidos, mais freqüentemente em termoplásticos [20-23]. O tipo muscovita é um alumino-silicato 2:1 (Figura 2) (idealmente $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$), sendo um constituinte normal de rochas magmáticas, especialmente os granitos [24].

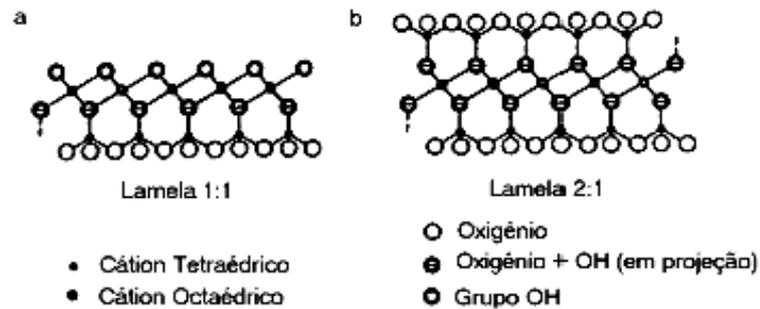


Figura 2: Representação dos arranjos de filossilicatos do tipo a) 1:1 e b) 2:1[25]

As principais empresas no País que lidam com o minério de mica são: COAMIL – Comércio Atacadista de Mica Ltda., em Carangola - Minas Gerais; Nevestones Ltda., em Governador Valadares – Minas Gerais; Mineração Brasil Ltda, em Sabinópolis - Minas Gerais; Altamica Comércio Ltda., em Governador Valadares - Minas Gerais; Brasilminas Indústria e Comércio Ltda., em Moóca - São Paulo; Mineração Vale do Juquiá Ltda., em Juquitiba - São Paulo e no Ceará é a VPI – Von Roll Isolantes S.A., com suas instalações industriais no Distrito Industrial de Maracanaú, cujas atividades são voltadas para o tratamento e o beneficiamento da mica [26]. Os principais Estados responsáveis pela produção de mica no País, são a Paraíba, Minas Gerais, Santa Catarina, Tocantins, São Paulo e Rio Grande do Norte [26].

A mica do tipo muscovita ocorre, também nas rochas sedimentares como lâminas finíssimas que se depositam concomitantemente com o quartzo, o feldspato e os argilominerais [24]. A muscovita é rica em alumínio, e pode se apresentar em muitas cores branca, cinza e até verde.

O comprimento dos eixos nos planos (100) e (010) da célula unitária cristalográfica da ordem de 0,519 e 0,900 nm, respectivamente e volume é aproximadamente de 935,3 cm³. A Figura 3 mostra os eixos cristalográficos a, b e c da mica muscovita [25].

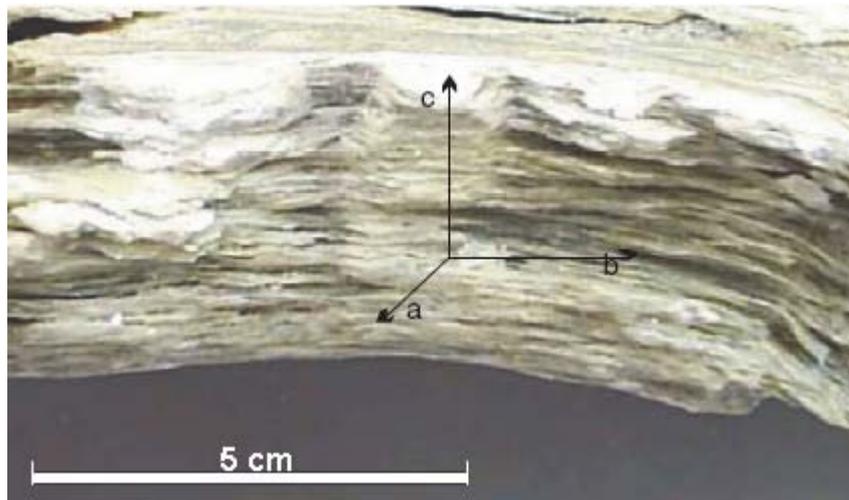


Figura 3: Fotografia de uma rocha com mineral de mica apresentando suas lâminas definindo sua clivagem perfeita [27].

Em geral, as micas apresentam excelente resistência a intempéries, boa resistência química, baixa condutividade térmica, estabilidade em altas temperaturas, características de não inflamabilidade, baixa condutividade elétrica, alta rigidez dielétrica e baixo fator de dissipação [27,28]. Filmes de muscovita e flogopita (um mineral de cor amarela, esverdeada ou castanha avermelhada, da família das micas, classe dos filossilicatos com fórmula química $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F}, \text{OH})_2$) são capazes de suportar 5000 Volts sem sofrer ruptura [24].

A mica sempre foi usada na indústria, devido principalmente às suas características de isolamento elétrico e também por seu efeito na expansão térmica [23]. A muscovita é um isolante de eletricidade, ideal e de grande importância para equipamentos elétricos e eletrônicos que podem operar em temperaturas elevadas [23].

A mica muscovita apresenta estrutura laminar tetraédrica de camadas de siloxano, Si_2O_5 , junto com camadas distribuídas de forma octaédrica de alumina com hidroxilas entre duas camadas de siloxano. Em mineral quimicamente inerte, esses grupos OH estão enterrados 0,4 nm abaixo da superfície. Estas camadas estão ligadas por cátions, como potássio, lítio, sódio ou cálcio. Uma ilustração desses arranjos pode ser vista na Figura 4.

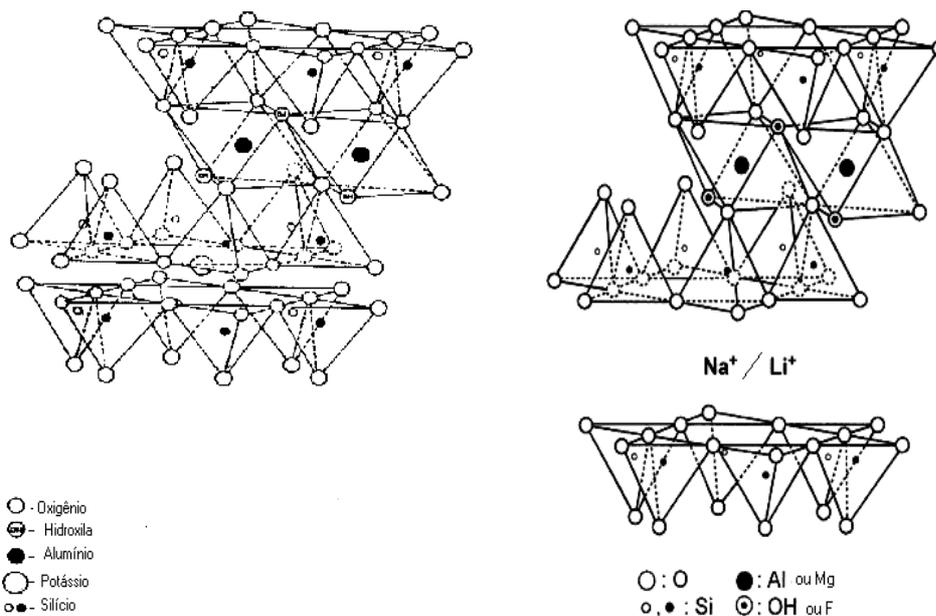


Figura 4: Estrutura da a) mica muscovita e b) mica sintética [23,25]

As micas cristalizam no sistema monoclinico e os cristais são usualmente tubulares, com os planos basais bem desenvolvidos. Quando vistos sobre a face (001), os cristais mostram um contorno rômboico ou hexagonal, com ângulos de 60 e 120°, aproximadamente [2]. As camadas crescem nas direções a e b e estão empilhadas ao longo do eixo c. Este empilhamento poderá ser organizado ou não. Nesse último caso, tem-se a formação das estruturas denominadas turbostráticas [29] conforme ilustra a Figura 5.

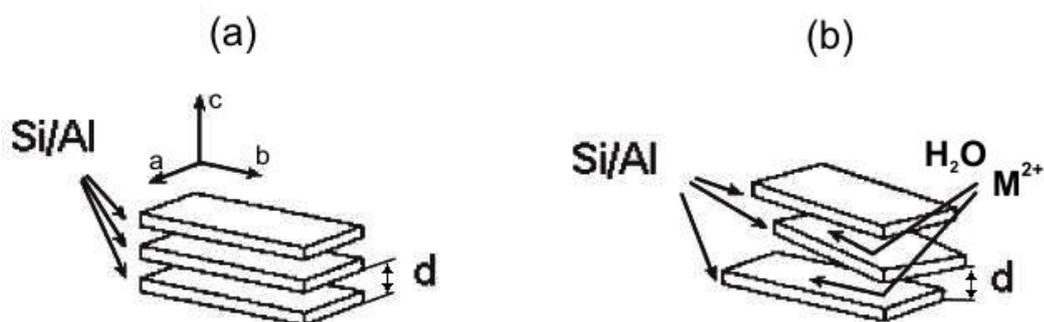


Figura 5: Empilhamento de folhas ao longo do eixo c; a) ordenado e b) desordenado (estrutura turbostráticas) [29]

A mica muscovita difere das outras argilas, pois seus cátions da intercâmara não são intercambiáveis em condições ambientais. Somente os cátions superficiais podem ser trocados em temperatura ambiente [30], o que proporciona uma baixa

CEC (capacidade de troca catiônica, *cation exchange capacity*), cujos valores variam entre 1-5 meq/100g, aumentando com tratamento da mesma com nitrato de lítio para 10-100 meq/100g [30, 31]. Já a mica sintética é obtida após calcinação da mistura de talco com Na_2SiF_6 a 800-900 °C [30]. A fórmula química da mica sintética é $\text{Na}_{0,6-0,7}\text{Mg}_{2,8-2,85}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$. Esse tipo de mica apresenta uma alta CEC (cerca de 119 meq/100g), sendo mais usada que a muscovita.

Os silicatos em camadas são naturalmente hidrofílicos. Isto torna difícil a interação e o processo de mistura com determinadas matrizes poliméricas mais apolares. Sendo assim, o processo de troca iônica é frequentemente empregado para o desenvolvimento dos nanocompósitos, melhorando a compatibilização entre argilas e matrizes poliméricas. Neste caso, para a dispersão da argila na matriz polimérica, agentes de compatibilização são utilizados nas reações de troca [32,33].

Para que os filossilicatos hidrofílicos se tornem organofílicos, os cátions hidratados das intercamadas devem ser trocados com surfactantes catiônicos, como por exemplo o alquilamônio. Estas argilas modificadas (ou organoargilas), sendo organofílicas, têm energia superficial menor, e são compatíveis com polímeros orgânicos apolares, além de aumentarem a distância intercamadas, o que facilita a intercalação, tanto por monômeros, quanto por polímeros, sob condições bem definidas [28,32,34]. De maneira geral, quanto maior for o tamanho das cadeias do surfactante e a densidade de carga da argila, maiores serão as distâncias entre as camadas desta argila [32].

3.3 - COMPÓSITOS

Os compósitos/nanocompósitos podem ser preparados a partir dos seguintes métodos: a) polimerização *in situ* [35], polimerização em emulsão [36], processo sol-gel [37] e mistura no estado fundido [38,39]. A eficiência da mistura no estado fundido depende da interação termodinâmica entre as cadeias poliméricas e a argila e do transporte dessas cadeias da massa fundida às camadas de argila [39]. Este método é atrativo devido à sua versatilidade, ausência de solventes, compatibilidade com as técnicas de processamento convencionais, simplicidade e menor custo que os processos de polimerização *in situ*.

De todas as técnicas para processamento de polímeros no estado fundido, a extrusora dupla-rosca tem provado ser a bastante eficiente para exfoliação e a dispersão das camadas de silicato. Devido às altas taxas de cisalhamento e de

promover o bom contato polímero-argila/organoargila, essa extrusora leva a formação de compósitos com propriedades superiores aos produzidos pela técnica de polimerização *in situ* [38].

Muitos estudos de argila/organoargila em termoplásticos têm sido feitos para comprovar a melhoria das propriedades térmicas, mecânicas e de barreiras dos compósitos [40-46]. O polipropileno (PP) é o termoplástico mais usado para compósitos com mica, [47-53], pois, é capaz de dispersar grandes quantidades, em torno de 40% em peso de mica na matriz do PP sem perder suas características.

As argilas são muito usadas para melhorar as propriedades de barreira, formando um labirinto ou “caminho tortuoso” que retarda e aumenta o percurso das moléculas de gás na matriz polimérica, causando o decréscimo do coeficiente de permeabilidade [54-59].

Filmes híbridos de poliimida com quatro diferentes argilas que diferem uma das outras pelo comprimento das placas foram estudadas por Yano e colaboradores [60]. O objetivo foi pesquisar o efeito dos diferentes comprimentos das placas nas propriedades dos híbridos. As argilas usadas foram hectorita, saponita, montmorilonita e mica sintética. Estas argilas consistem de folhas de silicatos empilhadas com comprimentos de 460 Å (hectorita), 1650 Å (saponita), 2180 Å (montmorilonita) e 12300 Å (mica sintética) e 10 Å de espessura. O íon surfactante utilizado foi o dodecilamônio no processo pelo método de intercalação dos filossilicatos.

A mica sintética por possuir o maior comprimento de placas, teve o menor coeficiente de permeabilidade relativa, o que implica numa maior propriedade de barreira de gases. Apenas 2% em peso de argilas foram suficientes para a melhoria das propriedades dos híbridos de poliimida. Os resultados demonstraram que um aumento do comprimento das placas das argilas implicou num decréscimo no coeficiente de permeabilidade relativa (Figura 6), coeficiente de expansão térmica e no coeficiente de permeabilidade de vapor de água dos filmes híbridos de poliimida.

Ward [56] concluiu que a mica poderia aumentar ainda mais as propriedades de barreira dos compósitos, devido a sua alta razão de aspecto (razão comprimento/espessura das lamelas), mas a mica sofre quebra durante a processabilidade diminuindo esta sua característica.

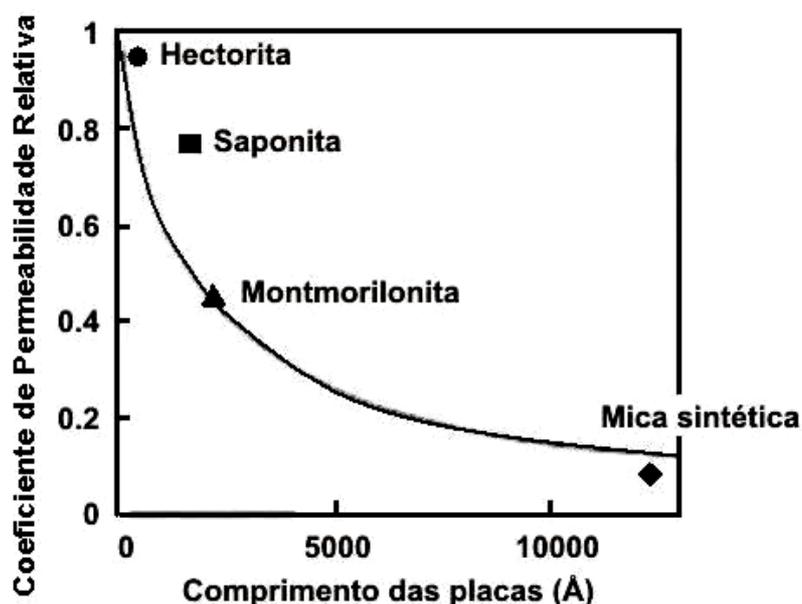


Figura 6: Coeficiente de Permeabilidade Relativa das argilas [56]

A Figura 7 mostra a propriedade de barreira de diferentes polímeros a diferentes gases [60]. O PET em relação aos outros tipos de materiais poliméricos, tidos como *commodities*, possui propriedade superior de barreira, principalmente a passagem de oxigênio. O processo de orientação do PET, como na formação de embalagens sopradas, promove uma melhora nesta propriedade. Outros materiais possuem uma resistência maior a passagem de gases, no entanto, o custo elevado destes polímeros dificulta a sua aplicação [7,60].

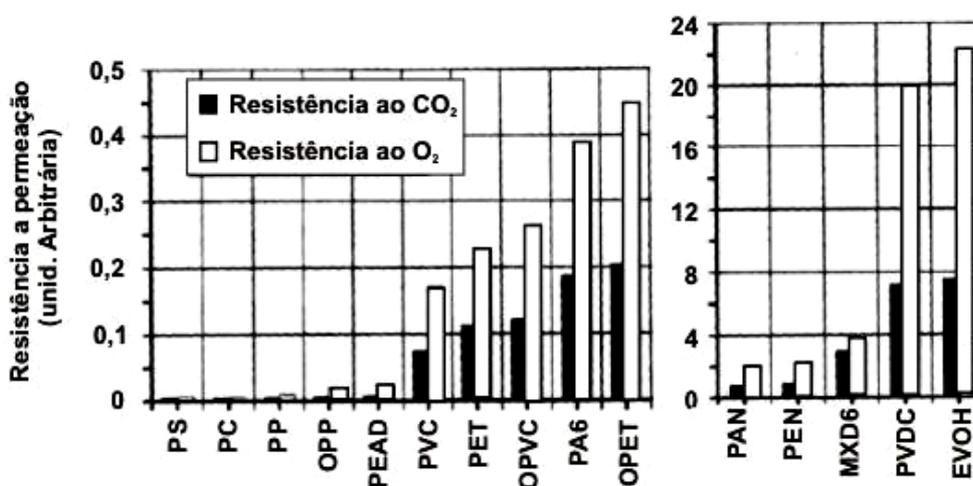
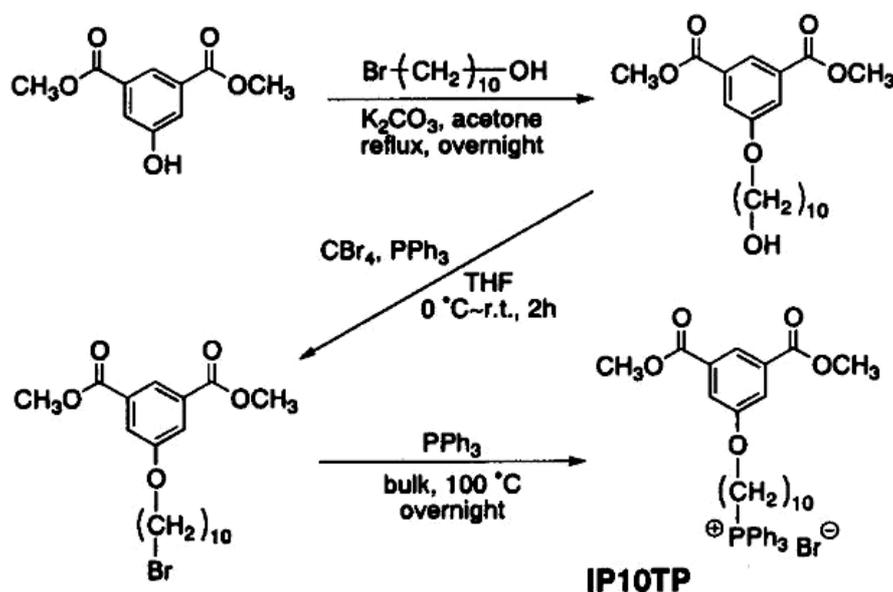


Figura 7: Propriedades de barreira de diferentes materiais para embalagem [60]

(PS-poliestireno; PC-policarbonato; PP-polipropileno; OPP-polipropileno orientado; PEAD-poliétileno de alta densidade; PVC-poli(cloreto de vinila); PET-poli(tereftalato de etileno); OPVC- poli(cloreto de vinila) orientado; PA6-poliamida 6; OPET- PET-poli(tereftalato de etileno) orientado; PAN-poliacrilonitrila; PEN- poli(naftalato de etileno); MXD6-poliamina; PVDC-poli(cloreto de vinilideno); EVOH-copolímero de etileno e álcool vinílico)

Mica sintética, também designada, mica flúor expandida (Figura 4), foi misturada ao BHET por polimerização *in situ*, por Imai e colaboradores [61]. Tentando melhorar a compatibilidade entre o PET e os íons da organoargila, os autores sintetizaram o compatibilizante que foi adicionado à mistura em diferentes quantidades. A rota da síntese deste agente compatibilizante é apresentada no esquema 2. O estudo da reação da troca catiônica foi feita por difração de raios-X, como mostra a Figura 8.

Esquema 2: Síntese do brometo de 10-[3,5-bis(metoxicarbonil)fenoxi] deciltrifenilfosfônio (IP10TP) [61]



Pode-se observar que o plano cristalográfico correspondente ao espaçamento basal 0,96 nm (a) para a mica não-modificada praticamente desaparece quando a mica torna-se uma organoargila (b). Para confirmar a reação entre IP10TP e BHET, a ressonância magnética nuclear no estado sólido foi feita, observando-se que picos relativos ao grupos metila do IP10TP (53 ppm) e o grupo hydroxi-etileno BHET (61 e 68 pmm) desapareceram, e um novo pico da unidade etileno do PET (64 ppm) foi observado. Os resultados confirmaram a formação de ligação covalente entre o IP10TP e BHET.

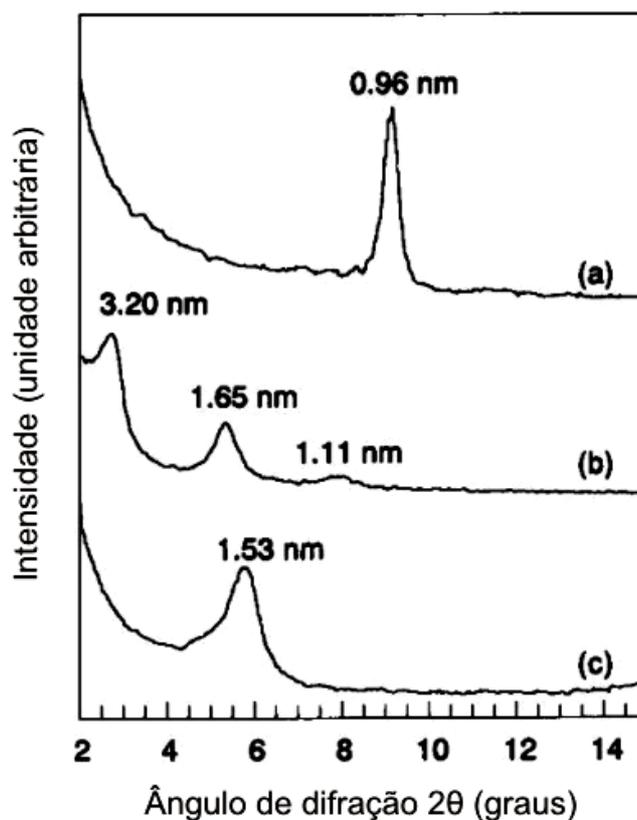


Figura 8: Curva de difração de raios-X (a) mica fluorine expandida completamente seca; (b) IP10TP/mica (1,2mmol/g); (c) PET/IP10TP/mica (mica/BHET: 2/100(w/w) e IP10TP/mica (1,2mmol/g) [61]

A Figura 9 mostra as curvas de WAXS para PET puro, PET/mica/IP10TP(0,2 mmol/g mica) nanocompósito híbrido (CN) e PET/mica sem IP10TP (UC). O CN mostra aparente crescimento da distância interplanar d_{001} da mica (1,96 nm), comparado com a da mica original que é de 0,96 nm, enquanto que no microcompósito foi de 1,25 nm. Pode-se observar claramente a diminuição do tamanho de cristais da mica quando compara-se CN com UC. Também foram estudados o tamanho dos cristais e o efeito do teor de compatibilizante na dispersão da mica na matriz do PET, bem como, a temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de fusão (T_m) para os nanocompósitos [62].

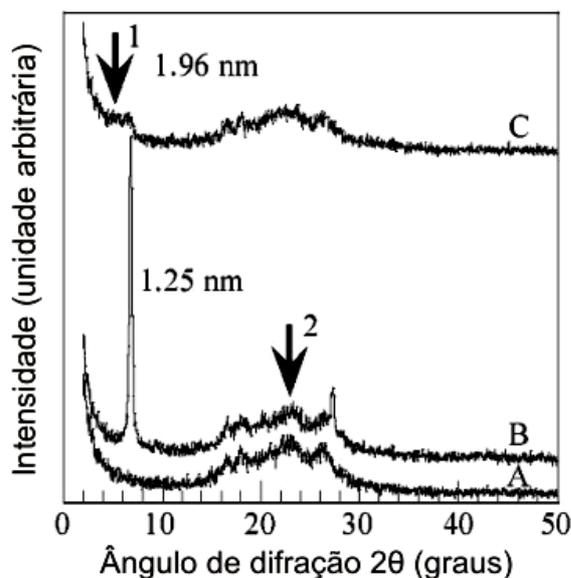


Figura 9: Curvas de WAXS A) PET puro B) PET/mica sem IP10TP e C) Nanocomposito PET/mica/IP10TP [62]

O PET puro mostra um tamanho médio de cristal de 9,7 nm, enquanto que o PET com compatibilizante tem um tamanho de cristal menor, que é reduzido para 3,7 nm quando teor de IP10TP é baixo (0,2 mmol/g-mica). Similarmente, o tamanho do cristal da mica reduz para 8 nm com 0,2 mmol de IP10TP /g-mica quando comparado com 45 nm do PET/mica sem compatibilizante. A redução dos tamanhos dos cristais para o PET e para a mica com baixo teor de IP10TP confirma que há uma boa miscibilidade entre o PET, o IP10TP e a mica, levando a uma estrutura parcialmente esfoliada de mica na matriz de PET.

Observa-se um aumento drástico na T_c para os nanocompósitos compatibilizados, quando comparados com compósito sem compatibilizante e PET puro. Isto é evidente na curva de DSC mostrado na Figura 10, onde o pico exotérmico para o nanocompósito compatibilizado (Curva C) deslocou para mais altas temperaturas, em comparação ao com compósito sem compatibilizante (Curva B) e PET puro (Curva A). A T_c aumenta aproximadamente 12°C com adição de baixo teor de IP10TP (0,2 mmol/g-mica) comparado com PET puro (207 °C) e diminui gradativamente com o aumento do teor de compatibilizante. O PET/mica sem compatibilizante tem valor de T_c de 212,7 °C, que é maior do que o PET puro.

O compatibilizante (em baixo teor) atua como agente nucleante para o PET, reduzindo o tamanho do cristal e aumentando a temperatura de cristalização. A temperatura de fusão (T_m) do nanocompósito compatibilizado mostra um aumento,

com baixo teor de IP10TP, quando comparado ao composto sem compatibilizante que pode ser atribuído a forte interação interfacial entre a mica e a matriz de PET.

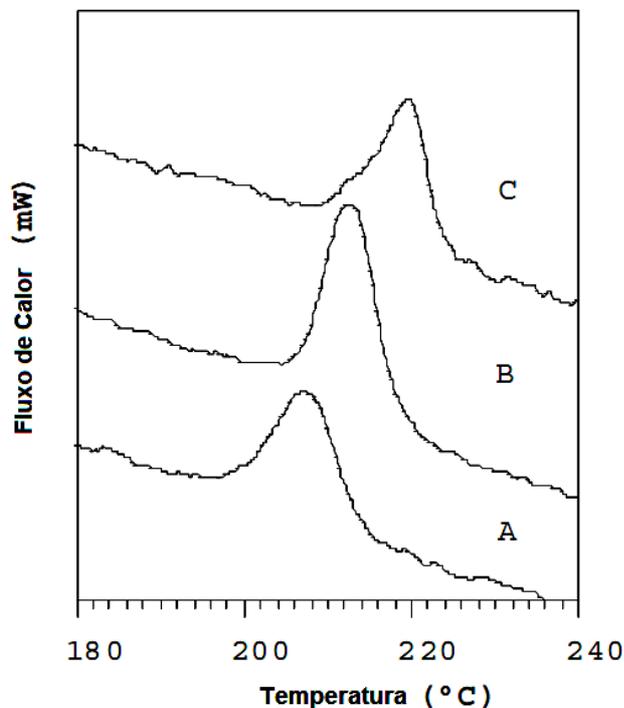


Figura 10: Curvas de DSC: A = PET puro, B = PET/MICA e C = PET/MICA com IP10TP (0,2 mmol/g-MICA) [62]

A Figura 11 mostra curvas de cristalinidade de PET, e de compósitos PET/mica sintética relativa em função do tempo, obtidas a partir de DSC. As curvas I, II e III correspondem aos seguintes materiais: I) PET puro, II) UC e III) CN. As curvas de grau de cristalinidade em função do tempo foi feito considerando a equação de Avrami. A alta velocidade de cristalização observada nos nanocompósitos híbridos com 4% em peso da mica pode ser associada com o eficiente desenvolvimento da nucleação. Essa nucleação foi atribuída a dois fatores: o primeiro, diz respeito à dispersão de nano camadas de mica na matriz de PET, facilitada pelo baixo teor de compatibilizante (IP10TP), o que promove a melhoria da interação interfacial entre PET/mica. Segundo, os nanocristais de mica oferecem grande eficiência na nucleação, devido a grande área superficial de cristalização do PET, comparada a capacidade de nucleação permitida pelos microcristalitos de mica no caso do UC [63].

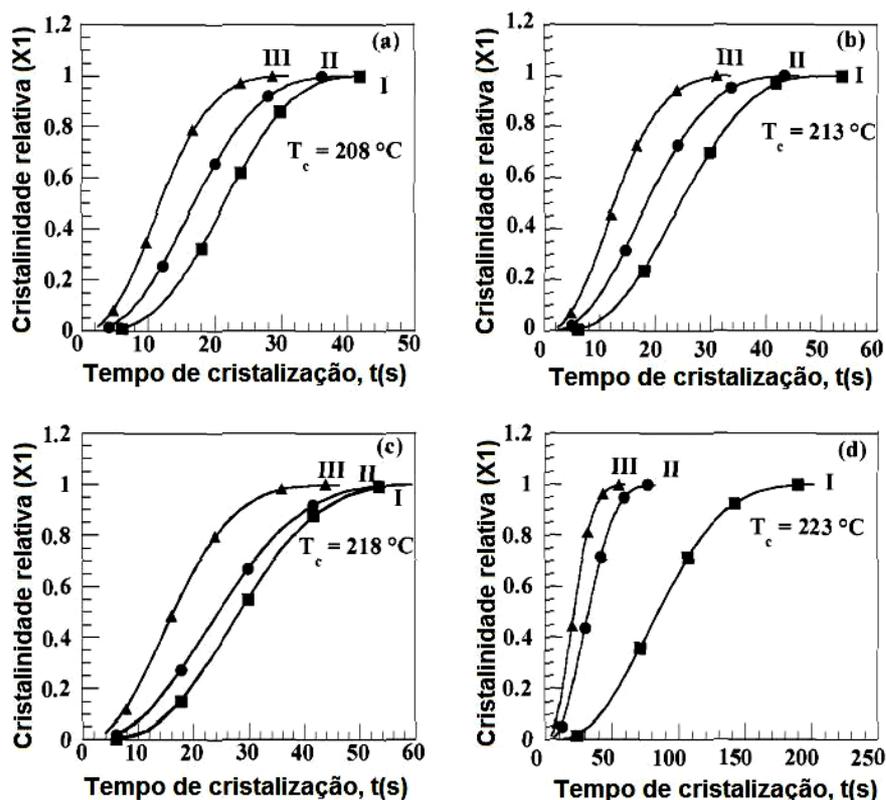


Figura 11: Curvas de cristalinidade relativa versus tempo para isoterma de cristalização I) PET puro, II) PET/MICA e III) PET/MICA com IP10TP (0,2 mmol/g-MICA) [63]

Outra propriedade muito afetada pela adição de carga a matriz polimérica é a reologia dos polímeros fundidos. Rochete e colaboradores [64] estudaram o comportamento reológico de compósitos de mica e polipropileno dentro dos domínios de viscoelasticidade linear. Para maiores concentrações de mica sem tratamento, 40% por exemplo, a dependência módulo-freqüência armazenamento é consideravelmente melhorada. Em baixas freqüências, um achatamento e uma significativa redução nos valores de G' comparados ao compósito de mica com 30% são observados. Nenhuma diferença foi observada em freqüências maiores no ω -range estudado. Este comportamento pode ser interpretado pelo fato de que as interações entre os flocos de mica prevalecem sobre as interações mica-polímero, promovendo a agregação das partículas de mica. Já com a mica tratada com agente de acoplamento (silano), o deslocamento entre 10 e 20% de mica está presente, mas, menos drástico. Observou-se importante diferença em relação à amostras não tratadas, em relação ao aumento de η' e G' entre 10 e 30% de mica, por toda a faixa de freqüência estudada. Para amostra contendo 40% de mica, o decréscimo de G' e η' nas regiões de baixa freqüência é menos importante e há uma

indicação muito sutil da presença de um platô na curva de η' , com mostra a Figura 12.

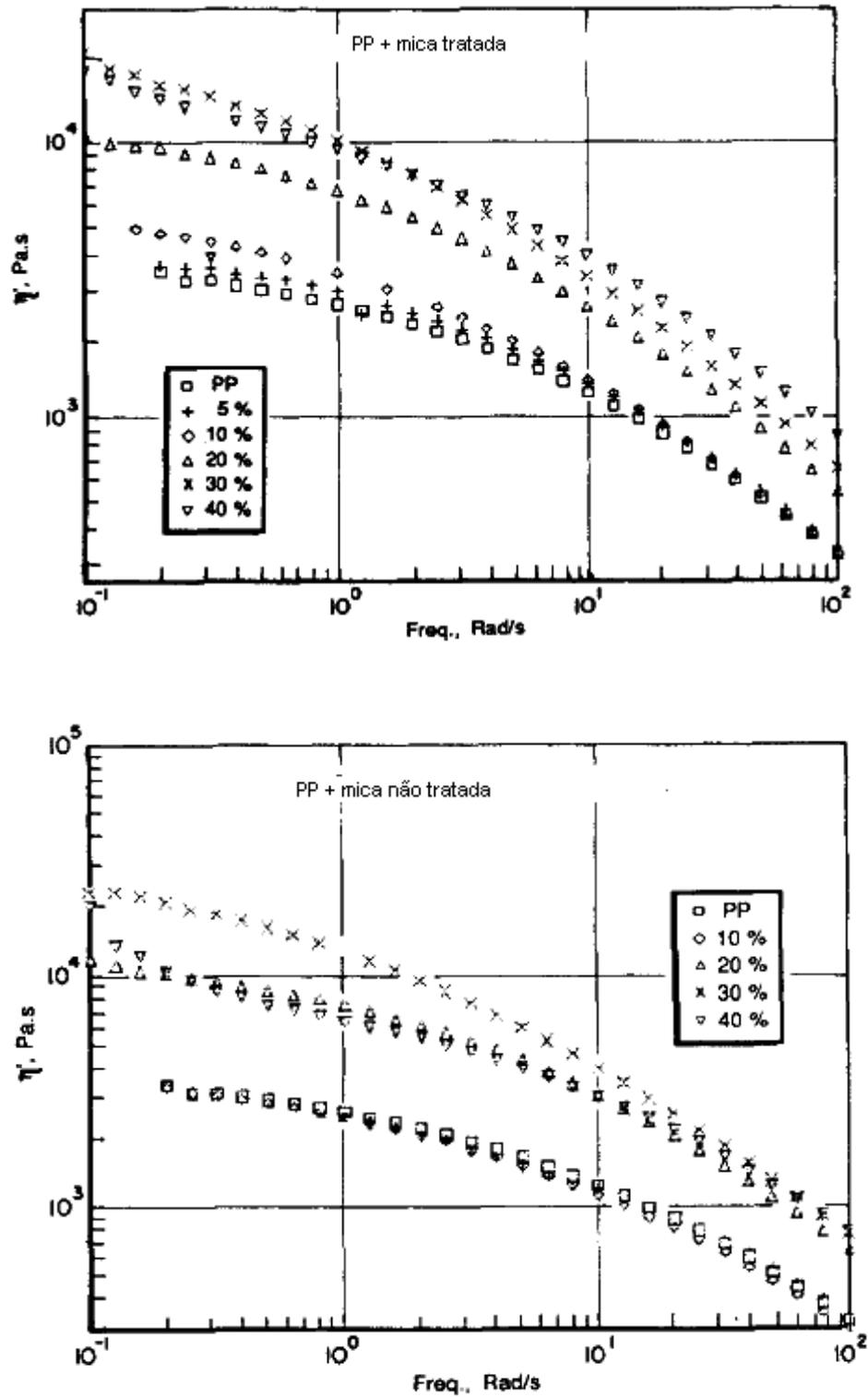


Figura 12: Viscosidade complexa dos compostos PP+ mica não tratada e PP+ mica tratada [64]

4 - MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS

4.1 - MATERIAIS

- Poli(tereftalato de etileno) PET de procedência Brasken S.A. - Brasil. PET consistia de um granulado branco, opaco, com viscosidade intrínseca de 0,78dL/g, e temperatura de fusão cristalina de 245°C;
- Mica (215-B): procedência Brasilminas Indústria e Comércio Ltda, tipo muscovita, pó branco procedência Brasilminas com peso específico 2,70 (g/cm³), diâmetro médio de partículas 18 µm e perda ao fogo a 850°C;
- Nitrato de sódio - Procedência Vetec, grau de pureza PA (99,5%);
- Nitrato de lítio: Procedência Aldrich, grau de pureza PA;
- Genamin-ctac (Cloreto de cetil trimetil amônio -CH₃(CH₂)₁₄N⁺(CH₃)₃Cl) – agente surfactante: Procedência Pharma Special, 34,8% de pureza;
- Cetremide (brometo de cetil trimetil amônio) - C₁₉H₄₂BrN Procedência VETEC, 98% de pureza;
- Hostastat FA 24 TP – cloreto de N,N-bis-(2-hidroxietyl)-alquilamônio – Clariant (líquido);
- Hostastat FE 2 - monoestearato de glicerol – Clariant (sólido).

4.2 - EQUIPAMENTOS

Nesta Tese foram usados os seguintes equipamentos:

- Autoclave de aço inox Parr ^a;
- Reômetro de torque Haake 9000 acoplado a extrusora de dupla rosca cônica contra-rotativa ^a;

- Extrusora mono rosca modelo ES 35, SEIBT Máquinas para plásticos Ltda ^b;
- Moinho de facas Budapest Vegipari Gepgyar, modelo E-98 ^a;
- Injetora de bancada Ray Ban ^a;
- Balança Analítica AG-200 Gehaka Ind. Com. Eletro-Eletrônica, sensibilidade 0,0001 g ^a;
- Agitador mecânico, Ika, modelo RW20 ^a;
- Paquímetro, Mitutoyo, modelo 500, com precisão de 0,01mm ^a;
- Balança de termogravimetria Perkin Elmer TGA 7 ^a;
- Espectrofotômetro FTIR-1720-X, Perkin Elmer ^a;
- Espectrofotômetro fluorescência de raios-X Rigaku modelo RIX3100 ^c;
- Difratômetro de raios-X Rigaku Miniflex ^a;
- Calorímetro Perkin Elmer, modelo DSC 7 ^{a, d};
- Equipamento de tração Instron, modelo 4204 ^a;
- Espectrômetro de RMN de baixo campo, Maran Ultra 23 ^a;
- Sistema cromatográfico de permeação em gel ^a constituído de:
 - detectores de índice de refração (Waters 410) ;
 - bomba de vazão controlada, Waters 510;
 - programa de aquisição de dados em software Millennium versão 2.10 da Waters Associates Inc.

- Analisador termo-dinâmico-mecânico (DMTA) Rheometric Scientific, modelo MK III ^d;
- Analisador termo-dinâmico-mecânico (DMTA), TA Instruments, modelo Q800^a;
- Accelerated Surface Área and Porosimetry System ASAP 2000 ^a;
- Prensa hidráulica de bancada Fred S. Carver, modelo B&C ^a;
- Prensa hidráulica de bancada Fred S. Carver, modelo B&C, com circulação de água ^a;
- Prensa hidráulica COLLIN ^d;
- Microscópio eletrônico de varredura (SEM) Jeol, modelo JSM-5610LV ^a;
- Metalizador Denton Vacuum-Desk II ^a;
- Calorímetro de varredura diferencial (DSC) – Perkin-Elmer, modelo DSC-7 ^{a,d};
- Durômetro, modelo Shore D ^a;
- Impacto Instrumentado CEAST modelo Resil Impactor e aquisição de dados através de uma interface DAS4000 WIN e do software D4EXT WIN ^a;
- Máquina de ensaio Universal ^a;
- Reômetro de placas paralelas – TA Instruments AR 2000 ^a;
- Sistema de transporte a gases^d constituído de:
 - Zona de baixa pressão;

- Sensor de pressão nº 2, que consta de um transdutor de pressão tipo MKS. O intervalo de medida do sistema vai de $1,3 \times 10^{-5}$ a 13,3 mbar;
- Zona de alta pressão;
- Sensor de pressão MKS, com intervalo de medida de 0 a 1,27 bar;
- Cilindro acumulador de gás;
- Célula de permeabilidade;
- Banho termostático;
- Bomba turbo molecular (Modelo ATP-80 de Alcatel, com capacidade de 80 l/s);
- Bomba rotatória (Modelo TRIVAC D8B, com capacidade de 8,5 m³/h).

Locais onde foram obtidas as análises:

(a) IMA - Instituto de Macromolécula professora Eloisa Mano – UFRJ

(b) Universidade de Caxias do Sul (UCS)

(c) NUCAT – COPPE - Coordenação de Programas de Pós-Graduação em Engenharia da UFRJ

(d) Instituto de Ciencia y Tecnologia de polimeros - Consejo Superior de Investigaciones Cientificas – Madrid - Espanha

4.3 - MÉTODOS

4.3.1 - Modificação da mica

A mica muscovita possui baixa capacidade de troca catiônica (*Cation Exchange Capacity, CEC*), o que limita o número de métodos que podem ser usados para sua modificação superficial. Neste trabalho, foram empregados dois métodos para a troca do potássio original da argila por átomos menores, como lítio (Li) e sódio (Na), para que em seguida a argila fosse tratada com sais de amônio quaternário, visando possível intercalação.

A modificação do cátion da mica muscovita foi realizada pelo tratamento com nitrato de lítio (LiNO₃) e nitrato de sódio (NaNO₃) [30,31]. Em ambos os casos, foram utilizados 15 g de mica muscovita *in natura*, 100 mL de água deionizada e 260g do nitrato [65].

No primeiro caso, LiNO_3 , mica e água foram introduzidos em um autoclave de aço inox Parr, que foi aquecido com um banho de óleo de silicone a 170°C , sob agitação, por 80h.

No segundo caso, NaNO_3 , mica, e água foram adicionadas em um balão de três bocas, munido de agitador mecânico acoplado à boca central do balão, em outra boca possuía um condensador e na terceira boca um termômetro. O balão foi aquecido por banho de óleo de silicone a 80°C , sob agitação por 100h.

Em ambos os casos, a mica resultante da troca catiônica foi lavada com 1 litro de água deionizada e filtrada. Em seguida, 1 L de água deionizada foi adicionado ao sólido tratado, procedendo-se agitação por mais uma hora. A dispersão foi filtrada e o sólido novamente lavado com mais 1L de água deionizada, sendo em seguida filtrado e seco em estufa a 60°C por 48h [31,31]. O potássio foi trocado por Li e Na pois são átomos menores, e desta forma são mais fáceis de serem trocados.

4.3.2 - Modificação da mica muscovita com sais de amônio

Após a troca do cátion potássio da mica muscovita pelos cátions lítio e sódio, procedeu-se à tentativa de intercalação dos filossilicatos lamelares contendo Na^+ e Li^+ com sais de amônio quaternário. Três sais de amônio quaternário comerciais foram utilizados nesta etapa: 1) cloreto de cetil trimetil amônio - $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{ClN}$ (Genamin CTAC); 2) brometo de cetil trimetil amônio - $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ (CETREMIDE); e 3) cloreto de N,N-bis-(2-hydroxietil)-alquilamônio (Hostastat[®] FA 24 TP acidificado). Foi também tentada a intercalação com um éster de glicerol, o monoestearato de glicerol (Hostastat[®] FE 2).

Para a mica sódica, a intercalação com sais de amônio foi realizada com os três sais comerciais: Genamin CTAC, CETREMIDE e Hostastat FA 24 TP e com o monoéster de glicerol. O Hostastat FA 24 TP é uma amina utilizada como agente antiestático. Desta forma, foi necessário transformá-la em sal de amônio quaternário pela adição de HCl em quantidades estequiométricas. O monoestearato de glicerol (Hostastat FE 2), comercializado na forma de um pó, é também um agente antiestático, e foi aqui utilizado por possuir forte caráter polar, o que poderia resultar em intercalação.

As estruturas químicas dos sais de amônio e dos agentes antiestáticos utilizados nesta Tese são apresentadas na Figura 13.

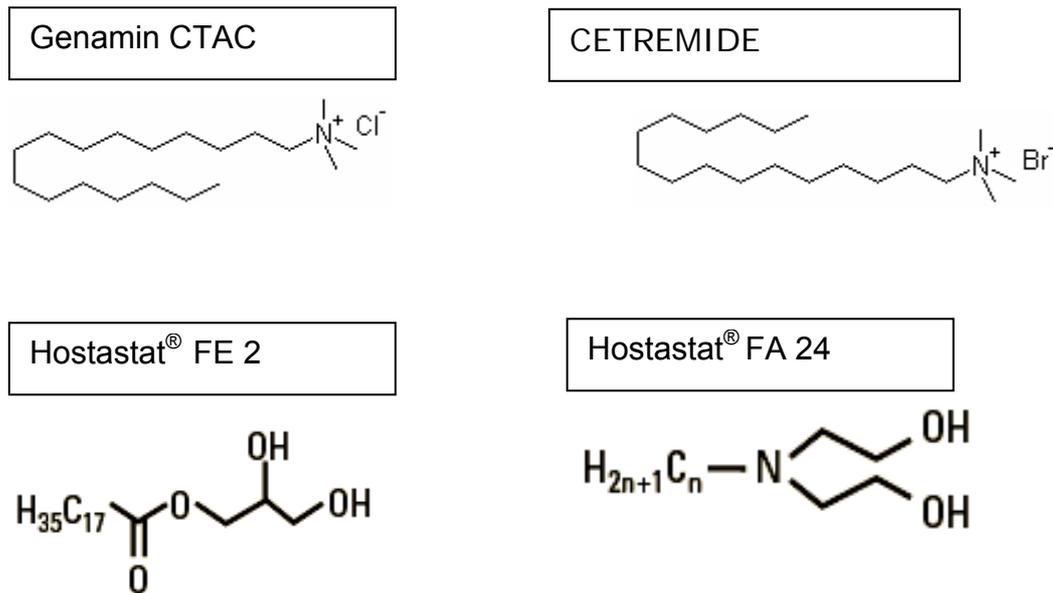


Figura 13: Estrutura química dos compostos orgânicos empregados na modificação da mica muscovita.

As tentativas de intercalação da mica muscovita com moléculas orgânicas foram realizadas adicionando-se 10,6 g do agente de intercalação, 32 g argila em 1600 mL de água destilada. A suspensão foi mantida sob agitação a 80°C por 4h. Completado o tempo total de agitação o recipiente contendo a dispersão foi fechado e mantido a temperatura ambiente por 24h. Passado este tempo, as dispersões foram filtradas e lavadas visando remover os íons de Cl⁻ e Br⁻.

4.3.3 - Caracterização da mica muscovita antes e após modificação

4.3.3.1 - Determinação da área superficial

A área superficial da carga mineral foi determinada no equipamento ASAP 2000 (*Accelerated Surface Area and Porosimetry System*) da Micromeritics Instrument Corporation. Esta técnica é baseada na adsorção de gás, normalmente nitrogênio, sobre a superfície da partícula.

4.3.3.2 - Densidade

A densidade das cargas foi determinada por meio de picnômetro, seguindo norma ISO 8962. As densidades foram obtidas pela Equação 1:

$$densidade = \frac{\rho(M_1 - M_0)}{M_3 - M_0 + M_1 - M_2} \quad \text{Equação 1}$$

ρ = Densidade do álcool etílico na temperatura do teste (g/cm^3);

M_0 = Peso do picnômetro vazio;

M_1 = Peso do picnômetro + sólido;

M_2 = Peso do picnômetro + sólido + álcool;

M_3 = Peso do picnômetro + álcool.

4.3.3.3 - Caracterização química

A análise Química da mica natural e da mica modificada foi realizada através da fluorescência de raios-X, utilizando Espectômetro de fluorescência de raios-X Rigaku Corporation. A mica foi prensada em forma de pastilhas circulares para realização das análises.

4.3.3.4 - Análise morfológica

A morfologia das partículas de mica natural e mica modificada foi determinada através da microscopia eletrônica de varredura. A superfície das amostras foi recoberta por uma película de ouro e depois examinada no microscópio eletrônico de varredura. A voltagem usada foi de 15 kV.

4.3.3.5 - Determinação da distância interplanar antes e após tratamento

A distância interplanar das amostras de mica *in natura* e tratada foi determinada pela Equação de Bragg (Equação 2) [16] por difração de raios-X a altos ângulos.

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad \text{Equação 2}$$

onde: n é a ordem de difração; d_{hkl} é o espaçamento interplanar; θ é o ângulo de difração (ângulo de Bragg).

4.3.4 - Preparação dos compósitos

Os grânulos de PET e mica foram previamente secos em estufa a 150°C por 16 horas antes da etapa de extrusão. Para a preparação dos compósitos, os grânulos de PET foram primeiramente misturados/homogeneizados à mica muscovita em processo físico empregando recipiente de plástico, antes da alimentação no funil da extrusora.

4.3.4.1 - Processamento dos compósitos

Neste trabalho foram usadas dois tipos de extrusoras com parafusos distintos, como descrito a seguir.

4.3.4.2 - Extrusora dupla rosca

Compósitos de PET com mica muscovita *in natura* foram preparados em Reomex Haake 900, usando extrusora dupla rosca contra rotativa com diâmetro de 20 cm e comprimento de 200 cm (L/D= 10), com velocidade de 90 rpm e temperaturas de 260 °C para zona 1, 270 °C para zona 2, 280°C para zona 3 e 285 °C para a matriz. A matriz do tipo capilar acoplada a saída da extrusora, direcionava o polímero no estado fundido para uma canaleta com água corrente, causando sua solidificação na forma de filamento contínuo. O material foi então picotado em tamanho próximo ao grão de PET original. Foram preparadas as seguintes composições constantes da Tabela 1:

Tabela 1: Composição dos compósitos PET/ mica muscovita

Carga	Razão PET/mica (%massa)			
PET	100/0			
mica muscovita <i>in natura</i>	98/2	95/5	90/10	85/15
Mica muscovita modificada	98/2	95/5	90/10	85/15

4.3.4.3 - Extrusora mono rosca

Os materiais foram processados em extrusora mono rosca com parafuso contendo mono filetes, pois neste equipamento o grau de cisalhamento é maior que o obtido na extrusora dupla rosca.

Foi empregada uma extrusora mono-rosca modelo ES 35 ($L/D = 32$ e $D = 35$ mm). A máquina possui três zonas de aquecimento cujas temperaturas foram de 260 °C (zona 1), 270 °C (zona 2), 280 °C (zona 3) e a matriz da extrusora, que possui 4 saídas de 3mm de diâmetro foi ajustada para 285 °C . O material extrusado foi obtido na forma de “espaguete”, que após resfriamento em canaleta d’água foi picotado em forma de grânulos (*pellets*). A velocidade da rosca foi de 75 rpm.

Para promover uma melhor performance de mistura foi utilizada uma rosca de duplo filete com barreira na zona de compressão, entre as zonas de alimentação e vazão.

Na Figura 14 é apresentado um desenho esquemático da mono rosca utilizada para a extrusão dos compósitos e a Figura 15 mostra uma foto com ampliação dos filetes duplos.

Figura 14: Desenho esquemático da rosca utilizada na extrusão dos compósitos de PET/mica muscovita

Figura 15: Foto da rosca utilizada na extrusora mono-rosca

Neste tipo de rosca, há comunicação entre o canal primário e o canal secundário da rosca, o que separa o material sólido do líquido, aumentando a capacidade de mistura, que influencia o processo de homogeneização do PET com a mica, pois a carga fica um tempo maior em contato com o PET. A utilização de uma rosca de filete duplo com barreira foi uma alternativa para viabilizar a mistura de PET com mica na extrusora mono-rosca, já que para aumentar o cisalhamento foi necessário aumentar a rotação, sendo o tempo de residência do polímero na extrusora reduzido.

4.3.4.3 - Cálculos de processabilidade

A energia consumida durante o processamento pode ser obtida através do trabalho (energia mecânica consumida) calculado pelo reômetro HAAKE. Neste experimento é fornecido um gráfico de torque *versus* tempo, tendo como constantes do experimento a temperatura e a velocidade de rotação. Durante o processamento, as energias térmica e mecânica são transferidas para a amostra. O reometro Haake mede e registra continuamente o torque e o consumo de potência neste período de tempo. A energia mecânica está diretamente relacionada com a medida do torque. O cálculo para a energia mecânica foi determinado segundo a Equação 3:

$$EM = 2\pi \cdot N \int M \cdot dt \quad \text{Equação 3}$$

onde:

EM = Energia mecânica;

$\pi = 3,14$;

N = velocidade de rotação utilizada no processamento (90rpm);

$\int M \cdot dt$ =corresponde a área sob a curva do torque *versus* tempo, denominada de torque totalizado.

4.3.5 - Preparação dos corpos de prova

4.3.5.1 - Caracterização térmica, morfológica e dinâmico-mecânicas

Os corpos de prova para os diferentes ensaios foram estampados de placas de 15cm x 15cm x 1mm. Estas placas foram obtidas por moldagem por compressão,

com o uso de uma prensa, a 280°C por 50s e resfriados em uma outra prensa com circulação de água. Para que os compósitos não aderissem ao molde durante a obtenção dos corpos de prova, foi usado como desmoldante o filme de Kapton.

4.3.5.2 - Ensaio de transporte a gases e DSC

Os grãos dos compósitos foram prensados em prensa Collin a uma pressão de 40 bar a 280 °C, por 15s e em seguida foram resfriados bruscamente em nitrogênio líquido para obtenção de filmes com baixa cristalinidade. Os filmes finos obtidos apresentaram espessura em torno de 50 µm.

4.3.5.3 - Propriedades mecânicas

Os corpos de prova para os ensaios mecânicos foram obtidos pelo processo de injeção, utilizando a injetora Ray Ran de bancada nas seguintes condições: temperatura do canhão de 285°C, temperatura do molde de 40°C e pressão de injeção de 8 bar. Os corpos de prova eram mantidos durante 30 segundos no molde após a injeção.

O molde utilizado na injetora seguiu as dimensões descritas na norma ASTM-638 , modelo 5A para tração e ASTM D256 para impacto e dureza.

4.3.5.4 - Estudo reológico e RMN

Para estes estudos foi usado o material em forma de grânulos, os quais foram moídos logo após extrusão.

4.3.6 - Caracterização dos materiais poliméricos

4.3.6.1 - Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)

A cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) dos polímeros empregados nesta Tese foi realizada em equipamento Waters 410, utilizando conjunto de colunas Shodex HFIP 805 e 803 com porosidades de 10^4 e 10^5 Å, concentração da solução de polímero de 0,2(p/v), vazão de 1 ml/min. Para calibração, foram utilizados padrões monodispersos de poli(metacrilato de metila) (PMMA). O eluente empregado foi 1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propanol (HFIP) à temperatura de 20°C.

4.3.6.2 - Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A Calorimetria diferencial de varredura das amostras de PET utilizadas nesta Tese foi realizada em equipamento Perkin Elmer modelo DSC-7, em atmosfera de nitrogênio. O procedimento seguido para as análises calorimétricas das amostras foi variado dependendo do resultado desejado. As condições de análise empregadas para cada conjunto de amostras de PET e dos compósitos são descritas abaixo.

i) Materiais após extrusão e peletizados

As amostras do PET e dos compósitos foram aquecidas de 0°C a 300°C a 10°C/min, para que fosse feita uma avaliação das características térmicas do material antes da confecção das moldagens por injeção e compressão.

ii) Corpos de prova injetados

As amostras do PET e dos compósitos foram aquecidas de 0°C a 300°C a 10°C/min, mantendo-se a esta temperatura durante cerca de um minuto a 300°C. Em seguida, a amostra foi resfriada na mesma velocidade de aquecimento até 40°C e aquecida novamente a 10°C/min até 300°C.

iii) Corpos de prova moldados por compressão

As amostras do PET e dos compósitos foram aquecidas de 0°C a 300°C a 10°C/min. A seguir, foi resfriada bruscamente a taxa de resfriamento de 170°C/min até 40°C e aquecida novamente a 10°C/min até 300°C. O maior interesse nestas análises era calcular o grau de cristalinidade dos corpos de prova e as transições térmicas ocorridas durante o aquecimento e resfriamento dos materiais.

Essas condições de análise permitiram obter as temperaturas de cristalização ocorridas durante o aquecimento (T_{ch}) e o resfriamento (T_{cc}), a temperatura de fusão cristalina (T_m), a temperatura de transição vítrea (T_g) e as entalpias de cristalização (ΔH_{ch} e ΔH_{cc}) e de fusão cristalina (ΔH_m). O grau de cristalinidade (X_c) de cada

amostra foi calculado como a razão entre a entalpia de fusão da amostra e a entalpia de fusão do PET completamente cristalino ($\Delta H_o = 136 \text{ J/g}$)[39].

4.3.6.3 - Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica dos materiais poliméricos empregados nesta Tese foi realizada em equipamento *TGA Perkin Elmer*. As análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio, visando avaliar a degradação dos materiais. Por meio dessa análise, foi possível obter informações a respeito da temperatura na qual a perda de massa é mais pronunciada, a degradação total dos materiais e o percentual de material resultante após a queima. As análises de TGA foram realizadas com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ na faixa de temperatura de 40 a 900°C .

4.3.6.4 - Espalhamento de raios-X a altos ângulos (WAXS)

As curvas de WAXS foram obtidas pela análise direta do composto em forma de filme, com exceção da mica que foi analisada na forma de pó. As análises foram feitas em um equipamento Rigaku modelo Miniflex, com radiação $\text{CuK}\alpha$, comprimento de onda ($1,5418\text{\AA}$), filtro de Ni, com tensão 20Kv e corrente de 20mA. A varredura foi feita de 2 a 35° em 2θ .

A obtenção das posições angulares, das intensidades e das larguras à meia-altura foi feita pela resolução das reflexões presentes nos padrões de difração por ajustes das funções com perfis de curvas *pseudo-Voigt* através do programa *Winplotr*. Por esta técnica foi analisada a distância interplanar, calculada através da equação de *Bragg*.

A medida da extensão de periodicidade, numa região ordenada de polímero, numa dada direção cristalográfica $[hkl]$, é denominada tamanho de cristalito na referida direção. A determinação do tamanho de cristalitos foi feita seguindo-se a Equação 4, que fornece a avaliação aproximada do tamanho das regiões ordenadas nos polímeros devido à presença de distorções da rede, cujo efeito é produzir um fator de alargamento de linha de difração.

$$L_{hkl} = \frac{\lambda K}{\cos\theta d(2\theta)} \quad \text{Equação 4}$$

onde: L_{hkl} é a medida do tamanho médio do cristalito na direção ao plano (hkl); $\lambda_{Cu} = 1,5418$, $d(2\theta)$ é a largura integral ou a meia-altura do pico hkl; k é uma constante igual a 0,9 quando se usa a largura a meia-altura.

O tamanho médio do cristalito na direção [hkl] foi calculado para cada compósito.

4.3.6.5 - Análise termo-dinâmico-mecânica (DMTA)

As análises de DMTA dos materiais poliméricos utilizados nesta Tese foram realizadas em analisador termo-dinâmico-mecânico DMTA MK II, (Polymer Laboratories) para análises a baixas temperaturas e DMA-Q-800 (TA instruments). O objetivo dessas análises foi avaliar o módulo de armazenamento (componente elástica E'), o módulo de perda (componente viscosa E'') e a tangente de perda ($\tan \delta$), que corresponde à razão entre a energia perdida e a energia armazenada (E''/E'). As análises foram realizadas nas freqüência de 1, 3, 10 e 30 Hz, taxa de aquecimento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$, faixa de temperatura de -120 a 150°C , força de deformação de 0,7 N e deformação no modo tração. Foram utilizados corpos de prova de aproximadamente de 20 mm de comprimento, 5 mm de largura e 0,5 mm de espessura.

4.3.6.6 - Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para realização das análises de FTIR foi utilizado um espectrofotômetro com transformada de Fourier FTIR - Perkin Elmer modelo 1720X. Os espectros foram obtidos em célula de KBr. As análises foram realizadas com 20 varreduras e resolução de 2 cm^{-1} , na faixa de número de onda de $4000-400\text{ cm}^{-1}$.

O registro gráfico constituído por bandas de absorção características foi comparado com a literatura para identificação das freqüências de absorção dos grupos estruturais do PET, da mica e dos compósitos.

4.3.6.7 - Espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN)

A técnica de RMN no estado sólido foi usada, a fim de estudar interação carga/matriz, correlacionando informações sobre a estrutura e propriedades dos materiais macromoleculares. Este estudo foi feito determinando-se tempo de relaxação T_1 .

A determinação do tempo de relaxação spin-rede, T_1 foram determinadas em espectrômetro de RMN de baixo campo, Maran Ultra 23, operando a 23MHz e equipado com *probe* de temperatura variável de 18mm, com intervalo de tempo de 10 segundos e com 30 pontos. A temperatura de análise foi aproximadamente 27°C. A medida foi realizada diretamente nas amostras na forma de grânulos.

4.3.6.8 - Reologia placas paralelas

As análises reológicas dos materiais foram determinadas em um reômetro TA Instruments AR 2000, utilizando geometria placas-paralelas a 270 °C e faixa de frequência de 10^{-1} rad/s a 10^3 rad/s. Foram calculados os módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') e a viscosidade complexa. Todas as análises foram conduzidas na região de viscoelasticidade linear e sob atmosfera de nitrogênio.

4.3.7 - Propriedades mecânicas

4.3.7.1 - Resistência à tração

A resistência à tração dos compósitos de PET e mica muscovita foi avaliada, segundo a norma ASTM D-638, em equipamento Instron, modelo 4204, nas seguintes condições: velocidade de ensaio: 10mm/min; célula de carga de 1kN; temperatura 22°C e umidade ambiente de aproximadamente 55%. Foram avaliados o módulo de elasticidade, a tensão e o alongamento no ponto de escoamento, a tensão e o alongamento na ruptura e a tenacidade.

A tenacidade foi calculada através da área no gráfico de Tensão *versus* Deformação do material. O resultado foi referente ao corpo de prova médio. Os corpos de prova do PET e dos compósitos foram condicionados por 24h antes dos ensaios serem realizados.

4.3.7.2 - Resistência ao impacto

A resistência ao impacto foi feita conforme a norma ASTM D256 no equipamento de Impacto instrumentado, modelo Resil Impactor. Os corpos de prova foram obtidos por injeção, entalhado e submetido ao teste de impacto do tipo Izod utilizando uma energia de 0,2 J e a temperatura ambiente (aproximadamente 22°C).

A resistência ao impacto foi a média aritmética de um total de 7 corpos para cada tipo de compósito. Os corpos de prova do PET e dos compósitos foram condicionados por 24h antes dos ensaios serem realizados.

4.3.7.3 - Dureza Shore D

Os ensaios de dureza foram realizados seguindo a norma ASTM D-2240.

4.3.8 - Transporte a gases

Estes ensaios foram realizados no *Instituto de Ciência y Tecnología de Polímeros no Consejo Superior de Investigaciones Científicas – Madrid – Espanha*, durante o período referente a bolsa sanduíche. O objetivo deste estudo foi analisar a influência da mica muscovita e do grau de cristalinidade no processo do transporte de gases .

O equipamento utilizado foi projetado levando-se em conta uma série de considerações prévias e importantes para obter medidas confiáveis. As mais importantes foram:

- a) dispor de bom fechamento da célula de permeabilidade, assim como em todo o equipamento para evitar problemas de saída de gases;
- b) possuir sistema de alto vácuo adequado;
- c) possuir sistema de detecção sensível;

Devido à flutuações da temperatura incidirem nas pressões medidas, o equipamento foi mantido a temperatura constante. Para que a temperatura não variasse o equipamento foi introduzido dentro de um banho termostático. O desenho esquemático do equipamento usado nas medidas dos coeficientes de transporte é representado na Figura 16.

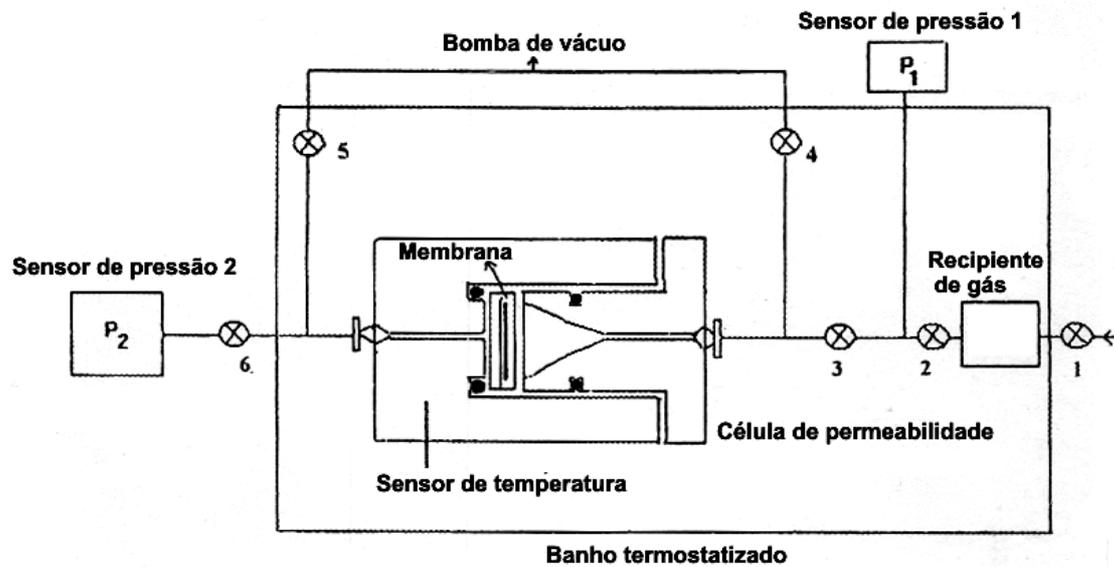


Figura 16: Desenho esquemático do equipamento de permeabilidade de gases [66].

O sistema é constituído de 2 zonas: uma de alta outra de baixa pressão. A seguir estas zonas de pressão serão descritas, bem como outros itens relacionados ao equipamento.

4.3.8.1 - Zona de alta pressão

Todo o sistema está acoplado ao sensor de pressão MKS, com intervalo de medida de 0 a 1,27bar.

A montagem desta parte do equipamento é feita conectando-se o recipiente contendo o gás ao sistema mediante uma conexão rápida, que possui uma chave para isolar o sistema do meio ambiente, quando é trocado o gás do recipiente. Posteriormente, uma mangueira flexível é conectada ao acumulador de gás, seguido de uma válvula de bloqueio um transdutor de pressão e por último uma válvula de agulha. A válvula de bloqueio foi colocada como medida de segurança para não criar uma sobrepressão na câmara de alta pressão da célula. A válvula de agulha permite isolar o gás que se introduz no acumulador do resto do sistema, onde alcança a temperatura do experimento. Depois desta válvula e mediante uma conexão em T, se estabelecem duas linhas, uma para fazer vácuo no sistema e outra conectada a célula de permeabilidade. Ainda nesta zona, há uma válvula adicional que serve para purgar o sistema[66].

4.3.8.2 - Zona de baixa pressão

Esta zona mede a quantidade de gás que permeia através da membrana mediante ao sensor nº 2, que consta de um transdutor de pressão tipo MKS. O intervalo de medida do sistema vai de $1,3 \times 10^{-5}$ a 13,3 mbar. Como medida de segurança, a válvula agulha é colocada em posição anterior ao sensor para poder isolá-lo em caso de anomalias. Na saída da célula e antes da válvula, está a linha de vácuo conectada à bomba correspondente, permitindo fazer o vácuo de todo o sistema com degaseificação prévia dos dois lados da membrana.

Na Figura 17 pode-se observar uma descrição gráfica dos componentes do equipamento que permite uma visão global do sistema de medidas [66] .

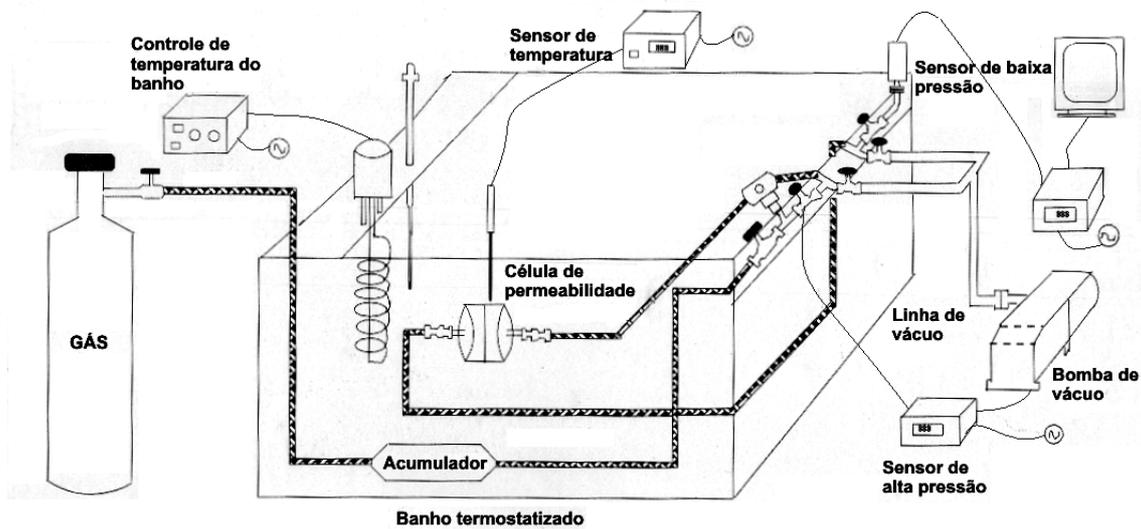


Figura 17: Descrição do equipamento para medidas de coeficientes de transporte através da membrana [66]

4.3.8.3 - Célula de Permeabilidade

A célula de permeabilidade é a parte principal do equipamento, pois, contém a membrana polimérica cuja permeabilidade se vai medir. Também feita em aço inoxidável, é constituída por duas peças que apresentam um encaixe perfeito, o qual é mantido por meio de parafusos externos, situados simétrica e radialmente à parte central da célula. Deve-se salientar que a espessura das peças que constituem a célula de permeabilidade é também adequada para suportar as condições de trabalho.

A Figura 18 mostra o desenho mais detalhado da célula de permeabilidade, onde a peça 1 representa a câmara de alta pressão, por onde é injetado o gás, e a peça 2 a câmara de baixa pressão, por onde sai o gás após atravessar a membrana.

A peça 1 é constituída por um tubo que se abre na forma de cone, com o objetivo de proporcionar uma maior área de permeação, por uma junta de viton que ajuda a manter a pressão interna da célula, e por um aro de teflon em sua extremidade, que faz o encaixe entre as duas peças. Já a peça 2, que realmente contém a membrana, é formada por uma junta de viton em sua parte inferior, a qual evita as perdas oriundas da câmara de alta pressão, e por uma pequena grade separadora sobre a qual é colocada a membrana em análise.

Todo o sistema foi mantido sob vácuo da ordem de 10^{-7} mba, fornecido por uma bomba turbo molecular Alcatel Modelo ATP-80 com capacidade de 80 l/s, a qual por sua vez apresentava-se suportada por uma bomba rotatória (Modelo TRIVAC D8B, com capacidade de 8,5 m³/h).

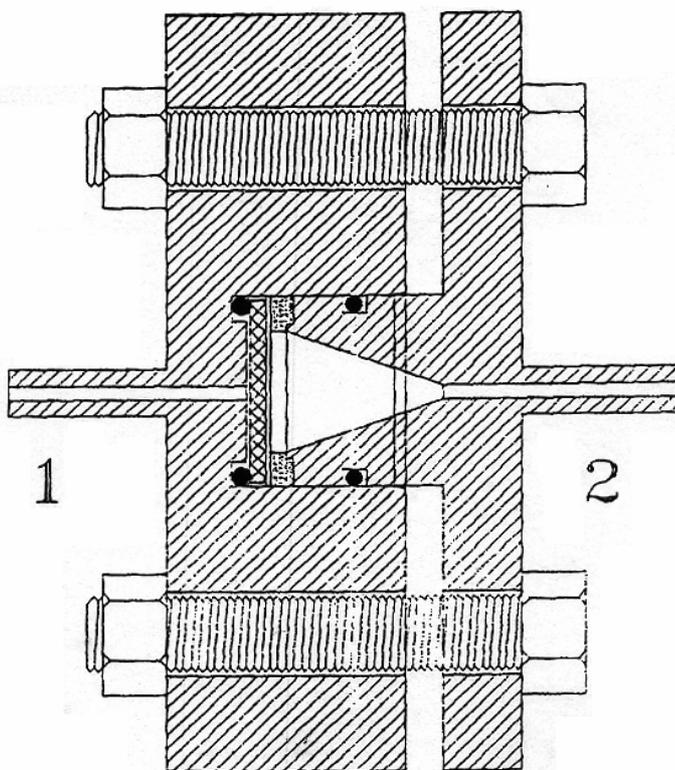


Figura 18: Célula de permeabilidade [66]

4.3.8.4 - Gases utilizados

Foram determinados os coeficientes de transporte para 4 gases: hidrogênio, hélio, oxigênio e dióxido de carbono. Os permeantes foram escolhidos em função da estabilidade química, diâmetro molecular e utilização do PET como embalagens.

A Tabela 2 apresenta algumas características de alguns dos gases utilizados nesta tese.

Tabela 2: Principais características dos gases utilizados no estudo dos coeficientes de permeabilidade em membranas de PET e dos compósitos contendo mica muscovita [68]

Gás	Temperatura crítica (°K)	Diâmetro cinético (Å)	Volume crítico (cm ³ /mol)	Diâmetro molecular (Å)
Hélio	-267,9	-	57,4	-
Oxigênio	150,7	3,46	73	2,92
Dióxido de carbono	304	3,30	94	3,23

No estudo de transporte de gases foi avaliada a influência do grau de cristalinidade e o efeito da quantidade de carga presente nas membranas do PET.

A pressão usada para os ensaios foi 1bar na câmara de alta e a temperatura escolhida foi de 30°C, por ser próxima à temperatura ambiente.

O cálculo dos coeficientes de transporte foi desenvolvido com dados obtidos no estado estacionário, onde a concentração de gás em cada ponto da membrana permanece constante com o tempo [67]. Sendo assim, o fluxo de gás pode ser determinado integrando-se a equação 5:

$$J = P \left(\frac{p_a - p_b}{L} \right) \cong \left(\frac{p_a}{L} \right) \quad \text{Equação 5}$$

onde p_a e p_b são as pressões nas câmaras de alta e baixa pressão, respectivamente, as quais apresentam-se separadas pela membrana de espessura L .

Os experimentos são realizados de forma que p_a seja mantida constante e que p_b seja bem menor que p_a . Assim, o fluxo também pode ser descrito através da equação:

$$J = \frac{dn}{A dt} = \left(\frac{V_b}{ART} \right) \times \left(\frac{dp_b}{dt} \right) \quad \text{Equação 6}$$

onde n é o número de moles do gás que passa através da membrana, V_b é o volume da câmara da baixa pressão e A é a área da membrana em análise.

Combinando as equações 5 e 6, pode-se calcular o coeficiente de permeabilidade (P) pela equação 7

$$P = \frac{273}{76} \left(\frac{V_b L}{ATP_a} \right) \frac{dp_b}{dt} \quad \text{Equação 7}$$

onde, V é o volume da câmara de baixa pressão, A é a área efetiva da membrana, p_a é a pressão de gás que se introduz na câmara de alta pressão, do/dt é a pendente da parte linear da curva pressão-tempo e T é a temperatura absoluta. P se expressa geralmente em Bar ($1 \text{ bar} = 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm} / \text{cm}^2 \text{ s cm Hg}$) e D em cm^2 / s .

Uma vez atingida as condições de estado estacionário ($t \rightarrow \infty$), a relação linear pode ser apresentada pela equação a seguir

$$Q(t) = \frac{Dc_a}{L} \left(t - \frac{L^2}{6D} \right) \quad \text{Equação 8}$$

Sendo o fluxo uma função linear do tempo, tem-se que na interseção da reta com o eixo da abscissa ($Q_{(t)} = 0$, $t = \theta$) a seguinte expressão se cumpre

$$\theta - \frac{L^2}{6D} = 0 \quad \text{Equação 9}$$

Logo,

$$D = \frac{L^2}{6\theta} \quad \text{Equação 10}$$

onde θ é o tempo de retardo ("time lag").

Tendo o sistema entrado em equilíbrio, calcula-se a solubilidade aparente das membranas segunda a equação:

$$S = P/D \quad \text{Equação 11}$$

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 - CARACTERÍSTICAS ÓTICAS

No caso específico deste trabalho pôde-se observar a olho nu que a mica foi dispersa na matriz polimérica do PET, deixando o compósito levemente acinzentado, com aspecto de perolado derivado da mica. Observou-se que à medida que a quantidade da mica era aumentada o material tornou-se mais opaco, pois o grande conteúdo da carga mineral na matriz impede a transmissão da luz através das camadas poliméricas. Quando a luz transmitida atinge a interface entre as camadas do mineral que possuem diferentes índices de refração, uma parte da luz é refletida. A luz total refletida é composta de partes que “viajaram” por diferentes índices de refração produzindo uma interferência ótica [69,70]. Este efeito perolado é também influenciado pelo tamanho de partícula da mica, de modo que quanto maior a partícula (ex.: > 50 μm), maior é o brilho. O oposto provoca um efeito acetinado [70].

5.2 - CARACTERIZAÇÃO DA MICA MUSCOVITA

5.2.1 - In natura e modificada com Li e Na

5.2.1.1 - Caracterização estrutural por difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X (Figura 19) destacam o plano cristalográfico (001) (plano basal) da mica muscovita (em torno de 9 graus em 2θ) e das micas onde buscou-se trocar o íon potássio por Li^+ ou Na^+ (micas modificadas).

O eixo cristalográfico de interesse neste estudo é o \bar{c} , pois, desejava-se diminuir a distância interplanar nesta direção. Como o potássio que esta sendo trocado pelo Li ou Na é um íon com raio e volume atômico maior, esperava-se que o 2θ , das micas modificadas aumentasse de forma significativa, confirmando a diminuição da distância entre os planos. No entanto, a distância interplanar do plano (001) das micas modificadas em relação a mica *in natura* teve pequeno decréscimo, fato não condizente com o esperado, pois como esses cátions são menores, esta distância deveria ter diminuído proporcionalmente aos seus tamanhos. Por outro lado, o tamanho médio dos cristais na direção (001) mostrou uma tendência a diminuição, indicando que alguma modificação cristalina ocorreu durante a reação de tentativa de troca catiônica. A Tabela 3 mostra a variação nos parâmetros cristalográficos da mica muscovita *in natura* e modificada.

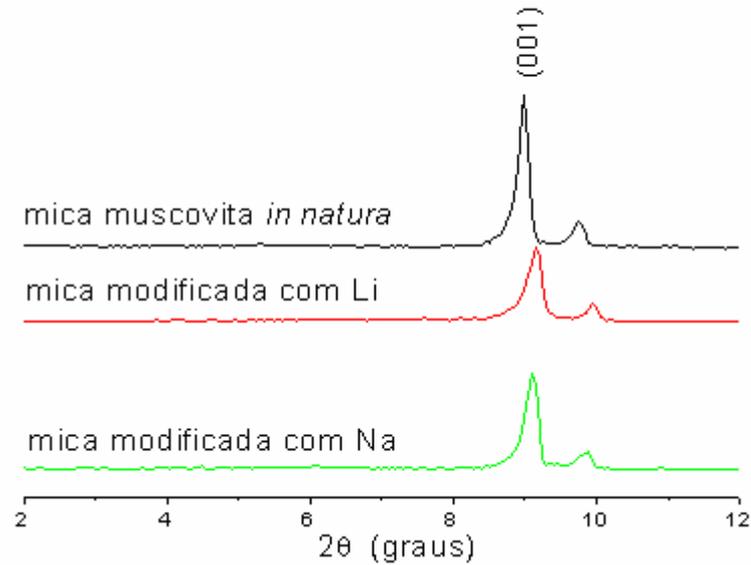


Figura 19: Curvas de WAXS das amostras de mica in natura e mica modificada com Li e Na

Tabela 3: Parâmetros cristalográficos da mica muscovita *in natura* e modificada

Mica Muscovita	2θ (graus)	Distância interplanar (Å)	Tamanho de cristal $L_{(001)}$ (Å)
<i>In natura</i>	8,97	9,8	469,4
Modificada com <i>Li</i>	9,13	9,7	432,7
Modificada com <i>Na</i>	9,09	9,5	440,3

5.2.1.2 - Caracterização química por fluorescência de raios-X

Para quantificar e qualificar a possível troca catiônica feita na mica, usou-se a técnica de fluorescência de raios-X. Os resultados são apresentados na tabela 4. O teor de Li estava provavelmente em quantidades menores que o limite de detecção do equipamento. Desta forma, foi tomado como base a porcentagem de potássio nas amostras para ser feita uma análise comparativa dos dados.

Pode-se observar que a porcentagem de K_2O é maior na mica in natura em relação às micas tratadas. A diferença do percentual foi considerada como o percentual que foi trocado pelos cátions em estudo (Li e Na) essa diferença de 16% de K_2O foi pequena, indicando que o nível de troca foi reduzido. Na mica que foi modificada com Na, observou-se um aumento do teor de Na_2O e uma diminuição do teor de K_2O , indicando que ocorreu a troca parcial entre os íons.

Tabela 4: Análise Química da mica *in natura*, mica+Li e mica +Na

Elemento	Massa(%)		
	In Natura	mica + Li	mica+ Na
SiO ₂	55,52	49,35	53,78
Al ₂ O ₃	34,64	32,23	33,64
K ₂ O	8,38	7,03	7,05
TiO ₂	0,47	0,37	0,48
Fe ₂ O ₃	0,43	0,46	0,40
Na ₂ O	0,42	0,42	0,85
ZrO ₂	0,04	0,09	0,05
P ₂ O ₅	0,03	0,03	0,02
Rb ₂ O	0,015	0,01	0,02
SO ₃	0,015	0,02	0,014
NiO	0,0082	0,05	-
SrO	0,0053	0,004	-

5.2.1.3 - Espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier

No campo da mineralogia, a espectroscopia por infravermelho, fornece informações complementares à difratometria de raios-X e possibilita, em certos casos, melhores identificações dos minerais de baixa cristalinidade [71].

Na Figura 20 constam os espectros no infravermelho das amostras de mica muscovita *in natura* e mica muscovita modificada. Nestes espectros, observam-se bandas características da muscovita. Na região próxima a 3.600 cm⁻¹, ocorrem bandas em 3.615, 3.653 e 3.663 cm⁻¹, que correspondem à vibração Al–O–H, que pertencem a muscovita [72]. Na região que vai de 420 à 1.170 cm⁻¹ são encontradas vibrações Si-O que, de acordo com a literatura, podem ser encontradas na muscovita, no quartzo e na caulinita [71].

Analisando os espectros comparativamente com o da mica muscovita *in natura* não é possível observar nenhuma banda relativa à presença do Li ou Na, somente bandas relativas à mica. A técnica não foi sensível o suficiente para detectar a modificação da mica sofrida em função dos tratamentos com nitratos de Na e Li.

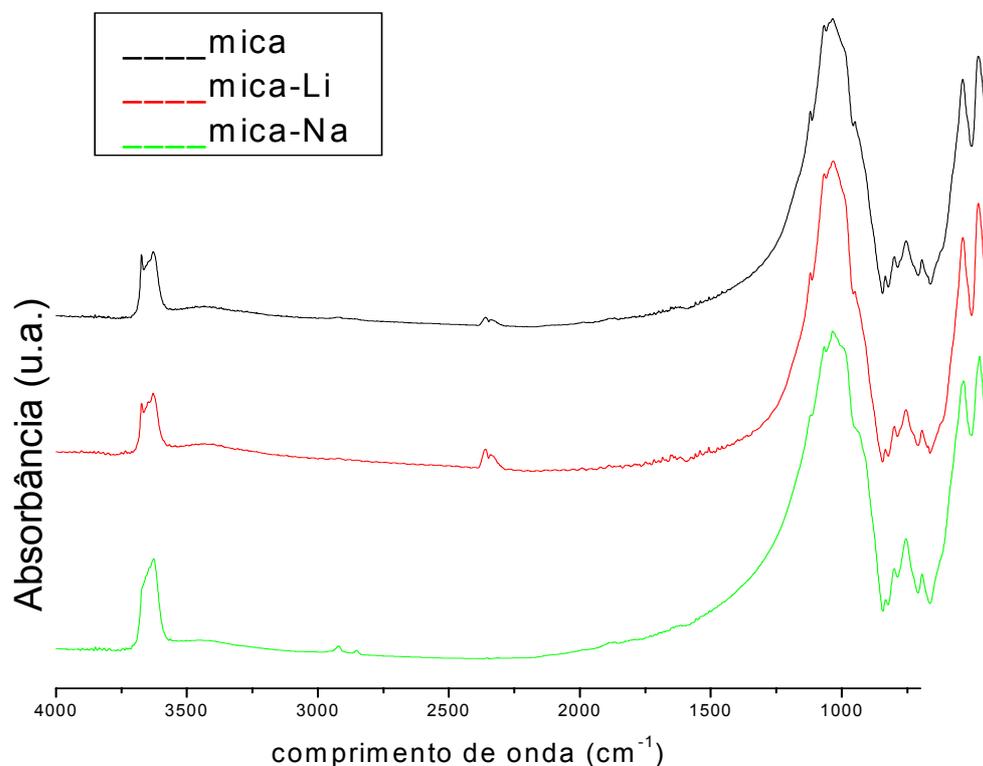


Figura 20: Espectro de infravermelho da mica in natura e da mica modificada

5.2.1.4 - Densidade e área superficial

Os resultados obtidos para densidade e área superficial (Tabela 5) comprovam a modificação da mica, corroborando os dados de raios-X. O maior valor de densidade para a mica-Li e da mica-Na é devido ao menor tamanho do lítio e do sódio comparado ao potássio, gerando um maior empacotamento das lâminas.

Tabela 5: Caracterização da Mica antes e após tratamento

Mica	Densidade (g/cm ³)	Área superficial (m ² /g)
<i>In natura</i>	2,78	4,08
Modificada com <i>Li</i>	3,31	4,40
Modificada com <i>Na</i>	3,15	4,42

Depois de fazer toda a caracterização da mica modificada com sódio e Lítio, concluiu-se que a modificação da mica com íons de Li^+ e Na^+ não resultou em diferenças significativas das propriedades, desta forma optou-se trabalhar com a modificação através do nitrato de sódio, por se tratar de reagente mais barato. Enquanto o nitrato de lítio custa em torno de R\$ 600,00/Kg o nitrato de sódio é aproximadamente R\$ 20,00/kg.

5.3 - TRATAMENTO COM SAIS DE AMÔNIO (MICA ORGANOFÍLICA)

5.3.1 - Caracterização estrutural por espalhamento de raios-X

Para verificar a possível intercalação da mica pela adição dos sais de amônio quaternário foi feita análise de espalhamento de raios-X. A distância interplanar do plano 001 foi medida através da equação de *Bragg*. A análise foi feita de 2 a 30 graus em 2θ , afim de analisar a estrutura das amostras como um todo.

A Figura 21 mostra o difratograma da mica *in natura* e da mica-Na tratada com os diferentes sais de amônio. Pode ser observado que a distância interplanar foi pouco alterada em relação à mica *in natura* e mica-Na. Este fato pode ser melhor mostrado nas Figuras 22 a 24. Pelos dados apresentados na Tabela 6 pode-se observar que apenas o tamanho de cristal na direção 001 sofre alteração, mas muito pequena, já que desvio é equivalente a 10% do valor encontrado.

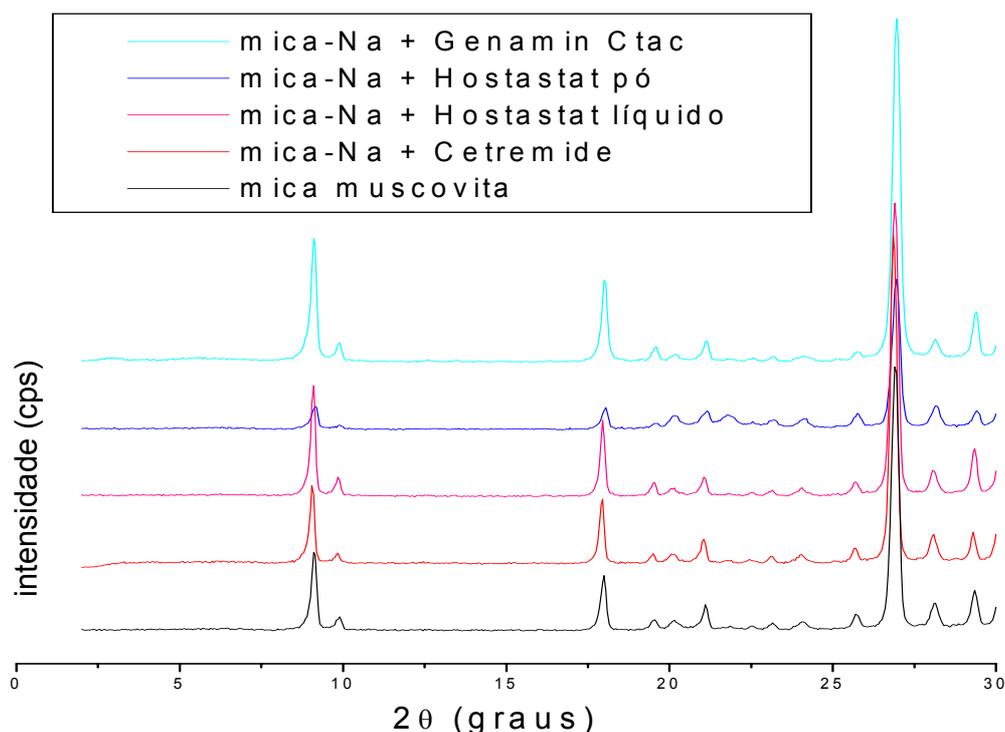


Figura 21: Curvas de raios-X da mica *in natura*, mica-Na organofílica

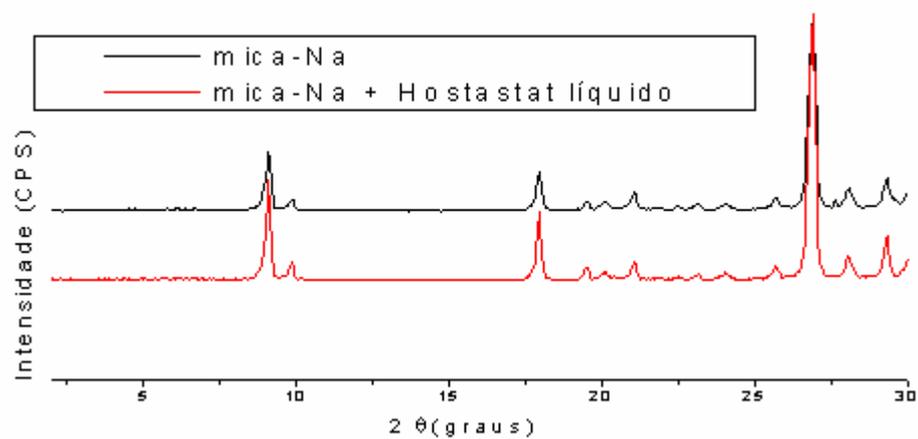


Figura 22: Curvas de raios-X da mica-Na e mica-Na + Hostastat® FA 24 TP

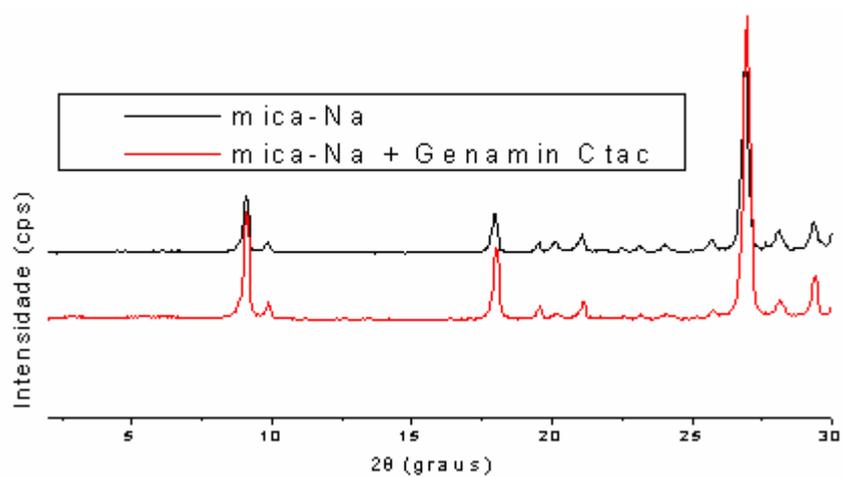


Figura 23: Curvas de raios-X da mica-Na e mica-Na + Genamin CTAC

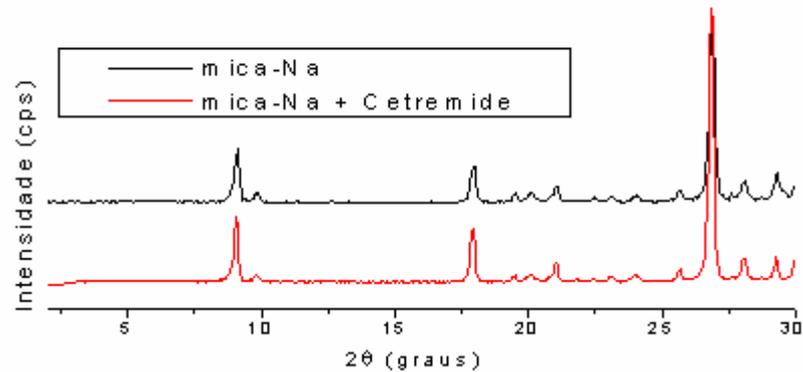


Figura 24: Curvas de raios-X da mica-Na e mica-Na + Cetremide

Tabela 6: Parâmetros cristalográficos da mica muscovita *in natura* e da mica organofílica

Amostra	2θ (graus)	Distância interplanar (Å)	Tamanho de cristal $L_{(001)}$ (Å)
Modificada com Na	9,09	9,5	440,3
Mica-Na + <i>Cetremide</i>	9,05	9,8	498,6
Mica-Na + Hostastat líquido	9,08	9,5	469,3

5.3.2 - Mica tratada com agente antiestático – Hostastat® FE 2

O agente antiestático Hostastat® FE 2 constituído pelo monostearato de Glicerol quando adicionado a mica apresentou uma grande dificuldade de ser retirado do filossilicato através da lavagem. Por ter tido essa percepção inicial, alguns testes de estabilidade térmica foram feitos (Figura 25). Por TGA pôde-se observar que a partir de 139ª a degradação do hostastat começou a ocorrer. Outro fato que ocorreu, foi a degradação total do hostastat que estava incorporado à mica tratada em 343°C. Tendo estas informações, a mica tratada foi adicionada ao PET e submetida ao processamento por extrusão, em extrusora dupla rosca, nas condições citadas no item 4.3.4.1 processabilidade. Houve uma completa degradação do PET, pois o monoestearato de glicerol provocou a hidrólise do PET, resultando em extrusado de baixíssima viscosidade. Por este motivo esse agente antiestático não foi usado em experimentos posteriores desta Tese.

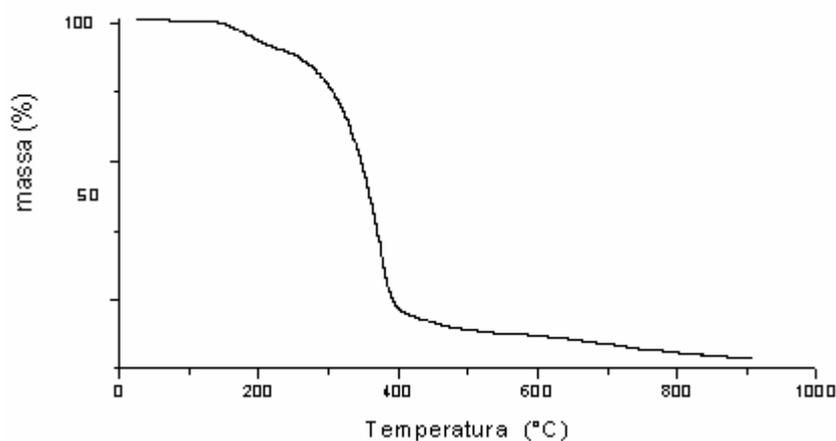


Figura 25: Espectro de TGA da mica-Na tratada com monostearato de Glicerol

5.3.3 - Espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros de infravermelho da mica e da mica tratada com sais de amônio são muito parecidos, não podendo ser identificada a presença de sais de amônio quaternário nas amostras. Todas as bandas observadas nos espectros da mica tratada são características da mica muscovita *in natura*, podendo-se concluir que não houve modificações estruturais que pudessem ser identificadas pela técnica.

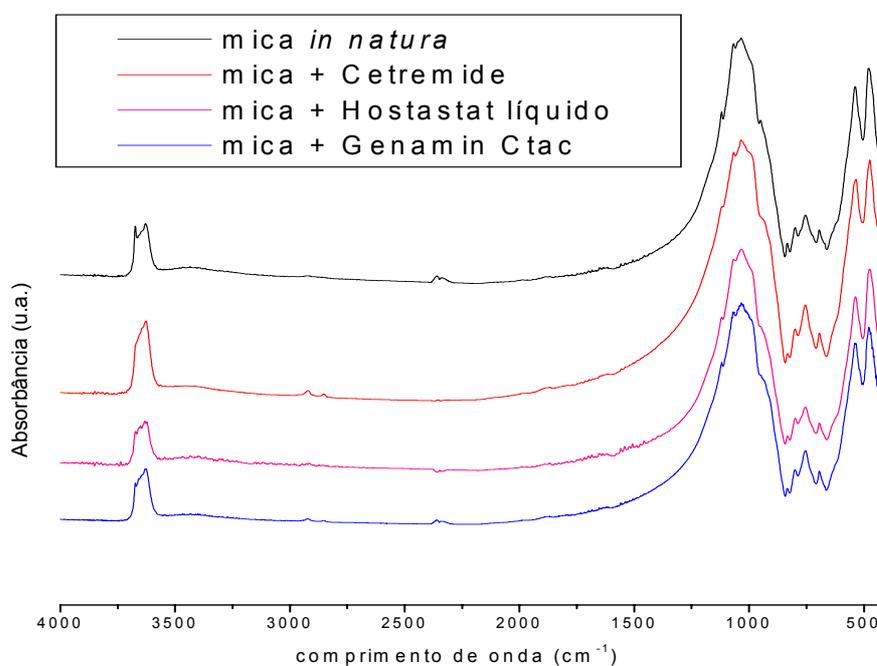


Figura 26: Espectro de infravermelho da mica *in natura* e da mica tratada com diferentes sais de amônio

5.3.4 - Caracterização morfológica

Para fazer a caracterização morfológica das argilas, usou-se a microscopia eletrônica de varredura. Como a mica se apresenta como um pó muito fino e homogêneo, optou-se por fazer uma imagem com um baixo aumento para analisar ao tamanho de partículas e a aparência das mesmas na presença dos agentes de tratamento da mica. Pela Figura 27, observa-se que com este baixo aumento, não foi possível observar modificações. Desta forma, foram feitas imagens com aumentos de 1000 e 3000x, para que modificações fossem vistas como mostra a Figura 28.

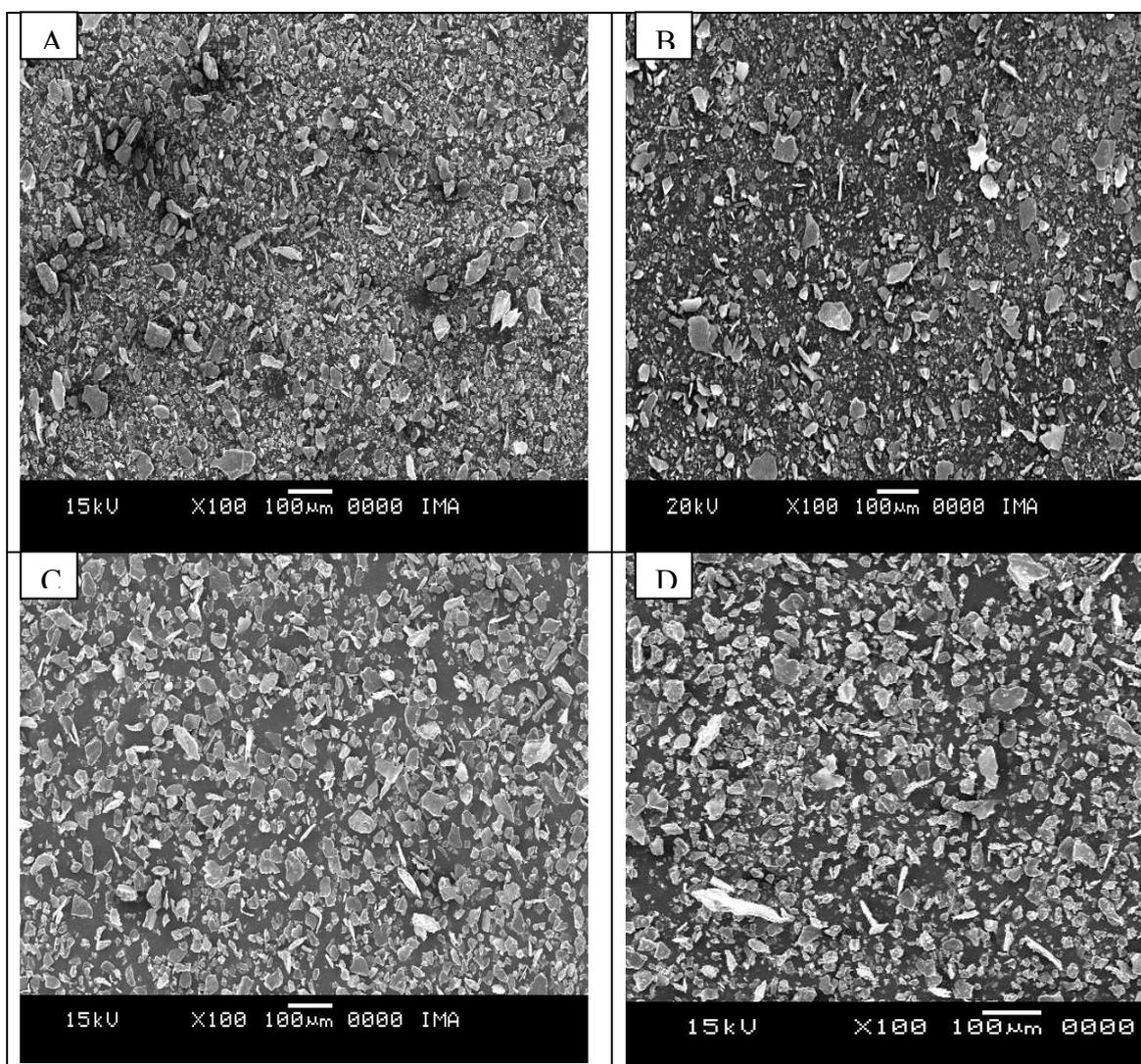


Figura 27: fotomicrografias com um aumento de 100x da: A) mica muscovita B) mica-Na+Genamin C) mica-Na+Cetremide D) mica-Na+Hostastat líquido

Nas fotomicrografias apresentadas na Figura 28, pode-se observar que a adição dos sais de amônio na mica torna os cristais mais lamelares. Neste caso, os

minerais têm a forma de folhas ou lâminas (lamelas) muito finas e aparentemente de fácil desagregação. Na Figura 28 A são vistos cristais de mica *in natura*, em partículas compactas. Já nas figuras B e C, onde foi adicionado os sais de amônio Genamin e Cetremide, observa-se uma estrutura lamelar, com cristais formados por lâminas em forma de folhas empilhadas, levando a conclusão de que poderia ser mais fácil uma fragmentação dos cristais lamelares na matriz polimérica.

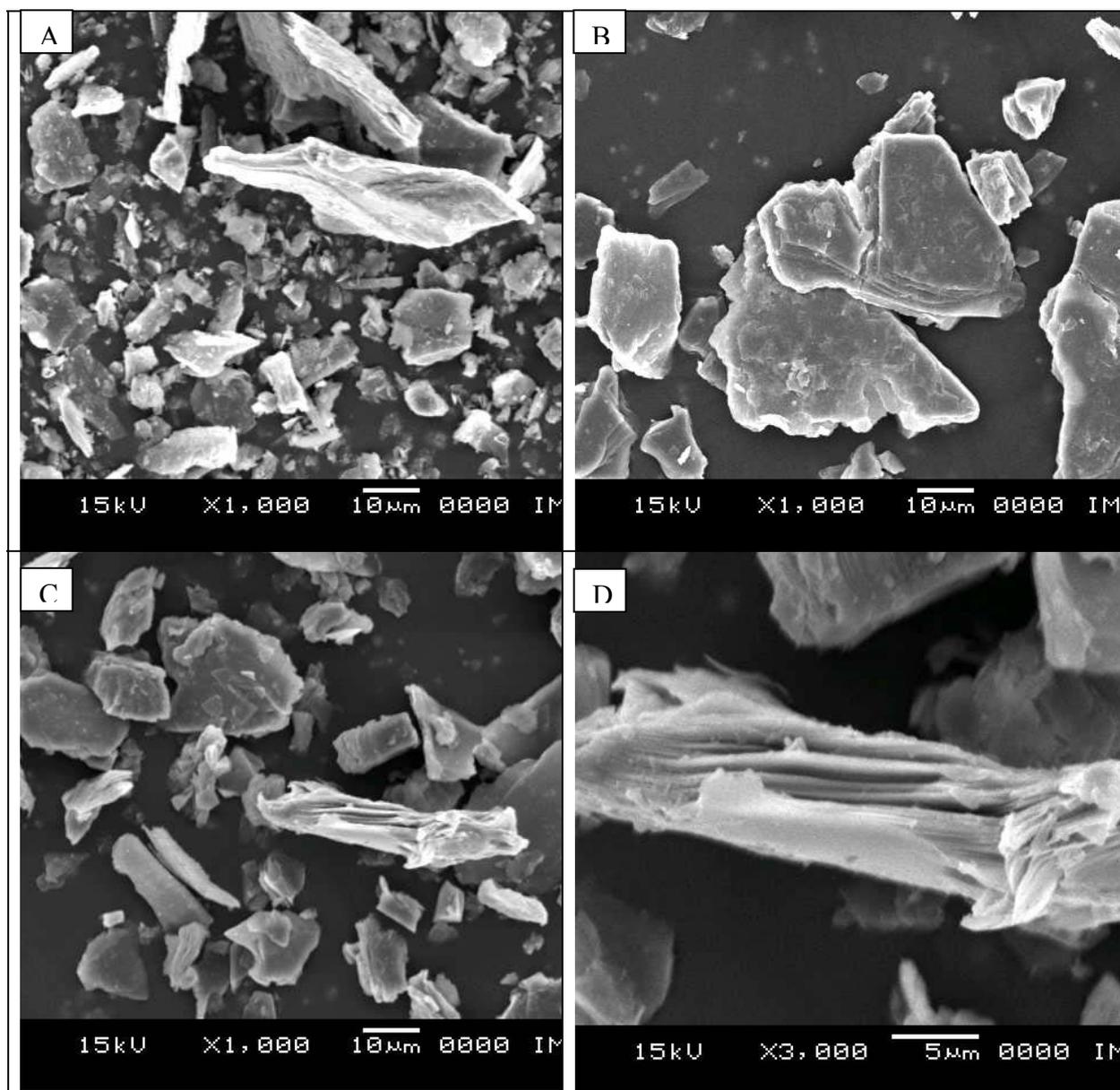


Figura 28: fotomicrografias com um aumento de 1000x da: A) mica muscovita B) mica-Na+Genamin C) mica-Na+Cetremide D) mica-Na+Cetremide com aumento de 3000x

5.3.5 - Estabilidade térmica

As características térmicas dos cristais lamelares foram analisadas por termogravimetria (TGA), visando verificar as possíveis modificações ocorridas no cristal durante o processamento com o PET.

As Figuras 29 a 31 apresentam as curvas de TGA da mica muscovita e das micas organofílicas.

O perfil da curva da mica muscovita e da mica tratada com hostastat FA 24 TP (líquido) foram muito parecidos, não indicando nenhuma degradação aparente do sal de amônio adicionado.

Já a mica tratada com o Cetremide mostrou três estágios de degradação. O primeiro ocorre em torno de 209°C e continua o processo de degradação (perda de massa) até 530°C. Nesta faixa de temperatura (209 a 530°C) o sal de amônio tem seus três estágios de degradação que se apresentam em uma faixa de temperatura bastante ampla o que facilita o seu uso em polímeros fundidos em temperaturas elevadas [73] .

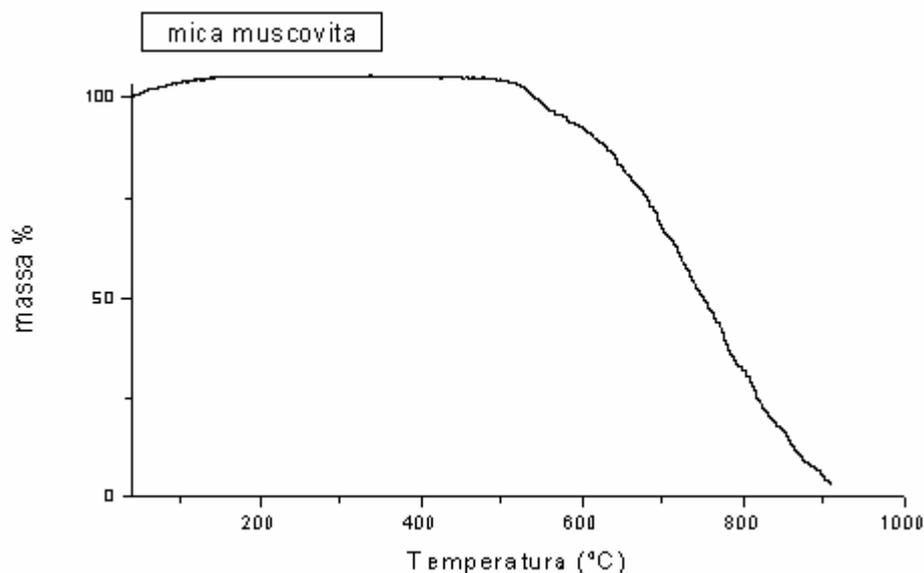


Figura 29: Curva de TGA da mica muscovita

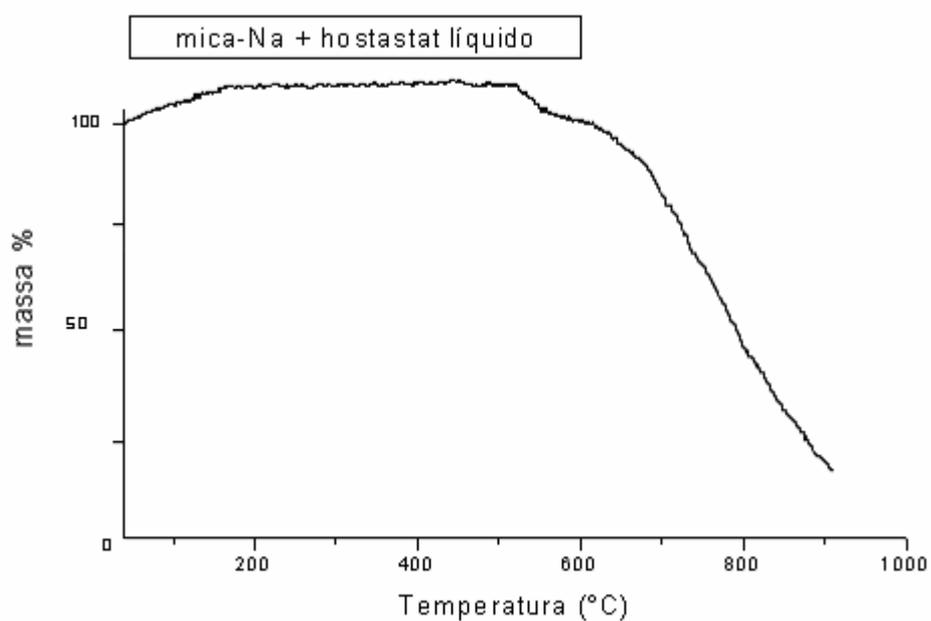


Figura 30: Curva de TGA da mica-Na + Hostastat FA 24 TP

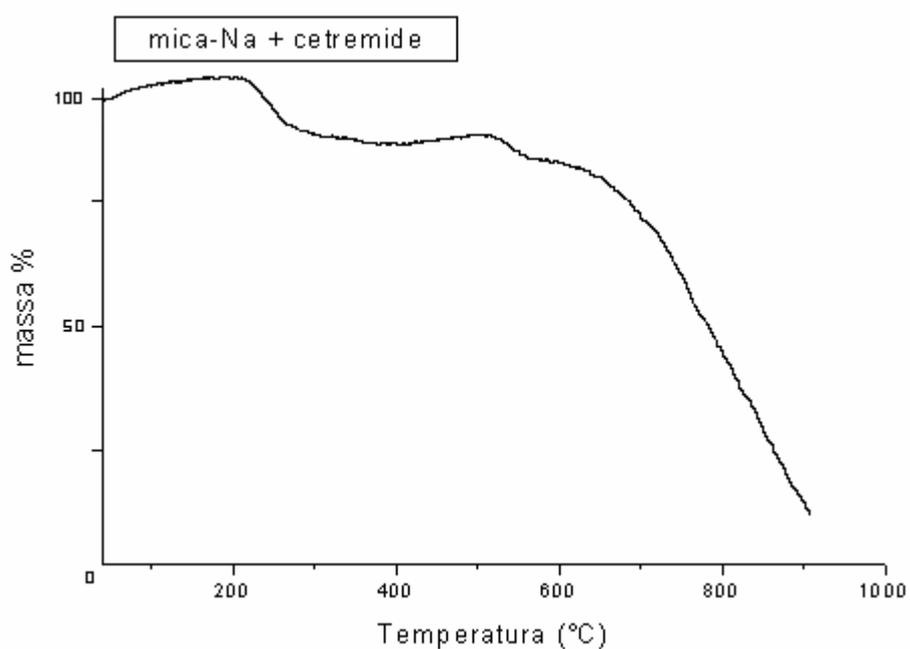


Figura 31: Curva de TGA da mica-Na + Cetremide

5.3.6 - Área superficial e densidade

A adição do sal de amônio Cetremide com sua extensa cadeia hidrocarbônica causou uma expansão nas lamelas da mica, aumentando a densidade e a área

superficial da mica organofílica. Já o Genamin e o Hostastat não produziram o mesmo resultado, como pode ser visto na Tabela 8. Desta forma é provável que o Cetremide tenha se adsorvido mais efetivamente que os outros agentes de intercalação, promovendo uma fragmentação das partículas constituída de vários cristais, o que deve ter resultado em menores partículas. Isto promoveria um aumento da densidade e da área superficial. Tal fato pode ser corroborado pelas micrografias.

Tabela 7: Resultado de densidade e área superficial da mica-NA + Cetremide, mica-NA + Genamin Cetac e mica-NA + Hostastat líquido

Mica –Na +	Densidade (g/cm ³)	Área superficial (m ² /g)
<i>Cetremide</i>	3,69	6,18
Genamin Ctac	2,58	2,73
Hostastat FA 24 TP	2,26	1,85

5.4 - PROCESSABILIDADE

5.4.1 - Extrusora dupla rosca

A processabilidade foi estimada a partir do torque estabilizado (TQ) durante o primeiro minuto de extrusão. Pode-se observar que os torques (totalizado e estabilizado) e a energia mecânica diminuem consideravelmente quando se adiciona mica ao PET (Tabela 8). Esses valores mostram que a mica influencia no comportamento reológico do polímero, atuando como agente de processamento. Desta forma, o sistema vai necessitar menos energia para ser processado.

No entanto, há um pequeno crescimento do torque com o aumento da porcentagem de mica nos compósitos, esse fato é causado pelo aumento da incorporação de uma carga de natureza laminar, mineral e cristalina na matriz polimérica. O aumento do torque pode ser um indicativo de pouca degradação do polímero.

Tabela 8: Parâmetros de processamento de compósitos PET/mica muscovita

PET/mica (%)	Torque totalizado (Nm)	Energia mecânica (J)	Torque estabilizado (Nm)
100/0	84,7	47702	77,7
98/2	48,5	27412	43,6
95/5	53,7	30351	44,3
85/15	58,6	33120	44,4

5.4.2 - Extrusora mono rosca

O material processado na extrusora mono rosca passou por dois processos de extrusão. O material foi processado, peletizado, seco e reprocessado nas mesmas condições. Esse procedimento foi feito para que a carga tivesse uma maior dispersão na matriz polimérica e também para que o material fosse submetido a um alto grau de cisalhamento, aumentando sua fluidez, com o intuito de obter possível intercalação de cadeias poliméricas na mica. O aumento da taxa de cisalhamento poderia aumentar a possibilidade de contato entre os sítios reativos, favorecendo a interação entre a carga e o polímero [74]. Nesta etapa, não foi possível fazer o estudo da processabilidade, pois o equipamento não estava acoplado a um computador para que fosse feita a coleta de dados.

5.5 - COMPÓSITOS PET/ MICA MUSCOVITA IN NATURA

5.5.1 - Caracterização espectroscópica

5.5.1.1 - Espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier

Pela técnica de FTIR foi feita uma análise qualitativa das bandas presentes na amostra de PET e dos compósitos. Na Figura 32 e na Tabela 9 estão representadas as principais bandas de absorção típicas do PET, associadas aos grupos químicos característicos do polímero, que foram obtidas a partir da literatura [75]. Os espectros de infravermelho das amostras estudadas encontram-se na Figura 33. Pode ser observado que as amostras apresentaram espectros semelhantes e bandas de absorção características de poli(tereftalato de etileno). Todas as

absorções características do PET foram observadas nos compósitos, não sendo notada nenhuma banda característica da mica nos compósitos.

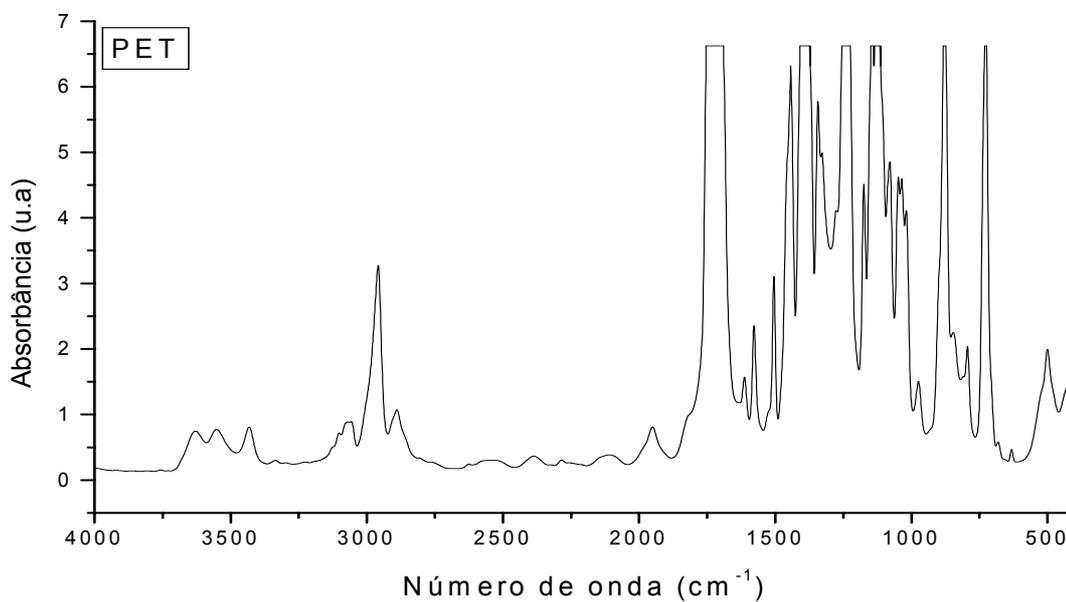


Figura 32: Espectro de infravermelho do PET

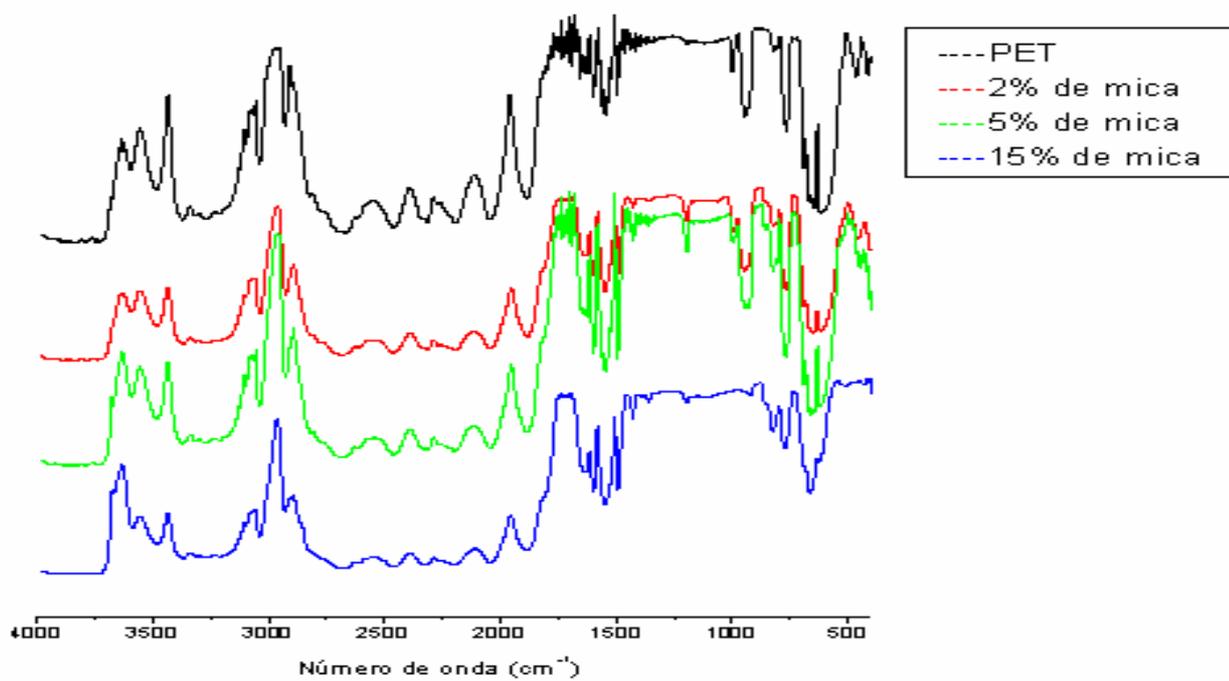


Figura 33: Espectro de infravermelho do PET e dos compósitos

Tabela 9: Associação de bandas de absorção relevantes do espectro IR do PET [75]

Número de onda (cm ⁻¹)	Associação	Tipo de vibração	Observações
3554	O-H associados de álcoois	γ	Se encontram formando pontes de hidrogênio, tende a ser larga e, em polímeros, constantemente se manifesta em múltiplas bandas.
3370-3230	Grupos-COOH terminais	Γ: simétrica	É um sinal largo, múltiplo muito fraco.
3435	Grupo carbonila do éster (>C=O)	γ	<i>Overtone</i> , ligado a resposta deste grupo em a 1720 cm ⁻¹ .
3300-3035	Ligação C-H de anéis aromáticos	γ	Geralmente, múltiplas bandas de baixa intensidade.
2962, 2890	Grupos -CH ₂ -	γ	Sinais múltiplos e pode incluir a vibração de outros grupos alquílicos.
2180-1880	Ligação C-H do anel aromático	γ	<i>Overtone</i> , ligados a resposta dessas ligações na região de 880-730cm ⁻¹ .
1720	Grupo carbonila do éster (>C=O) alifático-aromático	γ	Apresenta um sinal duplo em 1738 cm ⁻¹ .
1619, 1580, 1505	Ligação C-C do anel aromático	δ	Em geral, o sinal a 1505 tende ser o mais intenso.
1459	Grupo -CH ₂ -	δ: imétrica	
1301-1252	Ligação C-O do éster (-COO-)	γ: simétrica	Entre 1410-1200 se tem o δ _{O-H} que poderia estar sobreposto, ainda que tende a ser moderada e sem importancia prática.
1141-1098	Ligação C-O do éster (-COO-)	γ: simétrica	Pode estar sobreposta com ν _{C-O} de um álcool alifático primário (Ex: grupo terminal do PET) ou secundário. Do mesmo modo se tem o ν _{C-O-C} assimétrico de éter alifático (ex: DEG). Ambos casos podem ser sinais intensos e em forma dupla.
738, 728	Ligação C-H de anéis aromáticos com carbonilas em posições para	δ: mista	Os substituintes C=O dos anel fazem com que o sinal apareça a menores números de onda que a região tipicamente associada a substituintes em posição para: 860-780 cm ⁻¹ .

5.5.2 - Caracterização estrutural e morfológica

5.5.2.1 - Espalhamento de raios-X a altos ângulos (WAXS)

Neste estudo, os difratogramas foram analisados quanto à distância interplanar e tamanho de cristal da mica muscovita na direção do plano basal (001).

Não foi possível fazer um estudo cristalográfico completo da mica e nem do PET nos compósitos devido a ausência de organização estrutural.

A Figura 34 mostra os difratogramas do PET puro, dos compósitos contendo mica e da mica pura. O PET se apresenta amorfo devido ao tratamento térmico que foi dado na preparação dos corpos de prova. Para medir as propriedades cristalográficas da célula unitária triclínica do PET, as amostras precisariam ter sofrido um tratamento térmico para aumento da cristalinidade.

A Figura 34 mostra que não houve nenhuma variação na distância interplanar do plano (001) da mica nos compósitos. O PET permanece amorfo nos compósitos, pois não há indício de cristalização do polímero, não aparecendo nenhum dos principais planos cristalográficos do PET (010 em 16° , 011 em $15,5^\circ$ e 100 em 25°).

O cisalhamento provocou pouca abertura nas lamelas da mica. O aumento da incorporação da mica foi observado pela crescente intensidade dos seus planos cristalográficos com o aumento da porcentagem de carga. O tamanho de cristal na direção do plano basal da mica $L_{(001)}$ variou, como mostra a Tabela 10.

A diminuição do tamanho do cristal em uma determinada direção cristalográfica indica o aumento da instabilidade dos cristais, tornando-os mais susceptíveis a desorganização estrutural. O aumento da quantidade de carga diminuiu gradativamente o tamanho dos cristais da mica nos compósitos, fato este que se dá provavelmente devido ao aumento do atrito no processamento, induzindo a quebra do mineral, já que estes serão em maior quantidade. Já com 15% de mica aglomerados começam a se formar.

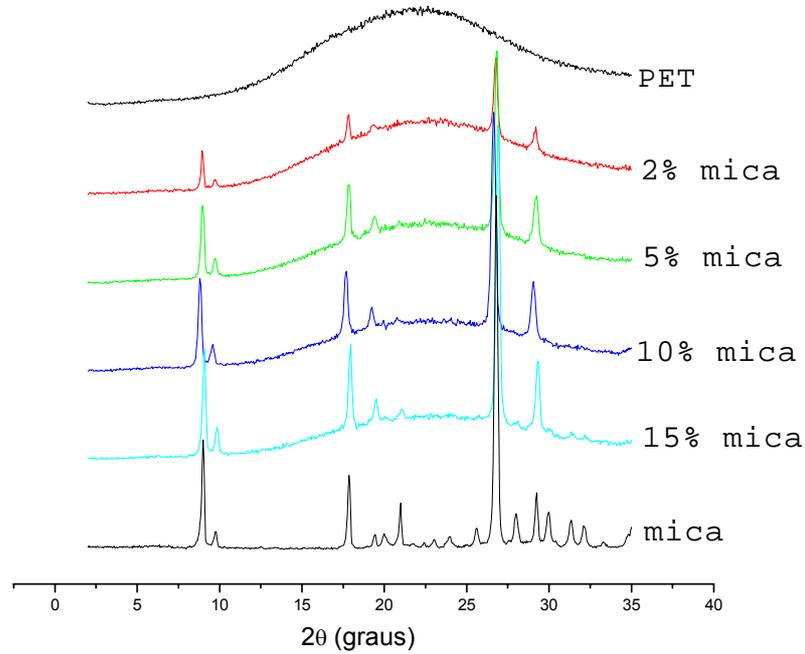


Figura 34: Curvas de WAXD do PET, da mica muscovita, e dos compósitos com 2, 5, 10 e 15% de mica

Tabela 10: Dados cristalográficos da mica muscovita e dos compósitos com 2, 5, 10 e 15% de mica

Amostra	2θ (graus)	Distância interplanar (Å)	Tamanho de cristal (Å)
<i>In natura</i>	8,97	9,80	469
2% de mica	8,95	9,90	459
5% de mica	8,96	9,80	399
10% de mica	8,98	10,04	347
15% de mica	9,06	9,70	420

5.5.2.2 - Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (SEM), permite analisar a morfologia da carga e sua distribuição na matriz polimérica.

Na Figura 35 e 36 são apresentadas as micrografias das superfícies de fratura das composições de PET sem e com carga, após o ensaio de tração. Mesmo

com um pequeno aumento de 100 vezes, já se pode ver a tendência do material a passar de dúctil a frágil quando se aumenta a porcentagem de carga. Com 15% de mica, a carga aglomera e torna o material quebradiço. Com quantidades pequenas de carga (por exemplo, 2%), não é possível enxergar a fase inorgânica, pois a quantidade é muito reduzida e esta se dispersa no polímero mais facilmente.

Quando o material é tracionado, as cadeias são estiradas e fibrilam posicionando a carga entre as fibrilações escondendo-a. Já nos compósitos com maiores quantidades de carga, ocorre aglomeração das partículas na matriz polimérica. Observou-se que até uma quantidade de 10% de mica há uma boa dispersão da carga na matriz do polímero. A partir desta quantidade, a carga aglomera na matriz polimérica como pode ser visto na Figura 36.

Para que fosse feito um melhor estudo da distribuição da carga na matriz do polímero uma fratura criogênica.

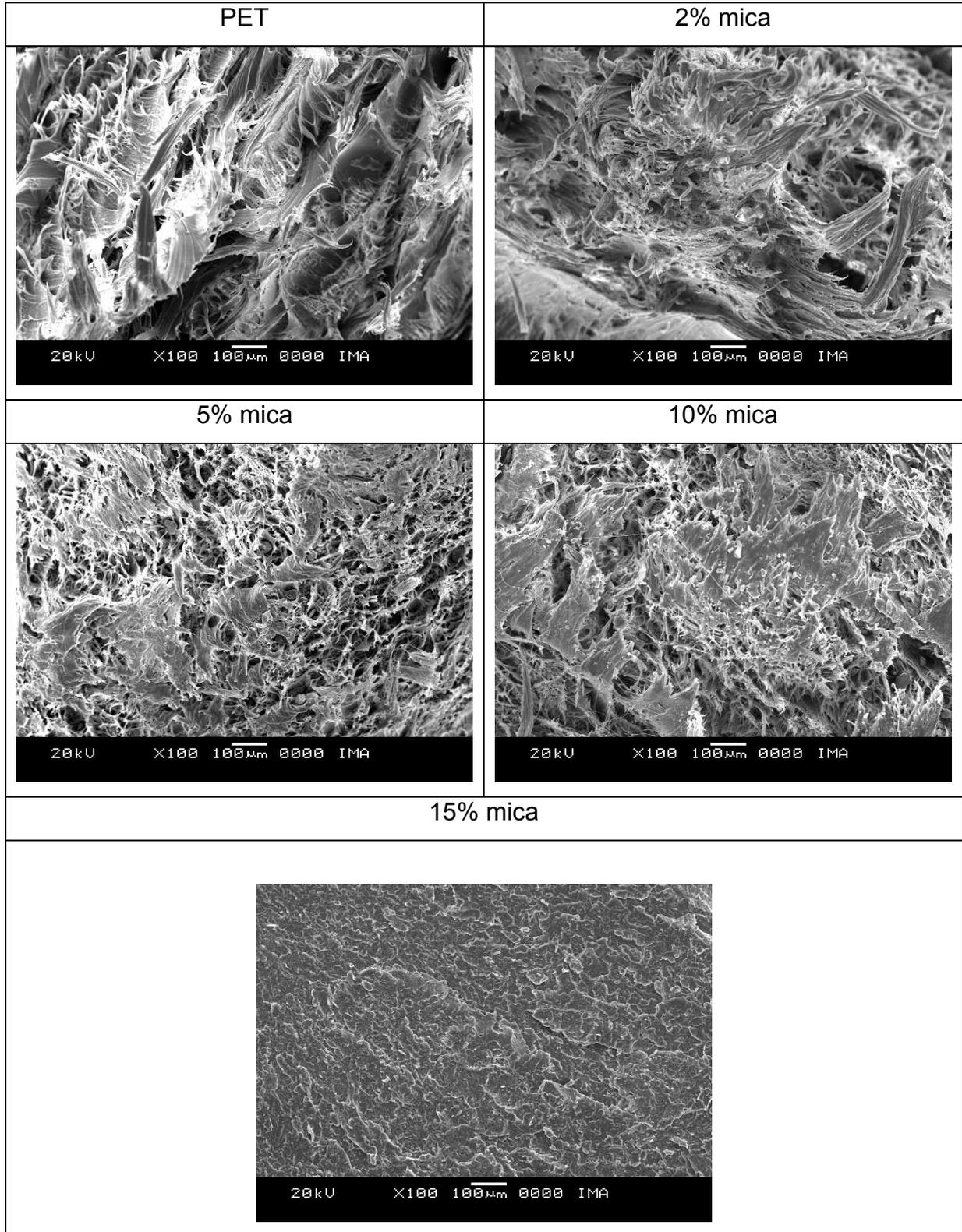


Figura 35: Fotomicrografias do PET e dos compostos na região de fratura do ensaio de tração

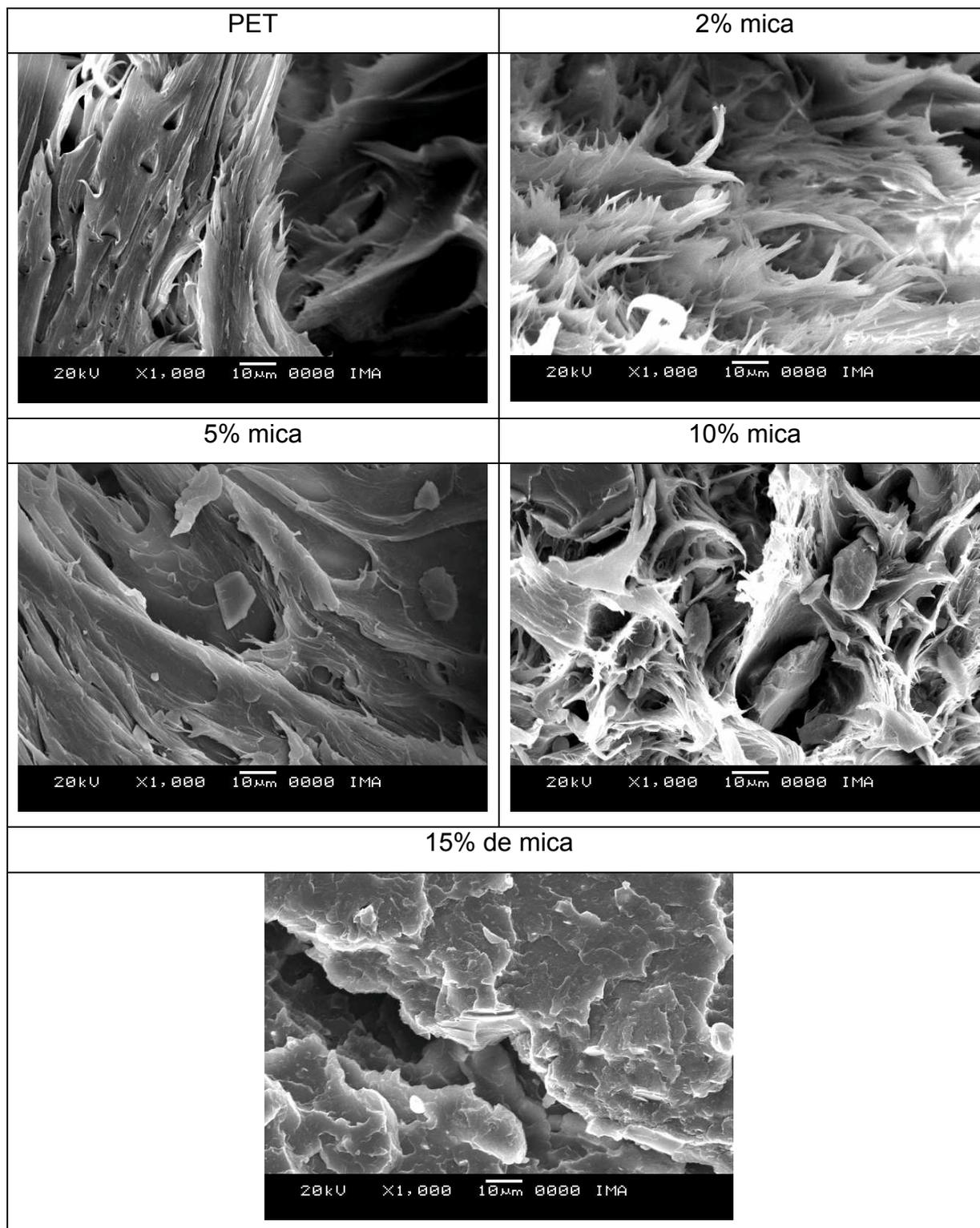


Figura 36: Fotomicrografias do PET e dos compósitos na região de ruptura no ensaio de tração

Nas fotomicrografias a seguir as amostras sofreram fratura criogênica. Observa-se na superfície de fratura do compósito com 2% de mica que há uma pequena quantidade de carga dispersa na matriz polimérica. No entanto, pode ser

visto na matriz polimérica dos compósitos espaços em forma de círculos ocios, que podem indicar incompatibilidade da carga com o polímero.

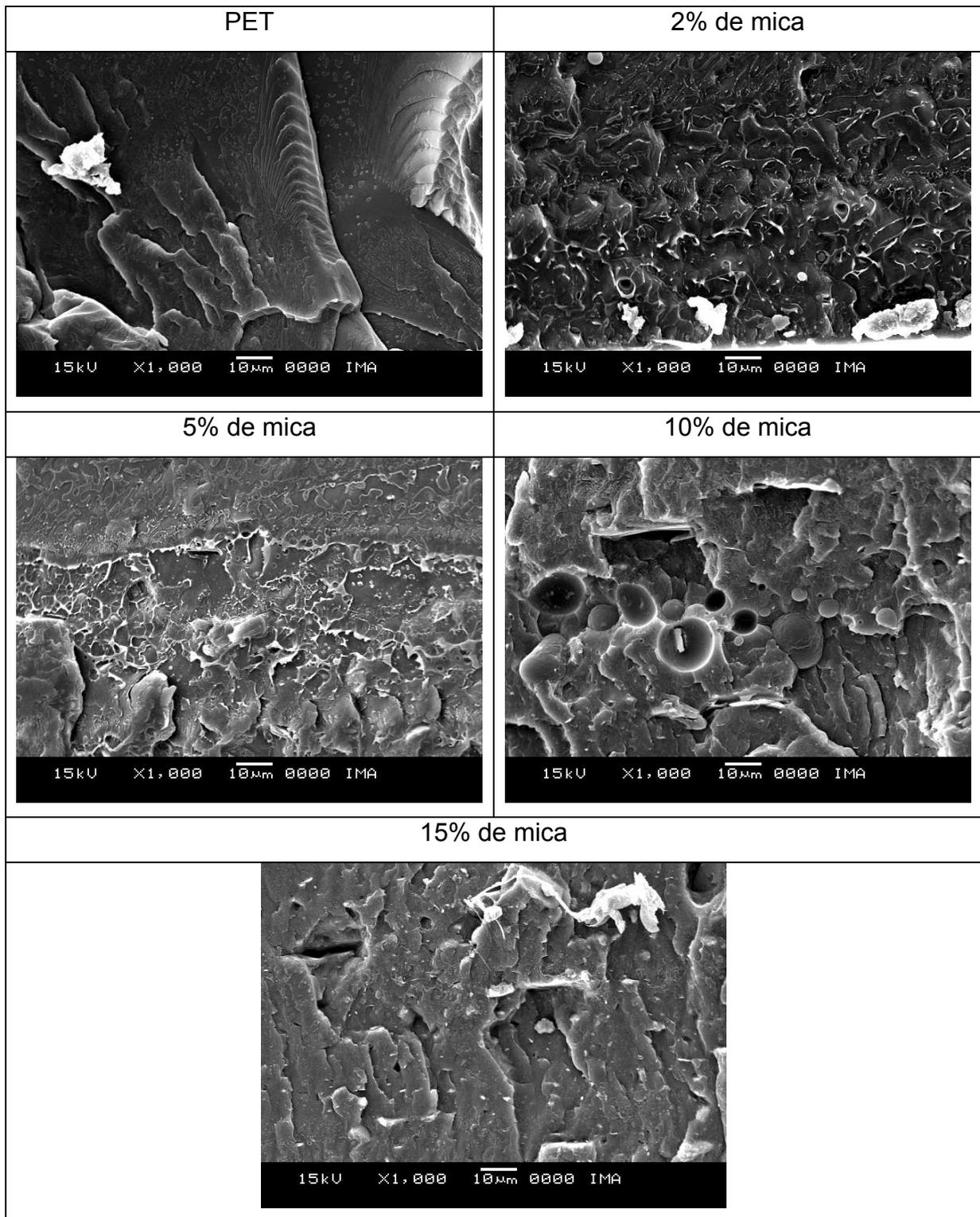


Figura 37: Fotomicrografias das superfícies de fratura criogênica do PET e dos compósitos do PET e dos compósitos com corte crioscópico

5.5.3 - Peso molecular

A distribuição dos pesos moleculares e os pesos moleculares médios da amostra de PET e da matriz polimérica de PET nos compósitos com mica muscovita foram determinadas através da técnica de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), sendo determinados os valores do peso molecular ponderal médio (M_w) e peso molecular numérico médio (M_n) e a polidispersão.

O objetivo deste estudo foi o de verificar as alterações no peso molecular do polímero na matriz do compósito, ocasionadas pelo processamento em extrusora dupla rosca e pela adição de carga. A Tabela 11 mostra os valores de M_w , M_n e polidispersão (M_w/ M_n) das amostras do PET e dos compósitos processados em extrusora dupla rosca. A técnica de análise por SEC possui um erro experimental de aproximadamente 5%.

Tabela 11: Peso molecular e polidispersão do PET puro e da matriz polimérica dos compósitos com 2, 5, 10 e 15 % de carga

Amostra	M_n	M_w	Polidispersão
PET amorfo	17000	30700	1,81
PET Cristalino	26200	36400	1,39
PET processado	19000	31700	1,67
PET / 2% mica	15100	26000	1,98
PET / 5% mica	15400	26900	1,74
PET / 10% mica	15100	25200	1,67
PET / 15% mica	13600	24500	1,80

M_w - peso molecular ponderal médio

M_n - peso molecular numérico médio

Polidispersão = M_w / M_n

O PET amorfo é uma amostra de PET coletada do processo de fabricação do polímero, antes do último estágio de polimerização, isto é, da polimerização no estado sólido. O PET cristalino consiste de amostra obtida após polimerização no estado sólido (SSP). O PET que foi processado é o cristalino. O processamento do

PET cristalino resultou em um produto amorfo, de menor peso molecular e polidispersão semelhante do PET amorfo que também foi analisado.

O peso molecular do PET puro, processado nas mesmas condições que os compósitos, foi superior em relação ao peso molecular do polímero presente na matriz dos compósitos. Os valores de M_w e M_n constantes na Tabela 10 mostram que a presença de carga causa redução do peso molecular do PET. Levando-se em conta que a técnica possui um erro experimental de 5%, pode-se concluir que o processamento, realizado na extrusora dupla rosca causa uma pequena degradação do material com a adição da carga. Observa-se uma tendência a diminuição de M_n e M_w da matriz de PET a medida que o teor de mica é aumentado no compósito. Estes resultados indicam que a carga promove aumento do nível de ruptura das cadeias poliméricas. A mica muscovita parece catalisar a degradação do PET.

Sendo um silicato, a mica possui grupos silanóis (Si-OH) em sua superfície, conforme mostrado nos espectros no infravermelho apresentados nas Figuras 20 e 26. É possível que a interação desses grupos silanóis com grupamentos éster do PET resultou em alcoólise dos grupos éster e clivagem da cadeias durante o processamento.

5.5.4 - Propriedades térmicas (DSC)

As análises de DSC foram feitas em três etapas: 1) no material peletizado logo após extrusão; 2) nos corpos de prova injetados; e 3) nos corpos de prova prensados.

5.5.4.1 - Material peletizado

O principal objetivo da análise de DSC nesta etapa inicial do trabalho foi verificar o grau de cristalinidade e o comportamento térmico do PET na presença da mica muscovita como mostra a Figura 38 e Tabela 12. Nestes experimentos, as amostras foram analisadas logo após serem extrusadas, sendo que o único tratamento que estas amostras sofreram foi o banho de água, logo após a extrusão (*quenching*). As amostras se apresentaram bastante cristalinas, com exceção da amostra com 15% de mica que apresentou aspecto semelhante ao PET puro. Este fato foi associado à aglomeração da mica na matriz polimérica, já que esta grande quantidade de carga não foi totalmente dispersa. As amostras com 2, 5 e 10% de mica se apresentaram bastante cristalinas, apresentando dois picos de T_m e não

apresentando o pico exotérmico de cristalização, típico de materiais que apresentam alto teor de fração amorfa.

Tabela 12: Propriedades térmicas das amostras de PET / mica muscovita

Amostra	T_{ch}^a (°C)	ΔH_{ch}^a (J/g)	T_m^a (°C)	ΔH_m^a (J/g)	X_C^b (%)
PET extrusado	117,9	-29,2	248,6	41,6	9,0
2% de mica	–	–	121,8 249,3	4,9 42,6	34,4
5% de mica	–	–	123,9 249,7	4,7 41,5	33,5
10% de mica	–	–	125,9 249,8	3,3 38,8	30,5
15% de mica	115,6	-20,4	249,4	36,4	11,6

^a Obtidos na primeira corrida do DSC

^b A fração cristalina é feita por $X_C = \frac{\Delta H_M}{\Delta H_M^0} \times 100$, onde $\Delta H_M^0 = 136$ J/g para amostra de PET cristalino.

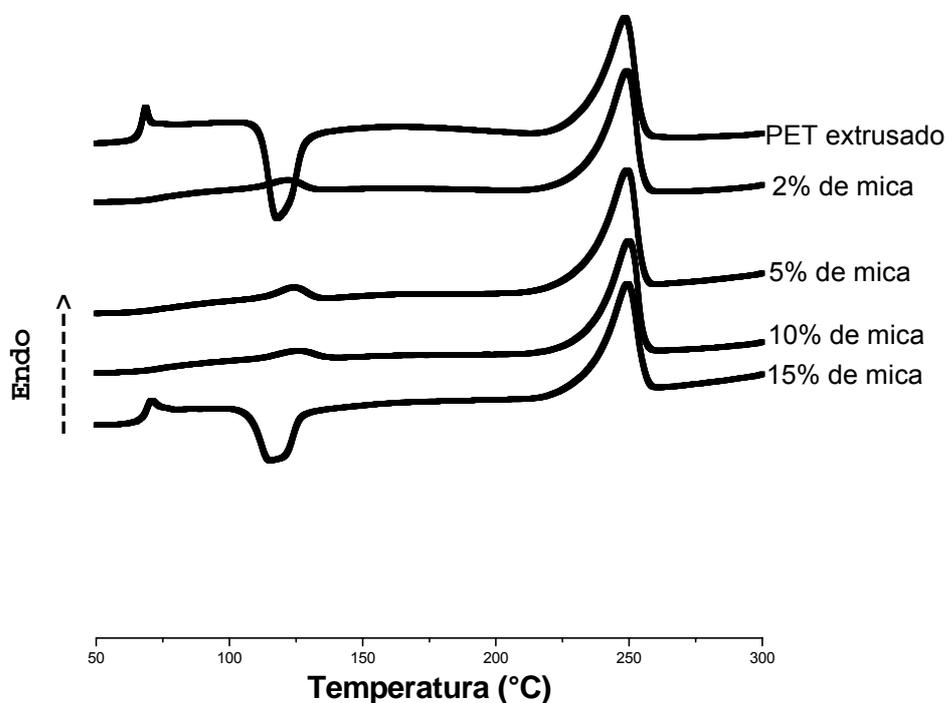


Figura 38: Curvas de DSC no 1º aquecimento para o PET e os compósitos PET/mica (amostra extrusada)

5.5.4.2 - DSC no material injetado

No material injetado, foram feitas três corridas, como descrita na parte experimental.

As curvas de DSC no 1º aquecimento para o PET e para os compósitos PET/mica são apresentadas na Figura 39. As Figura 40 e 41 mostram as corridas de resfriamento e do 2º aquecimento, respectivamente.

As temperaturas de cristalização no aquecimento (T_{ch}), de cristalização no resfriamento (T_{cc}), e de fusão cristalina (T_m), assim como o grau de cristalinidade (X_c) do PET e dos compósitos são apresentadas na Tabela 15. Na Tabela 16 são mostrados os valores dos calores de cristalização (ΔH_c), no primeiro aquecimento e no resfriamento, e o de fusão (ΔH_f) dos materiais, no primeiro e segundo aquecimento.

As curvas térmicas do PET e de todos os compósitos são semelhantes no primeiro aquecimento. Observa-se que entre 50-100°C ocorre uma variação de linha base que esta relacionada a T_g . Na faixa de temperatura entre 100-150°C há um pico exotérmico relativo à cristalização do material sob aquecimento. Este pico desloca-se para temperaturas ligeiramente mais baixas, indicando que há um efeito de nucleação promovido pela carga. Em torno de 250°C, há o aparecimento do pico endotérmico relativo à fusão cristalina (T_m) do PET. Há um deslocamento do máximo do pico para temperaturas mais elevadas à medida que se aumenta o teor de carga.

Pelo segundo aquecimento, observou-se que a presença da carga inorgânica acarretou um aumento considerável no máximo da temperatura de cristalização no aquecimento, T_{ch} . Com relação à temperatura de cristalização sob resfriamento, T_{cc} , constatou-se seu deslocamento para temperaturas superiores a do PET. Este comportamento é atribuído ao efeito nucleante promovido pela carga inorgânica.

A temperatura de fusão cristalina (T_m) dos compósitos foi superior àquela observada para o PET, fator decorrente do efeito nucleante da mica nos compósitos. O mesmo efeito não foi observado para o grau de cristalinidade do PET em relação aos compósitos.

No primeiro aquecimento, observa uma cristalinidade mais baixa do PET e de todos os compósitos, devido ao resfriamento rápido (*quenching*) dos corpos de prova injetados. A baixa velocidade de aquecimento da corrida térmica no segundo

aquecimento possibilitou a formação de maior quantidade de cristalitos por na matriz polimérica e elevou o grau de cristalinidade dos compósitos.

No segundo aquecimento, não foi mais observado o pico de cristalização, indicando que o PET havia atingido alto grau de ordenação cristalina, devido ao resfriamento anterior. Os valores de ΔT_{cc} estão relacionados com o tempo de cristalização dos polímeros no resfriamento, enquanto ΔT_m indica o grau de perfeição dos cristais formados durante o aquecimento.

Tabela 13: Valores de T_{ch} , T_{cc} , T_m e X_c para o PET e para os compósitos contendo PET/mica

Amostra	T_{ch} (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)	X_c (%) ^a	X_c (%) ^b
PET	125	193	251	13	26
2% de mica	122	208	254	11	28
5% de mica	116	212	255	14	28
10% de mica	115	212	254	14	28
15% de mica	113	215	254	13	26

a) primeiro aquecimento

b) segundo aquecimento

Tabela 14: Valores de calor de cristalização (ΔH_c) e de fusão (ΔH_f) para o PET e para os compósitos contendo PET/mica

Amostra	Cristalização		Fusão	
	ΔH_c (J/g) 1° Aquecimento	ΔH_c (J/g) Resfriamento	ΔH_f (J/g) 1° Aquecimento	ΔH_f (J/g) 2° Aquecimento
PET	-22	-41	39	35
2% de mica	-25	-47	40	38
5% de mica	-24	-44	43	38
10% de mica	-22	-44	42	38
15% de mica	-20	-38	39	35

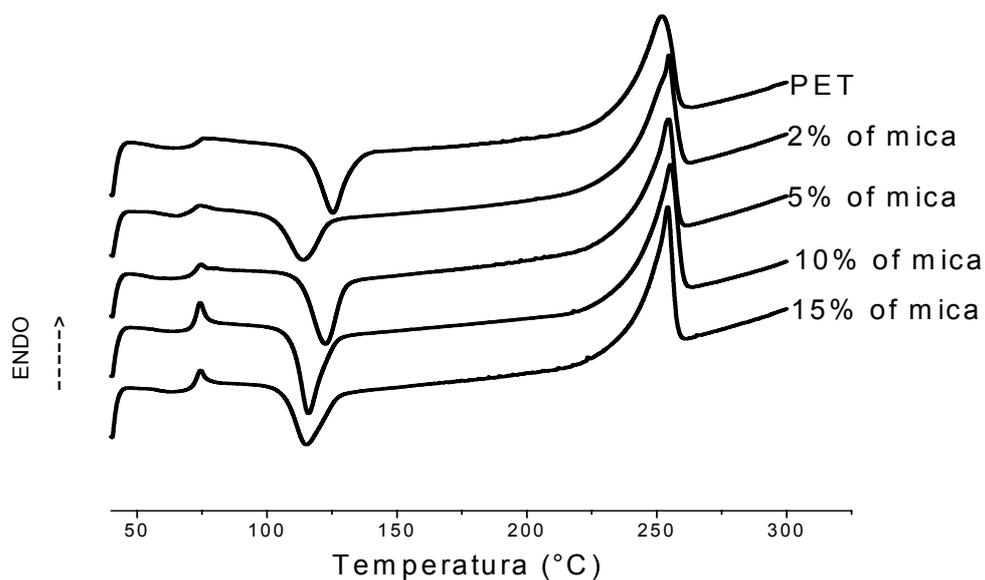


Figura 39: Curvas de DSC no 1ºaquecimento para PET e compósitos PET/mica em corpos de prova injetados

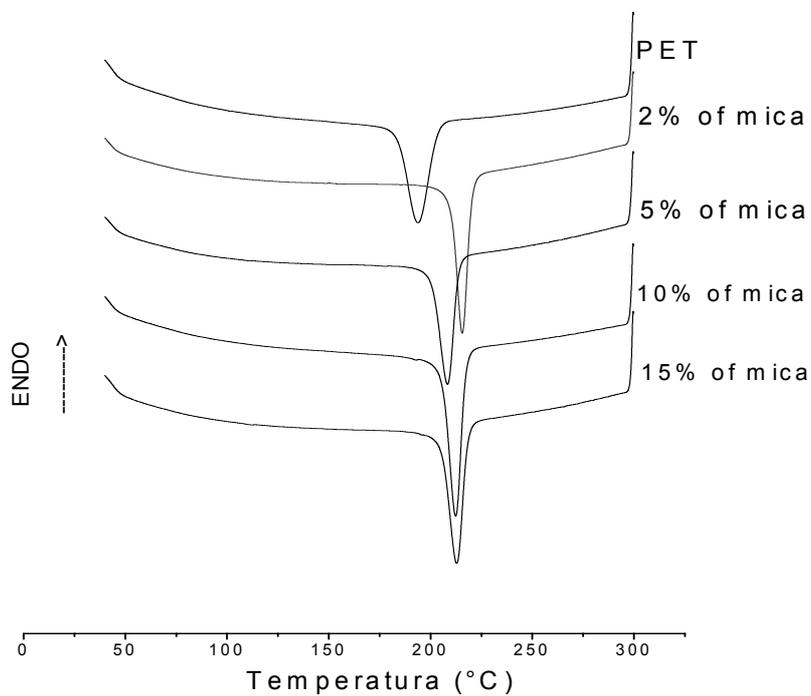


Figura 40: Curvas de DSC no resfriamento para PET e compósitos PET/mica em corpos de prova injetados

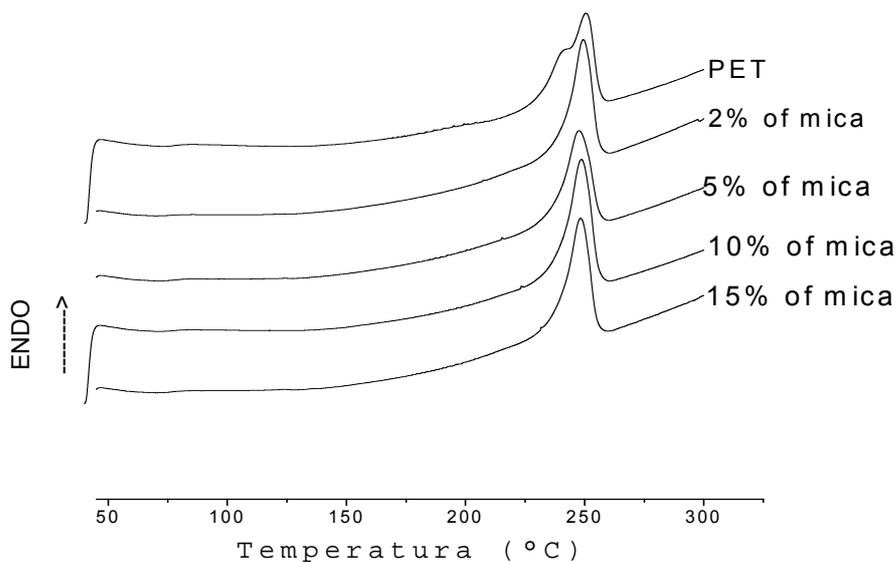


Figura 41: Curvas de DSC no segundo aquecimento para PET e compósitos PET/mica em corpos de prova injetados

5.5.4.3 - Material prensado

A Figura 42 e a Tabela 15 mostram os dados de DSC para os corpos de prova do material prensado e resfriado em prensa com circulação de água.

Os materiais apresentaram resultados muito semelhantes ao injetado, já que o resfriamento foi semelhante.

Tabela 15: Temperatura de cristalização e fusão do PET e dos compósitos PET/mica em corpos de prova prensados

Amostra	T_{ch} (°C)	T_m (°C)
PET	125	249
2% mica	124	246
5% mica	121	250
10% mica	120	251
15% mica	118	251

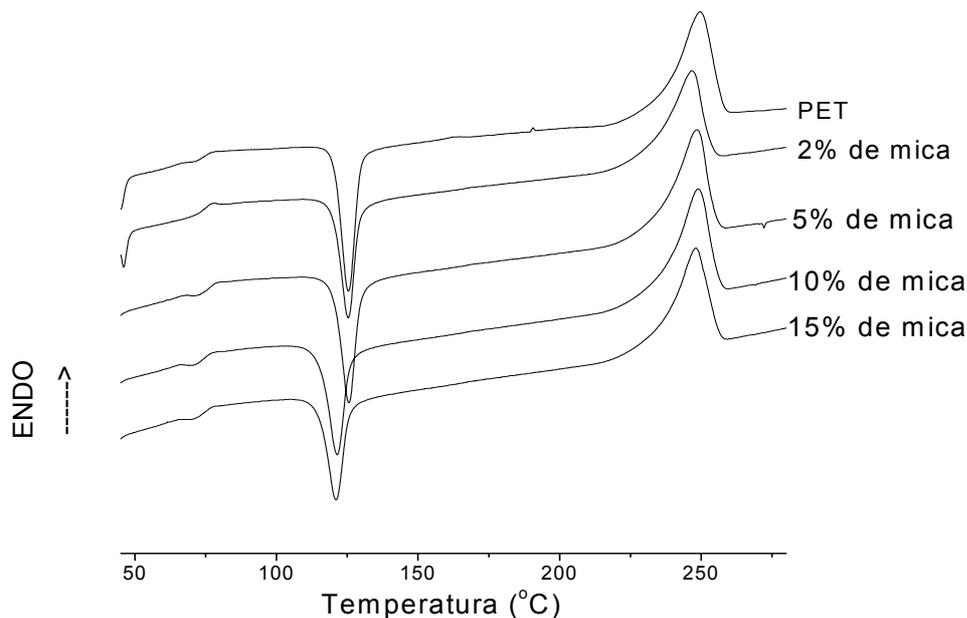


Figura 42: Curvas de DSC no aquecimento para PET e compósitos PET/mica em corpos de prova obtidos por prensagem

Para realizar as análises de transporte de gases através de membranas, corpos de prova obtidos por prensagem e resfriamento brusco com N_2 sofreram recozimento (*annealing*) em diferentes temperaturas e tempos, para que seu grau de cristalinidade aumentasse. As temperaturas e os tempos de *annealing* podem ser vistos na Tabela 16.

Tabela 16: Resultados de DSC de PET e dos compósitos PET/mica submetidos a *annealing*

Amostra	Temperatura de recozimento($^{\circ}C$)	Tempo de recozimento (h)	Grau de cristalinidade
PET	-	-	5,3
PET	80	72	5,4
PET	80	120	5,4
PET	120	2	10,9
PET	180	0,005 (3min)	11,2
PET/mica (2%)	-	-	5,5
PET/mica(2%)	80	120	5,3
PET/mica(2%)	120	2	7,8
PET/mica 10%)	-	-	5,5
PET/mica(10%)	80	120	5,3
PET/mica(10%)	120	2	8,0

Observa-se que a amostra que sofreu *annealing* a 80^o por 120h apresentou praticamente a cristalinidade próxima ao do PET sem este tratamento, e as que sofreram *annealing* a 120^o e 180^o apresentaram 100% de cristalinidade em relação a esta. As amostras submetidas ao *annealing* à 180^oC tornaram-se tão quebradiços que se romperam por manipulação não podendo ser utilizados nos ensaios de permeação. Como as amostras de PET que foram mantidas em aquecimento a 80^oC por 72h e por 120h, não sofreram nenhuma alteração no grau de cristalinidade, todos os compósitos foram submetidos a *annealing* a temperaturas superiores a 80^oC. Os resultados permitem concluir que o *annealing* só foi realmente eficaz para os materiais estudados, a partir de 120^oC

A Figura 43 apresenta as curvas de DSC de algumas amostras após *annealing* e ilustra o comportamento térmico dos materiais estudados.

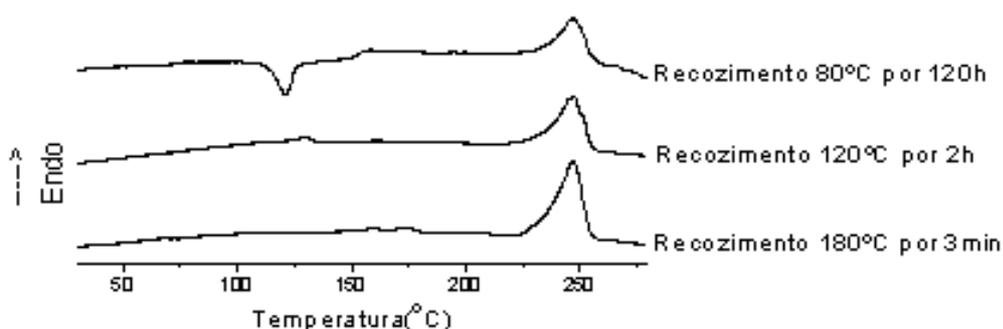


Figura 43: Curvas de DSC para filmes de PET que sofreram annealing

5.5.5 - Estabilidade térmica

As características de estabilidade térmica do PET e dos compósitos foram analisadas por termogravimetria (TGA), visando verificar as possíveis modificações de comportamento ocorridas pela adição da mica no polímero.

A presença da mica não altera o perfil da decomposição do PET, conforme é possível observar na Figura 44. Considerando-se o pico de DTGA (Figura 45-49) associado à degradação térmica do PET, ocorre um aumento pequeno na temperatura do pico (~13^oC) em função do teor de carga inorgânica incorporada.

Embora fosse esperado que a presença de mica nos compósitos pudesse aumentar a estabilidade térmica dos mesmos quando comparados a matriz polimérica, este fato não foi observado, como mostra a Tabela 17.

Quando a temperatura chega a 800°C, toda a massa polimérica degrada restando apenas 2,2% do total inicial. No compósito com 15% de mica, a massa final obtida na análise foi de 18%.

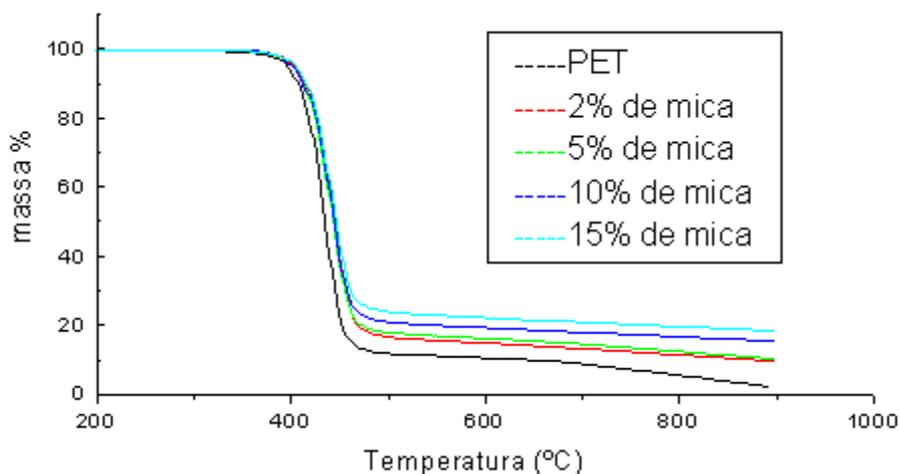


Figura 44: Curvas de TGA para PET e compósitos PET/mica

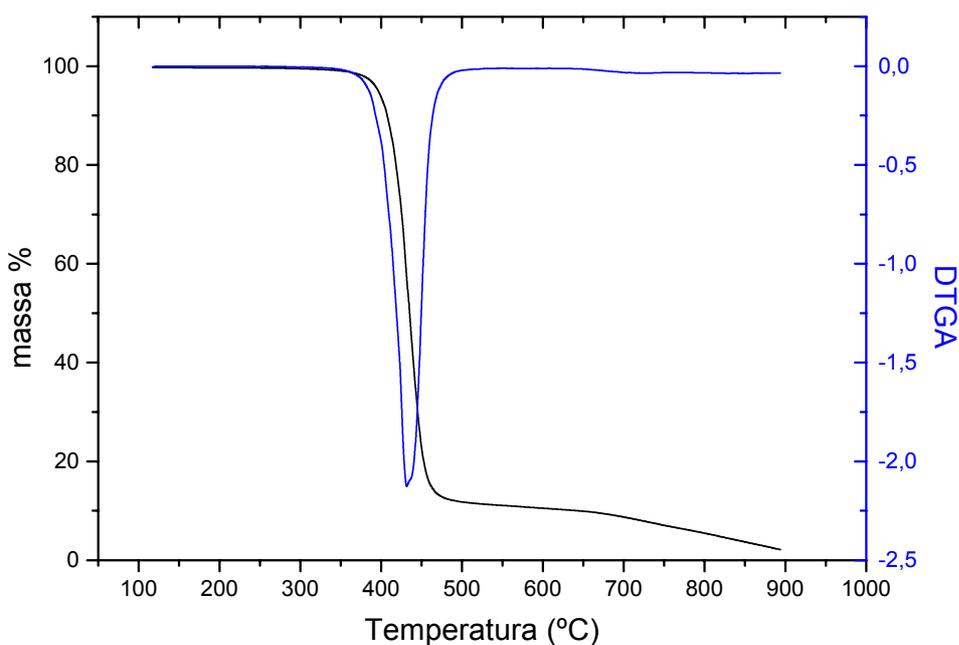


Figura 45: Curvas de TG e DTG para o PET

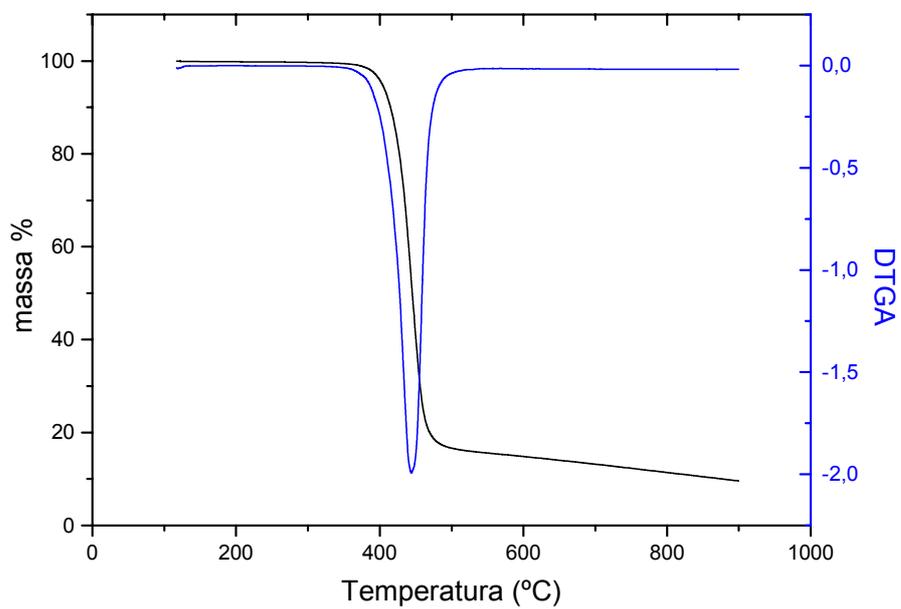


Figura 46: Curvas de TG e DTG para o compósito PET/mica: 98/2

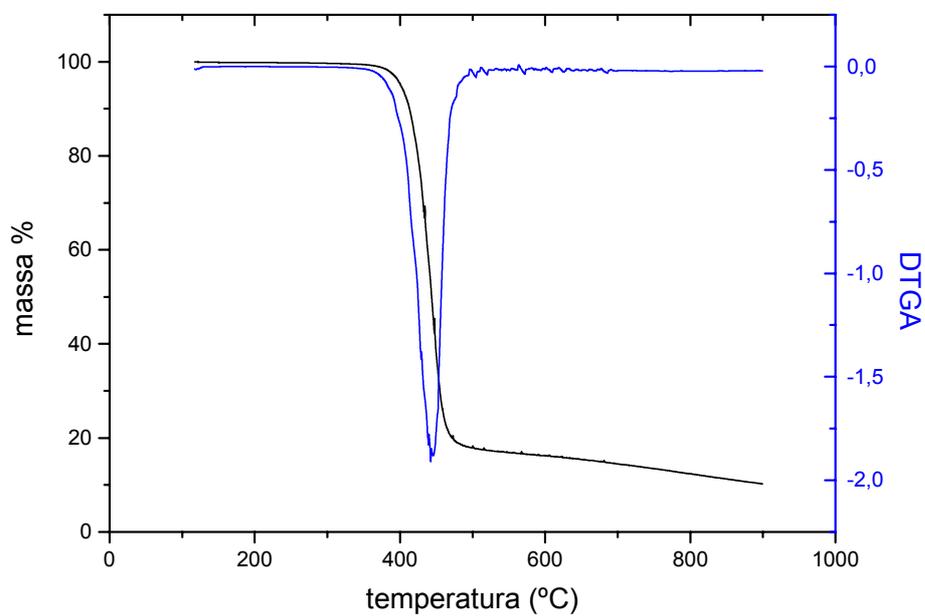


Figura 47: Curvas de TG e DTG para o compósito PET/mica: 95/5

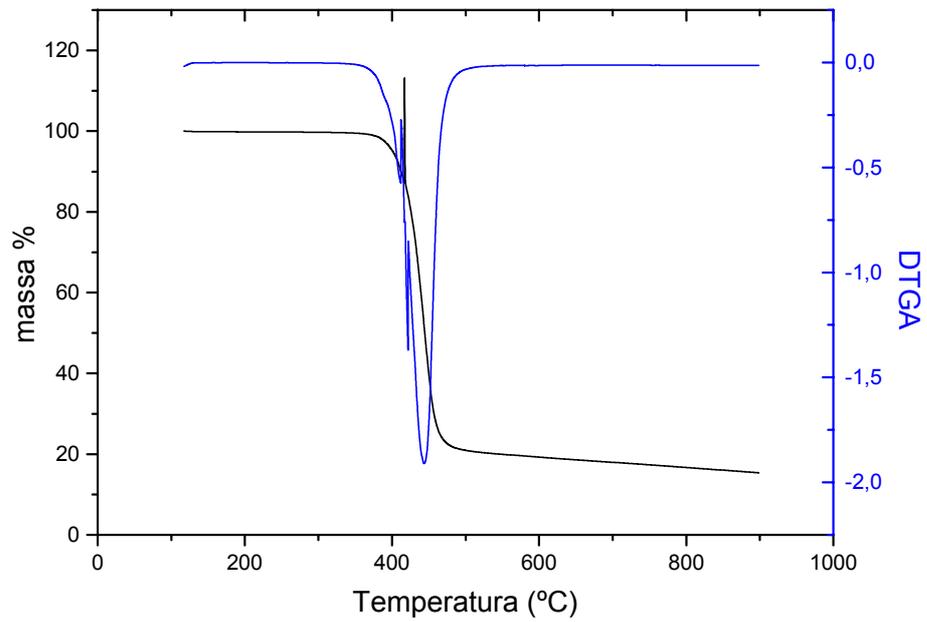


Figura 48: Curvas de TG e DTG para o compósito PET/mica: 90/10

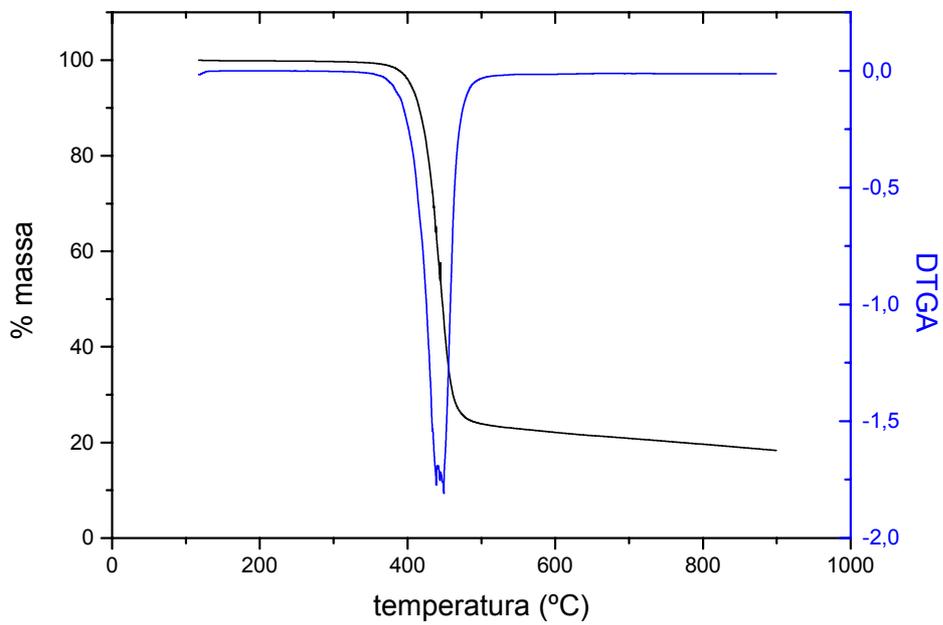


Figura 49: Curvas de TG e DTG para o compósito PET/mica: 85/15

Tabela 17: Propriedades térmicas do PET e dos compósitos PET/mica muscovita

Amostra	T _{inicial} (°C)	T _{máxima} (°C)	DTG (°C)	Resíduo (%)
PET	382	429	432	2,2
2% de mica	387	436	445	9,8
5% de mica	389	439	446	10,2
10% de mica	390	439	445	15,2
15% de mica	390	439	448	18,0

5.5.6 - Propriedades mecânicas

5.5.6.1 - Comportamento dinâmico-mecânico

A análise termo-dinâmico-mecânica (DMTA) é uma técnica que permite a determinação das temperaturas de transição térmica dos materiais. A análise de DMTA apresenta uma excelente sensibilidade na determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) de polímeros e das temperaturas de transição características das relaxações secundárias da molécula.

As análises foram feitas em duas etapas, pois quando a temperatura chegava em torno de 80°C as amostras se rompiam sendo a análise interrompida. Desta forma para verificar as transições a altas temperaturas, novas corridas foram feitas.

5.5.6.1.1 - Relaxações secundárias

Os processos de relaxação nas cadeias poliméricas têm implicações diretas na dependência do comportamento mecânico com temperatura e tempo.

Nesta Tese as relaxações secundárias ou sub- T_g foram feitas em diferentes frequências para que se pudesse avaliar as modificações do material em função do aumento de vibrações, assim como calcular a energia de ativação da relaxação β ($\tan \delta$).

Nas Figuras 50, 51 e 52 estão representadas, respectivamente, as variações do módulo de armazenamento ($\text{Log } E'$), da tangente de perda ($\tan \delta$) e módulo de perda E'' , todos em função da frequência. A parte real do módulo, E' , se denomina módulo de armazenamento e pode ser relacionado com a energia armazenada na amostra devido a deformação que sofre o polímero. A parte imaginária do módulo,

($\log E''$), se denomina módulo de perda e pode ser associado a energia dissipada pelo polímero.

Como esperado, com o aumento da frequência, a temperatura na qual acontecem as relaxações aumenta, pois em materiais viscoelásticos as medidas dinâmico-mecânicas se baseiam na defasagem existente entre a excitação (geralmente senoidal) e sua correspondente resposta.

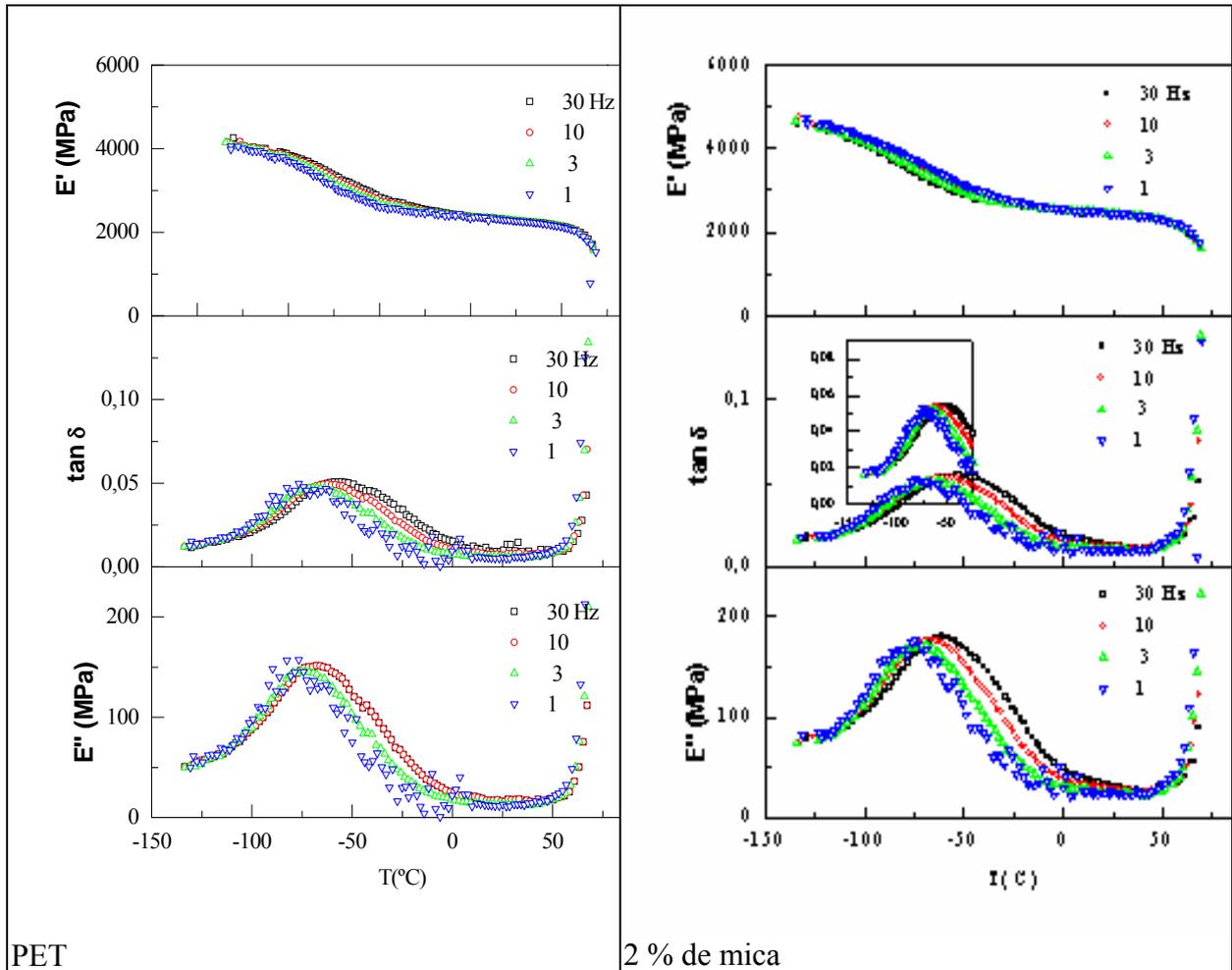


Figura 50: Efeito da frequência na relaxação do PET e dos compósitos PET/mica

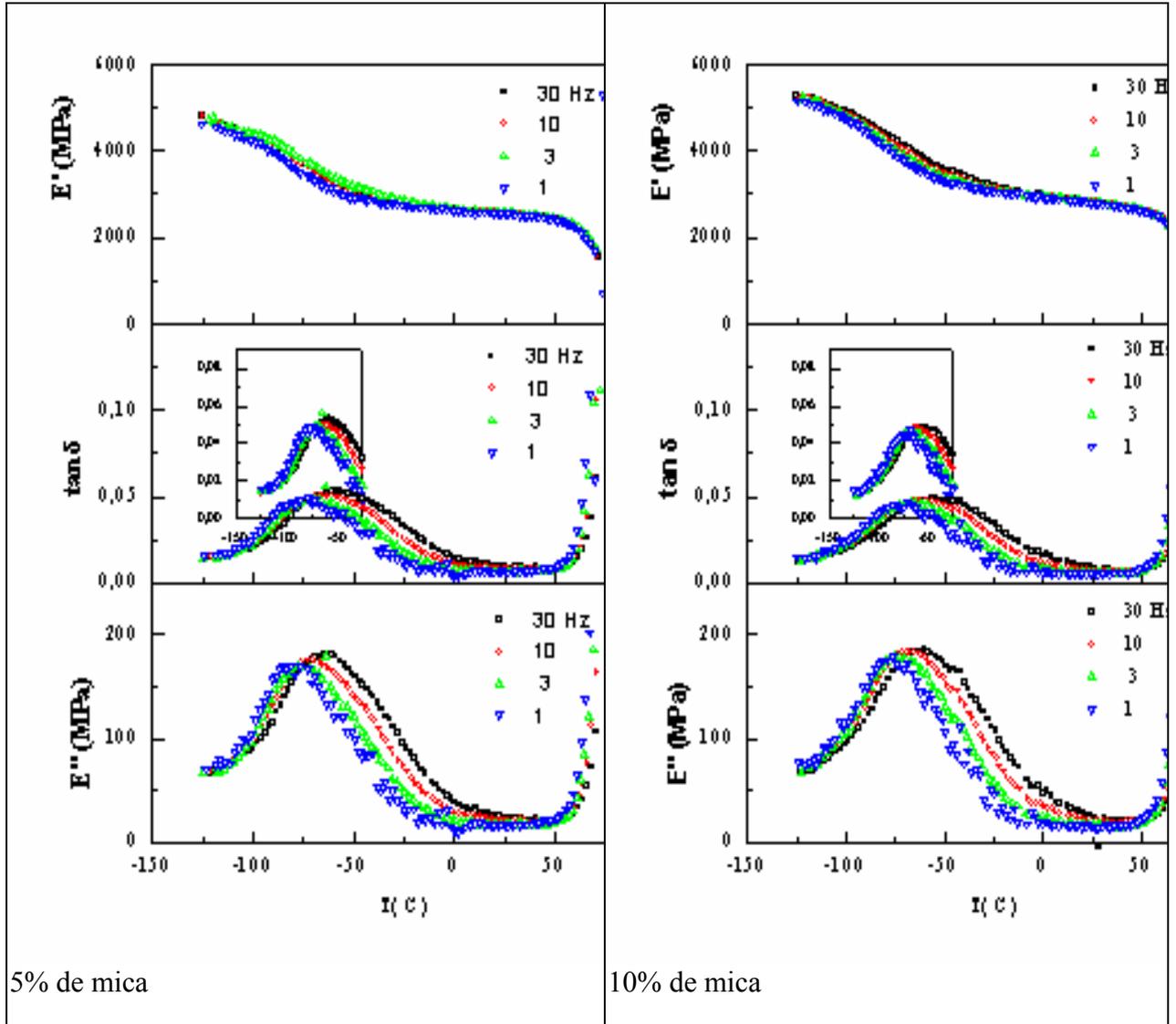


Figura 51: Efeito da frequência na relaxação β do PET e dos compósitos PET/mica

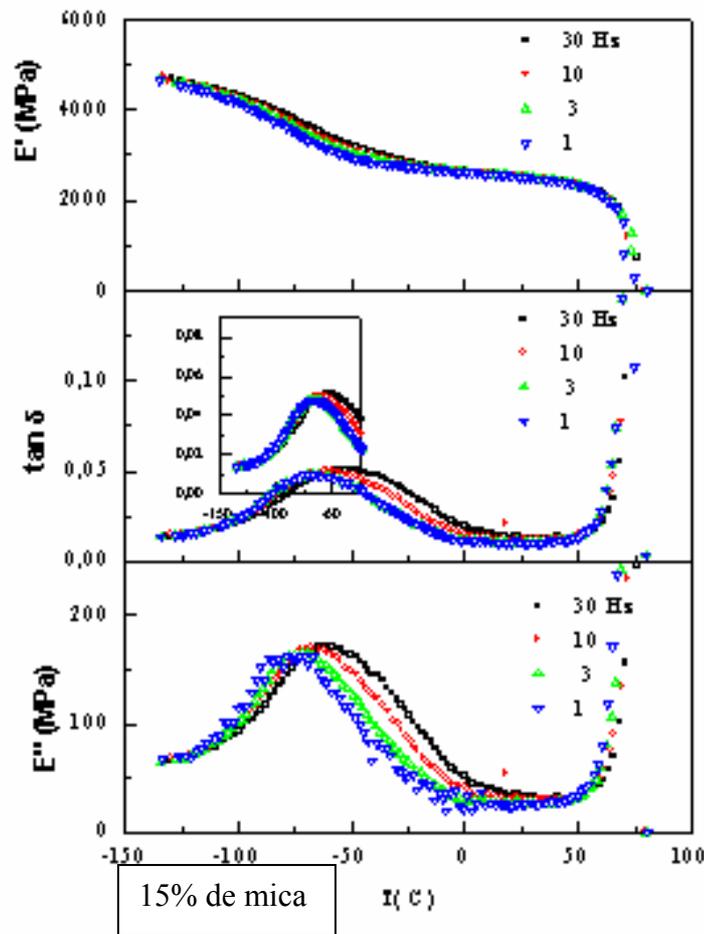


Figura 52: Efeito da frequência na relaxação do PET e dos compósitos PET/mica

Quando se mantém constante a frequência de trabalho, o módulo de armazenamento diminui com o aumentar da temperatura, sendo esta diminuição mais pronunciada nas zonas de relaxação, nas quais o módulo de perda apresenta máximos de intensidades variáveis. Para se entender variação dos máximos, quando se trata de $\tan \delta$ ou E'' , faz-se necessário conhecer o trabalho realizado e como a frequência, afeta a localização desses máximos. Desta forma, é possível relacionar a temperatura T e a frequência f , segundo a lei de Arrhenius, de acordo com a Equação 11 [76]

$$f = f_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Equação 11}$$

onde, E_a é a energia de ativação do processo de relaxação. Assim, determina-se as energias de ativação de cada relaxação a partir das retas que se obtém ao representar, em escala logarítmica, a frequência pelo inverso da temperatura. As representações de $\ln f$ vs T^{-1} somente são retas no caso de relaxações secundárias

e curvas para a transição vítrea, em um intervalo de frequências pequeno onde se obtém também linhas retas de pendentes elevadas porque só se considera uma pequena região da curva que se ajusta a lei de Arrhenius.

Na Tabela 18 se observa que a incorporação de carga não alterou significativamente a temperatura de relaxação do E", a temperatura máxima para tan δ e suas energias de ativação. A energia de ativação [76] foi determinada a partir da Equação 11. Se representa o produto da constante dos gases ($8,315 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) pelo logaritmo da frequência frente ao inverso da temperatura na qual aparece a relaxação, como é mostrado na Figura 53. O valor da energia de ativação corresponde ao coeficiente angular da reta de acordo com a relaxação em estudo.

Tabela 18: Temperatura e energia de ativação da relaxação β e módulo de armazenamento para PET e PET/mica muscovita

* A temperatura foi lida pelo máximo da curva usando a frequência de 3Hz

PET/ Mica muscovita	Relaxação β			
	Tan δ		E"	
	T ($^{\circ}\text{C}$) *	E_a (KJ mol $^{-1}$)	T ($^{\circ}\text{C}$)*	E_a (KJ mol $^{-1}$)
100/0	-67,5	68,8	-67,5	70,6
98/2	-66,2	68,8	-65,6	69,3
95/5	-67,0	69,8	-65,7	73,5
90/10	-65,7	70,2	-65,7	72,5
85/15	-64,3	69,6	-64,3	67,2

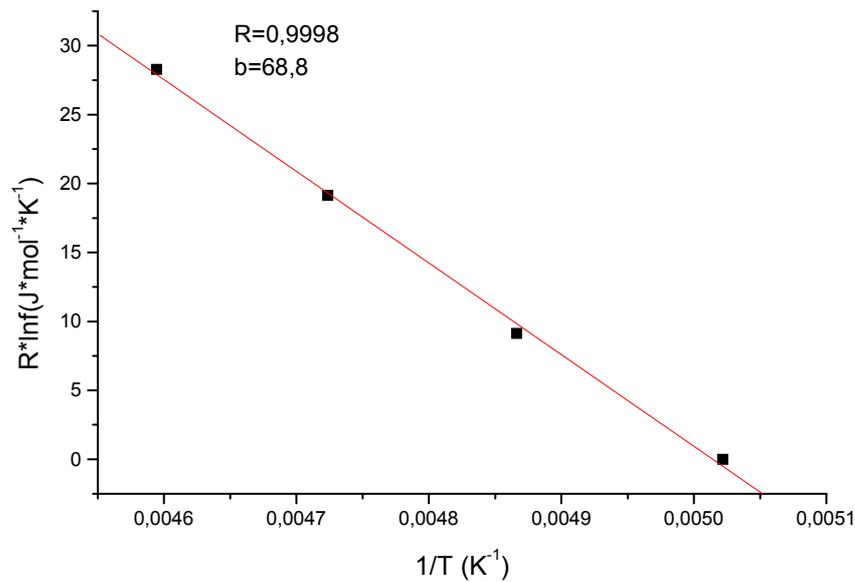


Figura 53: Gráfico $R \ln f$ versus $1/T$ usado para determinação da energia de ativação da relaxação β do PET

Na Figura 54, fixou-se a frequência, para que fosse estudado comparativamente o efeito da carga na matriz polimérica através das relaxações secundárias. Pode-se observar que o E' e E'' para o PET foi ligeiramente inferior quando comparado aos compósitos. Este fato pode indicar que a argila está agindo como imobilizador das cadeias. Um outro fator que deve ser considerado, é que todas as curvas apresentaram o mesmo perfil, indicando que qualitativamente todas tiveram comportamento muito similar, independente do teor de argila.

Nas figura 54 está sendo mostrado que não houve variação do amortecimento viscoso ($\tan \delta$). Essa transição está normalmente associada aos movimentos de rotação/vibração de meros ou segmentos curtos da cadeia principal do polímero, especialmente para o PET, ela pode ser relacionada com movimentos dos grupos carbonílicos dipolares [77].

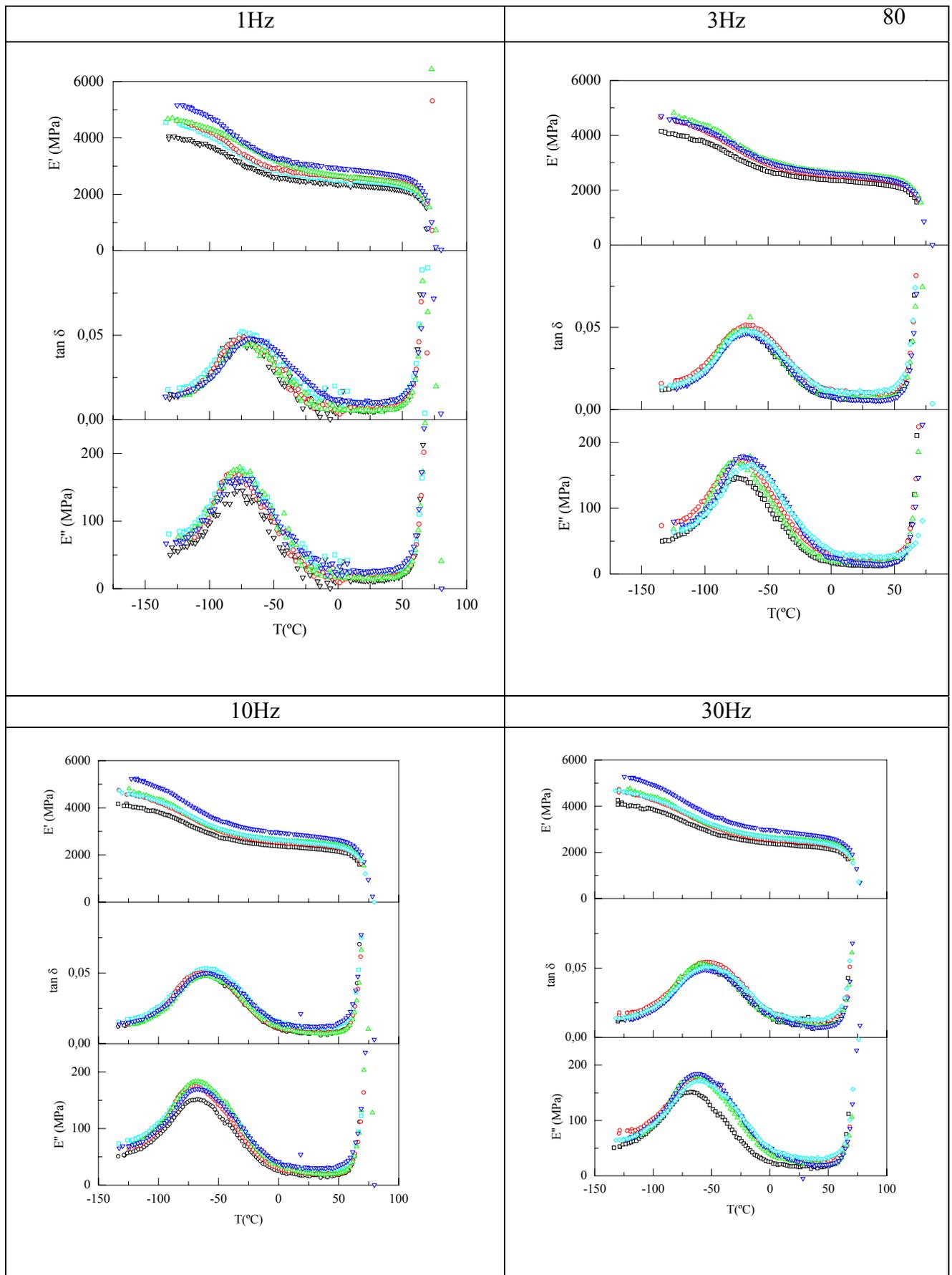


Figura 54: Efeito da temperatura na relaxação β do PET e dos compostos PET/mica
 PET, \circ 2% de mica, \blacktriangle 5% de mica, \blacktriangledown 10% de mica, \circ 15% de mica

5.5.6.1.2 - Relaxações primárias no PET e nos compósitos contendo mica

Conforme mencionada o item anterior, a frequência exerce significativa influência no valor máximo obtido para E' , E'' e $\tan \delta$. Já que a temperatura de transição vítrea pode ser determinada por outras técnicas, é conveniente obter os resultados das medidas mecano-dinâmicas de T_g nas condições experimentais que proporcionem dados comparáveis, isto é, a frequências baixas e em função do módulo de armazenamento. Nestas condições, a temperatura de transição vítrea é menor, e comparável às que são fornecidas por técnicas dilatométricas e calorimétricas [76].

As Figuras 55 - 60 mostram curvas realizadas em diferentes frequências. Neste caso, não foi possível medir a energia de ativação, pois como já foi mencionado anteriormente, não foi possível adequação à equação de Arrhenius. Entretanto, foi observado que os valores de E' , $\tan \delta$ e E'' aumentam com o aumento da frequência.

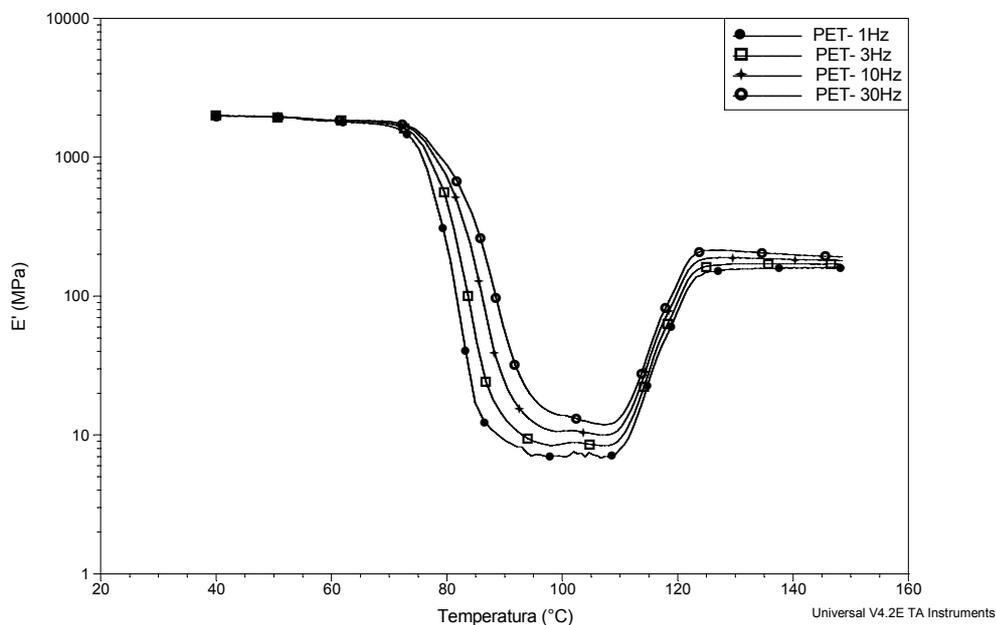


Figura 55: Efeito da frequência no módulo E' do PET

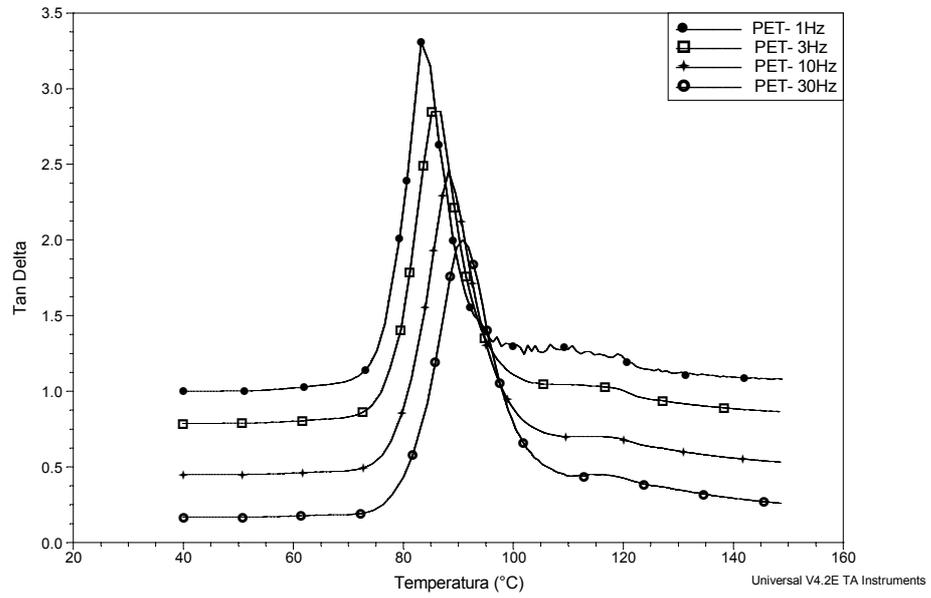


Figura 56: Efeito da frequência na $\tan \delta$ do PET

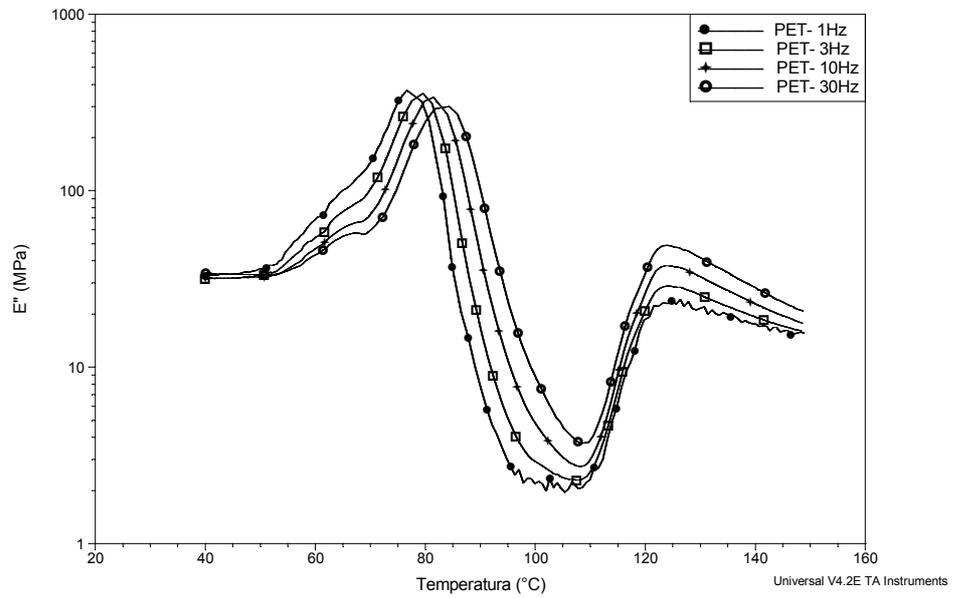


Figura 57: Efeito da frequência no módulo E'' do PET

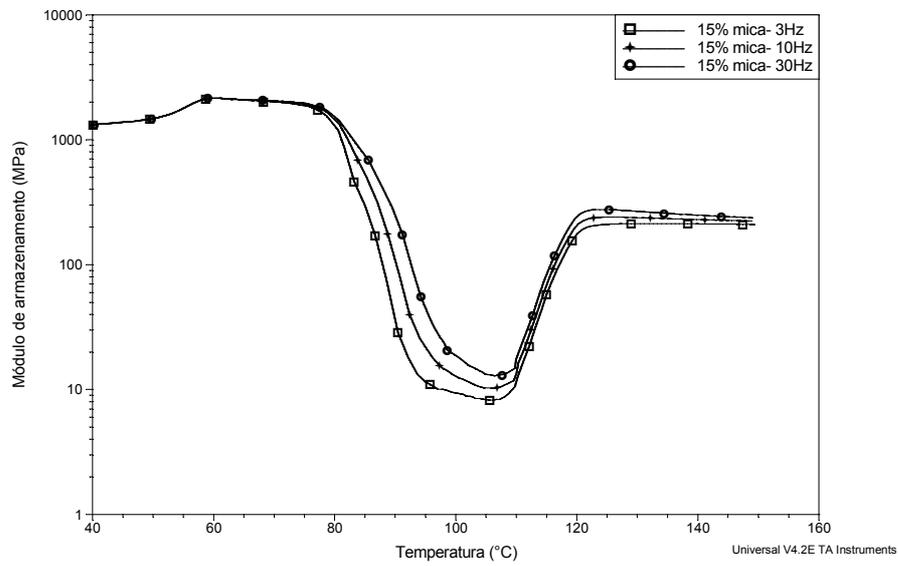


Figura 58: Efeito da frequência no módulo E' do compósito PET/mica: 85/15

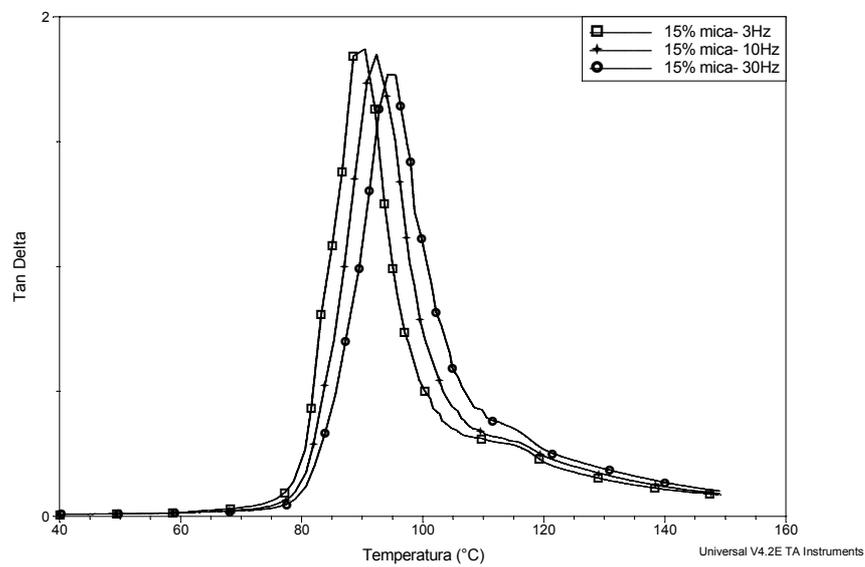


Figura 59: Efeito da frequência na tan δ compósito PET/mica: 85/15

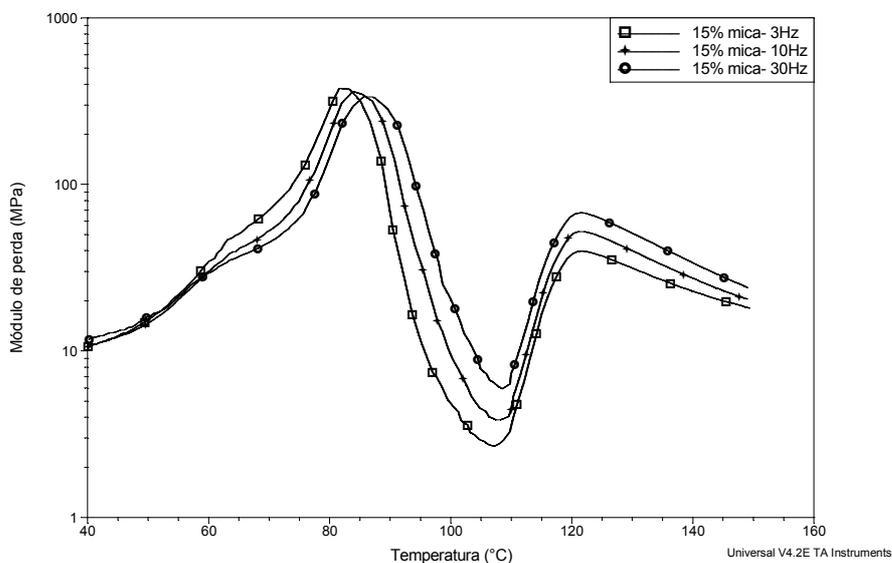


Figura 60: Efeito da frequência no módulo E'' compósito PET/mica: 85/15

Nesta Tese, para calcular a T_g e a temperatura de cristalização do PET e dos compósitos foi usada a frequência de 3Hz.

Através das Figuras 61-63, pode-se observar que usando uma mesma frequência para todas as amostras, a temperatura de transição vítrea vai variar discretamente. Estes valores foram extraídos do máximo da curva $\tan \delta$. Outra transição, que pode ser observada é uma relaxação que ocorre em aproximadamente 120°C. É difícil precisar a real temperatura que esta relaxação acontece, pois as curvas estão muito alargadas tornando praticamente impossível um ajuste preciso.

A Tabela 19, mostra a temperatura em que ocorre a transição vítrea das amostras. O que se pode observar é que apesar de pequeno o aumento de temperatura da T_g dos compósitos em relação ao PET, a carga mineral esta retardando a mobilidade das cadeias, indicando menor liberdade de movimentação das cadeias, que podem estar sofrendo forte interação com as superfícies planas das partículas de mica.

Tabela 19: Temperatura de transição vítrea do PET e dos compósitos PET/mica muscovita

PET/mica Muscovita	Transição vítrea
	T (°C)
100/0	85.8
98/2	87.2
95/5	88.2
90/10	90.0
85/15	90.4

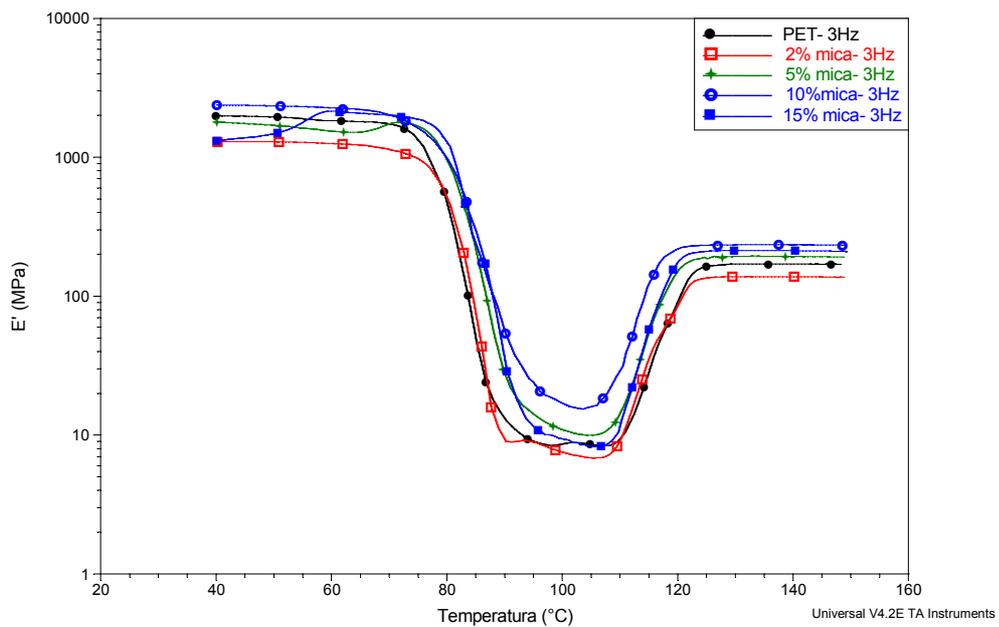


Figura 61: Efeito da temperatura na relaxação do PET e dos compósitos PET/mica

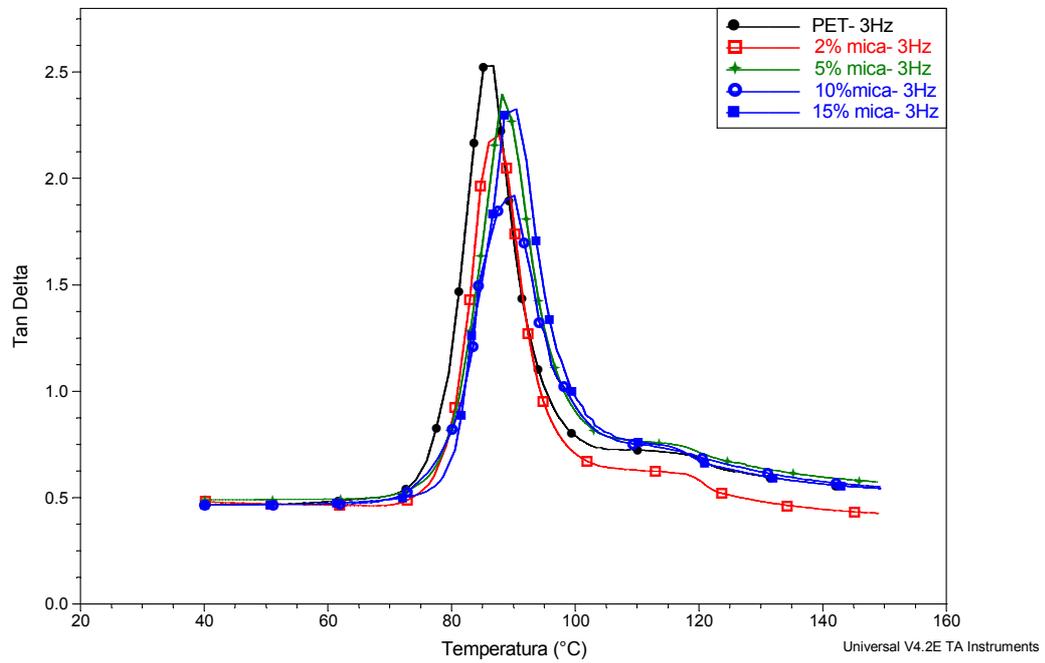


Figura 62: Efeito da temperatura na Tg do PET e dos compósitos PET/mica

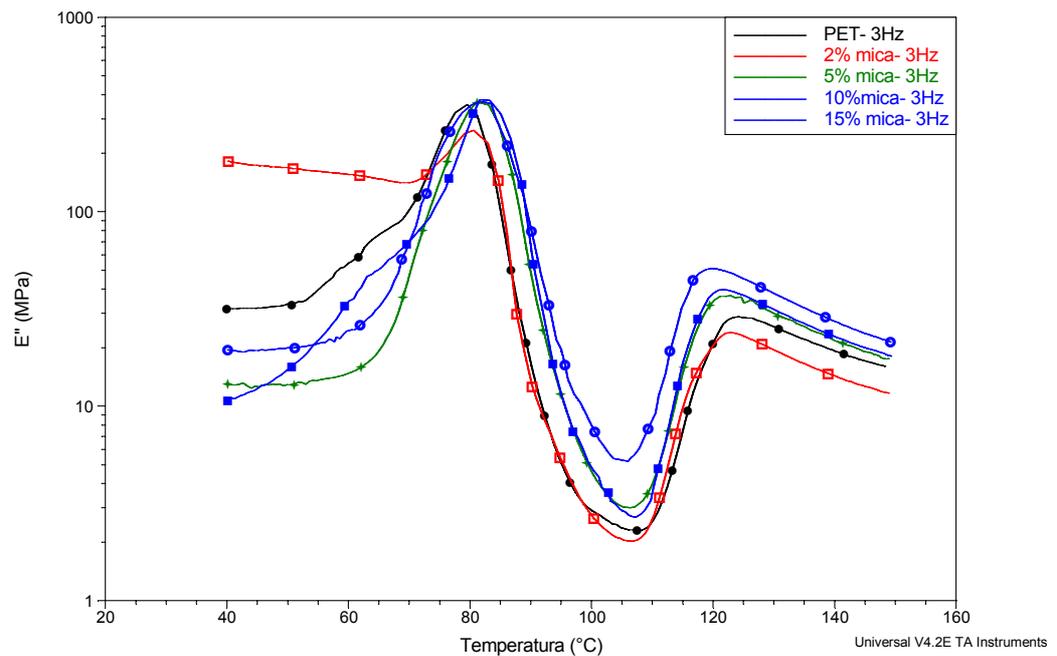


Figura 63: Efeito da temperatura na relaxação do PET e dos compósitos PET/mica

5.5.6 - Ensaio de mecânicos

5.5.6.1 - Ensaio de tração

Os resultados do ensaio de tração do PET e dos compósitos foram colocados como curvas de tensão *versus* deformação, e de acordo com os valores das médias dos 7 corpos de provas testados, foi escolhida para cada amostra uma curva representativas apresentadas na Figura 64.

As curvas mecânicas dos materiais apresentam o perfil de curva de tensão-deformação de um polímero dúctil, onde se observa a região de escoamento elástico, de estrição, de estiramento a frio e finalmente a região de ruptura. Antes da ruptura ocorre a fibrilação [7].

O PET comporta-se como um material maleável, com deformação máxima próxima a 280%. Observa-se na curva o aparecimento de um pico ao redor de 170-210% de deformação, com um aumento de tensão de aproximadamente 15MPa.

O comportamento de todas as amostras de PET foram similar. Esse aumento de tensão durante o estiramento a frio pode ser justificado pela orientação das cadeias e formação de fibras [7]. O material foi se tornando esbranquiçado e fibroso. Nos compósitos com um teor de mica menor foi observado este mesmo comportamento. A mica influenciou fortemente as propriedades mecânicas do material, diminuindo drasticamente o alongamento das amostras.

Amostras com 15% de mica praticamente não alongaram, este fato é atribuído à aglomeração da mica na matriz polimérica que impede as cadeias de alongar, corroborando os resultados de SEM.

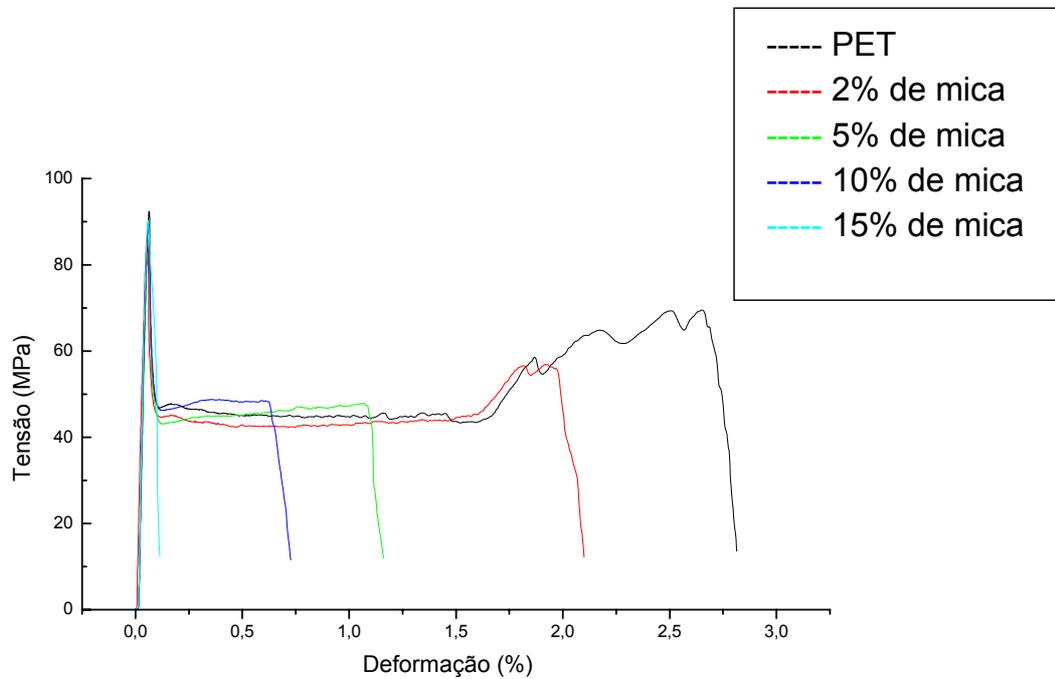


Figura 64: Curvas representativas de tensão-deformação do PET e dos compósitos PET/mica

Tabela 20: Propriedades mecânicas do PET e dos compósitos PET/mica

PET/mica muscovita	Módulo de Young (MPa)	Alongamento no ponto de escoamento(%)	Tensão no ponto de escoamento (MPa)	Alongamento na ruptura(%)	Tensão na ruptura (MPa)
100/0	1665 ± 57	5,0 ± 0,4	58,0 ± 1,5	208 ± 28	41,7 ± 2,1
98/2	1774 ± 75	5,4 ± 0,5	58,5 ± 1,4	144 ± 28	32,7 ± 2,3
95/5	1858 ± 45	5,1 ± 0,3	58,3 ± 1,1	81 ± 31	31,5 ± 1,0
90/10	2041 ± 42	5,0 ± 0,1	58,5 ± 0,8	42 ± 21	30,3 ± 0,7
85/15	2151 ± 76	4,2 ± 0,5	58,8 ± 5,3	5,3 ± 2,9	23,0 ± 10

5.5.6.2 - Tenacidade

A tenacidade é a energia mecânica, ou seja, o impacto necessário para levar um material à ruptura. Se um material é tenaz ele pode sofrer um alto grau de deformação sem romper, como é caso do PET. Em outras palavras, tenacidade é uma medida de quantidade de energia que um material pode absorver antes de fraturar. Tal energia pode ser calculada através da área da curva de tensão - deformação do material, portanto basta integrar a curva que define o material, da origem até a ruptura.

Como era esperado a tenacidade do compósito diminuiu com o aumento de carga, pois o aumento gradativo do teor de carga foi tornando o material frágil. Estes dados corroboram os resultados de tração e impacto. A comparação dos resultados pode ser observada nas Figuras 65 e 66.

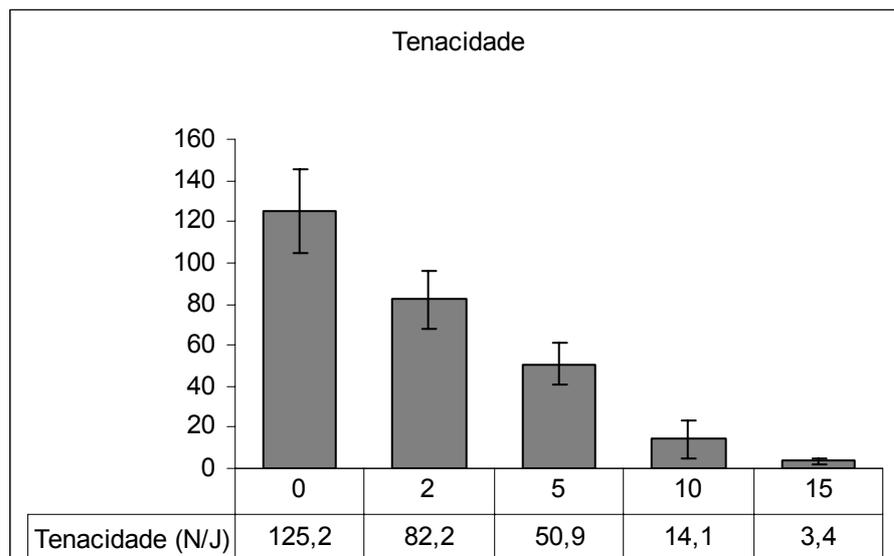


Figura 65: Tenacidade do PET e dos compósitos PET/mica

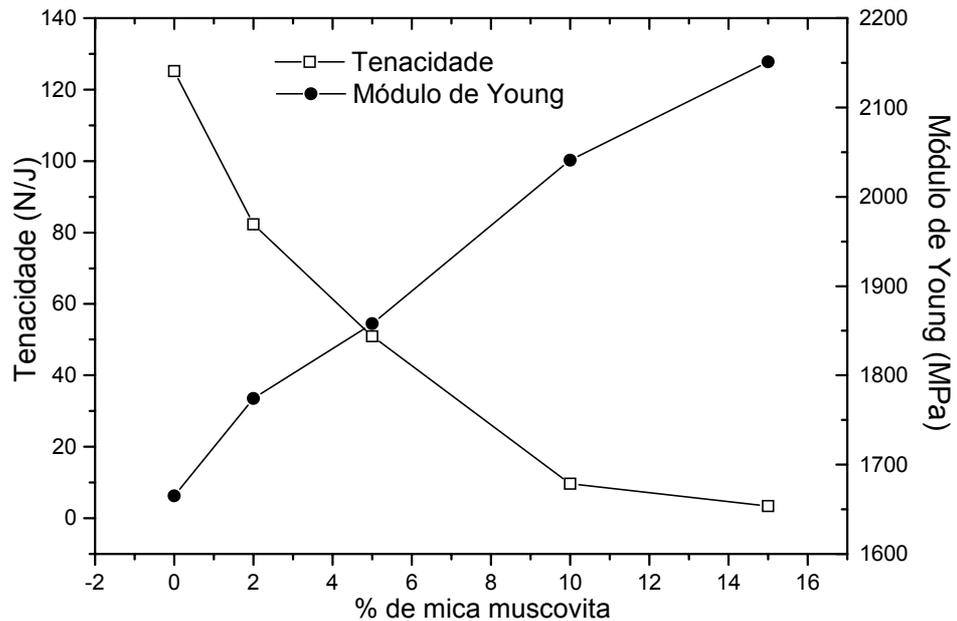


Figura 66: Curva comparativa de tenacidade e módulo de Young do PET e dos compósitos

5.5.6.3 - Resistência ao impacto

O teste de resistência ao impacto, método IZOD, mede a energia necessária para romper um corpo de prova injetado e entalhado sob condições padronizadas. A resistência ao impacto do PET e dos compósitos é mostrada na Tabela 21 e podem ser melhor visualizados na Figura 67. Pode-se observar que com a adição e o aumento da proporção de carga, diminui-se gradativamente a quantidade de energia necessária para o rompimento das amostras. Fato este que corrobora os dados já vistos nos ensaios de tração e tenacidade pois a carga em grandes quantidades torna o material quebradiço.

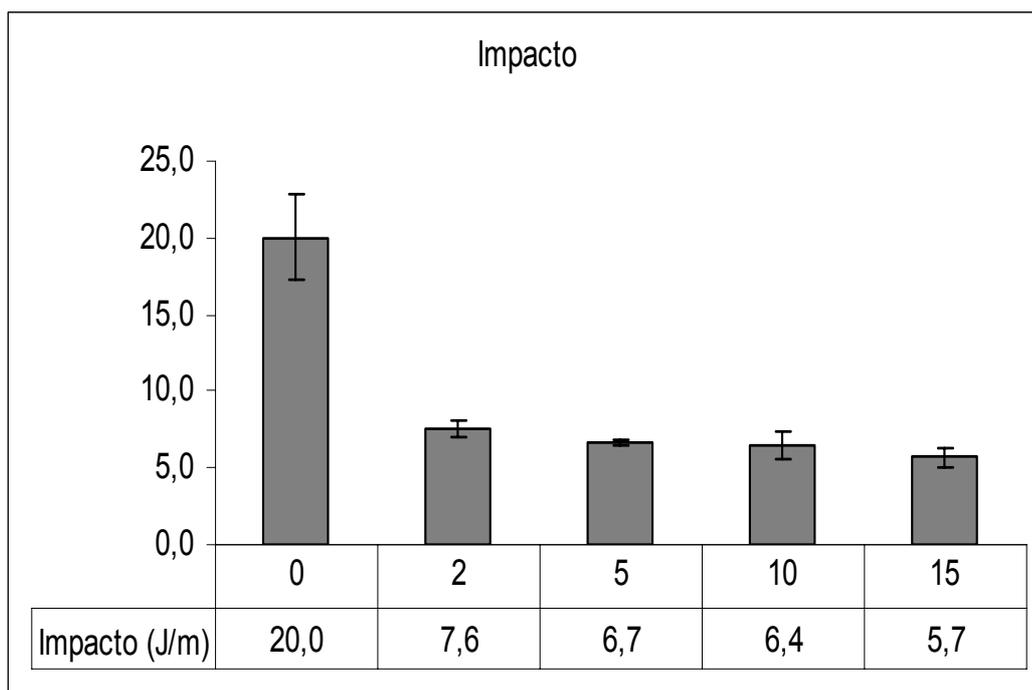


Figura 67: Gráfico da resistência ao impacto do PET e dos compósitos

Tabela 21: Resistência ao impacto para o PET e os compósitos PET/ mica muscovita

PET/mica Muscovita	Impacto (J/m)
100/0	20±2,78
98/2	7,57±0,60
95/5	6,68±0,20
90/10	6,4±0,89
85/15	5,67±0,60

5.5.6.4 - Dureza

A dureza mede a resistência à penetração. O aumento das forças coesivas intermacromoleculares resulta em aumento na dureza do material [78].

A Tabela 22 mostra os resultados de dureza Shore D para o PET e para os compósitos PET/mica. Como o desvio padrão foi muito pequeno, pode-se concluir que o valor não foi alterado, embora fosse esperado que a dureza aumentasse com a adição de carga no polímero. No caso específico desta Tese o método não foi considerado sensível o suficiente para detectar diferença nos valores da dureza entre o PET e os compósitos.

Tabela 22: Dureza shore D para o PET e os compósitos PET/ mica muscovita

PET/mica Muscovita	Dureza
100/0	29±0,83
98/2	30±0,45
95/5	30±0,47
90/10	31±0,55
85/15	31±0,45

5.5.9 - Propriedades reológicas

O processamento de qualquer polímero requer o conhecimento da deformação e do fluxo do material fundido. Para tal, faz-se necessário conhecer suas propriedades reológicas. A incorporação de cargas inorgânicas em polímeros fundidos altera sensivelmente as suas propriedades reológicas.

A Figura B1 mostra a variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento das amostras de PET puro e dos compósitos contendo mica muscovita. Verifica-se que as curvas apresentam a região conhecida como platô Newtoniano, onde a viscosidade não varia com a taxa de cisalhamento e seu valor esta diretamente relacionado ao valor do peso molecular [79].

Foi observado ainda, o declínio na curva de viscosidade com altas taxas de cisalhamento indicando que o material tem um comportamento que se enquadra na lei das potências e que os emaranhados moleculares foram sendo desfeitos a medida que a frequência foi aumentada. A viscosidade do compósito diminui consideravelmente com o aumento da incorporação da carga (Figura 68). Este comportamento pode ser atribuído a duas hipóteses: 1) a mica ter mais interações com ela mesma do que com a matriz do polímero e aglomerar-se, isto justifica que quanto maior o teor de carga maior menor a viscosidade; ou 2) a desagregação das placas de mica durante o processamento, devido ao cisalhamento crescente. Neste caso, essas placas se desagregam ainda mais, atuando como um tipo de agente de processamento, que diminui a viscosidade dos compósitos.

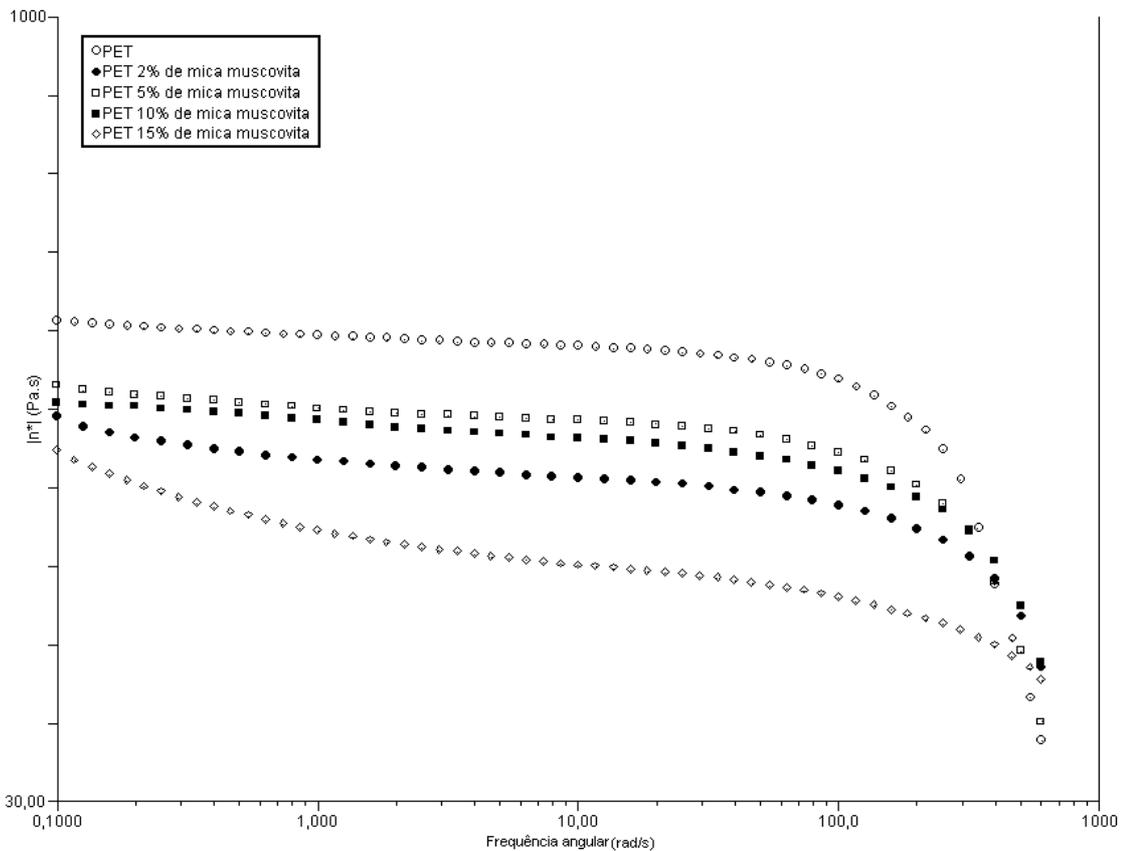


Figura 68: Viscosidade complexa *versus* frequência angular do PET e dos compósitos PET/ mica muscovita

Observando os módulos de armazenamento em cisalhamento (G'), que dá informações sobre a contribuição elástica do material, e o módulo de perda em cisalhamento (G''), que dá informações sobre a contribuição viscosa do material, (Figura 69), observa-se a tendência do compósito com 15% de carga apresentar-se menos viscoso e com menos elasticidade. Analisando o G' , nota-se que com o aumento da taxa de cisalhamento o compósito perde elasticidade. Segundo Rochete [64] e colaboradores, este fato acontece devido a interação dos flocos de mica ser predominante sobre a interação mica-polímero, causando a agregação das partículas da mica.

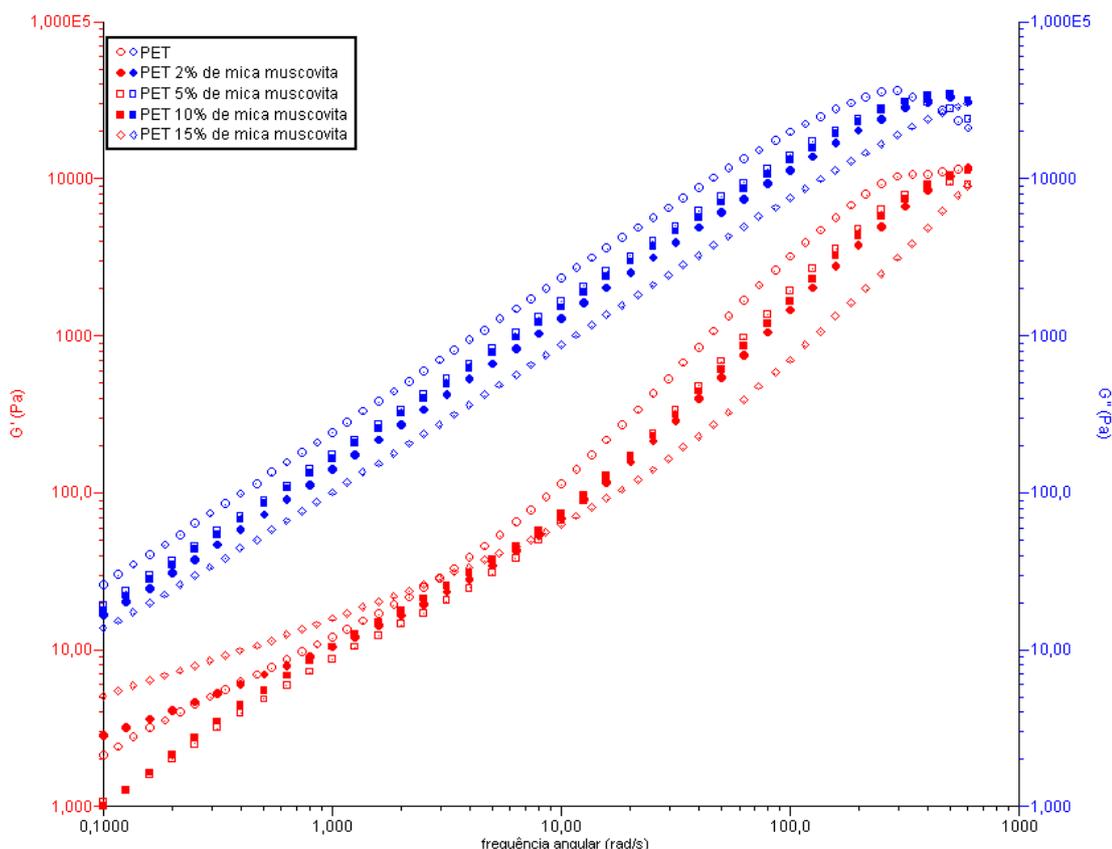


Figura 69: G' e G'' versus frequência angular do PET e dos compósitos PET/ mica muscovita

5.5.10 - Ressonância magnética nuclear (NMR) no estado sólido

O tempo de retorno do núcleo ao estado fundamental quando excitado por um campo magnético é o tempo de relaxação spin rede (T_1) e pode dar informações importantes sobre as forças de interação entre as cadeias poliméricas. Quanto maior for o T_1 , maior será a interação intermolecular. O valor de intensidade revela o percentual de estruturas (domínios) com a mesma grandeza de interação [7].

O espectro de ^1H RMN dos compósitos de PET/mica muscovita com no mínimo de 2% de carga, realizada em baixo campo, apresentou diferenças significativas do PET puro, sugerindo modificações na mobilidade molecular das cadeias de PET. Os dados de $T_1\text{H}$ adquiridos por RMN de baixo campo está resumido na Tabela 23 e Figura 70 para todas as amostras. Mudanças neste parâmetro foram detectadas para todas as razões PET/mica. Os valores de $T_1\text{H}$ para compósitos de 2-10% de mica muscovita estão entre os valores amorfos e cristalinos do PET puro, decrescendo levemente com o aumento do conteúdo de mica na

matriz polimérica. A diminuição de T_1H com o aumento das quantidades de mica foi observado para o grau de cristalinidade que também tende a diminuir. Estas mudanças no valor de relaxação de próton podem vir das diferenças na mobilidade molecular dos domínios com arranjos e/ou ordenação molecular diferentes, provavelmente induzidos pela interação com as cargas superficiais.

A adição de altas quantidades de mica muscovita leva a uma diminuição drástica no T_1H , como observado para o PET/mica (15%) que está abaixo do valor do polímero amorfo. Este comportamento pode ser devido provavelmente ao baixo grau de dispersão das partículas de mica na matriz de PET, que causa diminuição na área superficial da carga e diminuição do nível de interação da partícula de superfície na cadeia polimérica. Isto pode aumentar a fase amorfa, na qual prótons tem baixos tempos de relaxação.

Tabela 23: T_1H e domínios magnéticos

Amostra (PET/mica)	T_1 Global (ms)	T_1 (ms)
PET amorfo	477	0.8 477
PET cristalino	750	1 750
PET extrusado	848	6 865
98/2	611	2 629
95/5	585	4 596
90/10	590	0.7 611
85/15	429	4 440

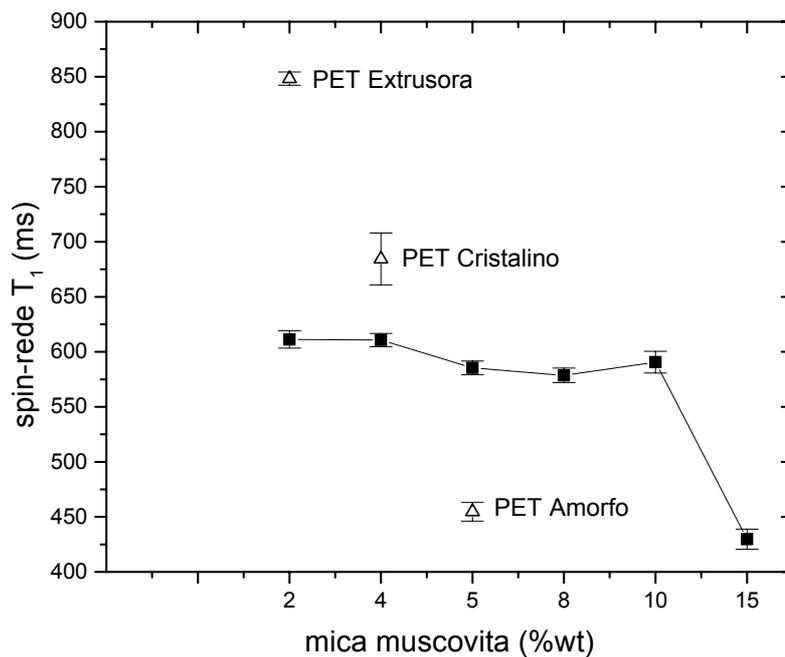


Figura 70: Tempo constante para próton spin-rede para PET e compósitos PET/mica muscovita

Valores globais de T_1H obtidos pelo processamento de dados com um valor exponencial são apresentados para os compósitos PET, PET/mica (2%), PET/mica (5%), e PET/mica (15%), (Figura 71). A figura 71 mostra que o aumento na concentração de mica muscovita realmente diminui os valores globais de T_1H comparados ao PET extrusado.

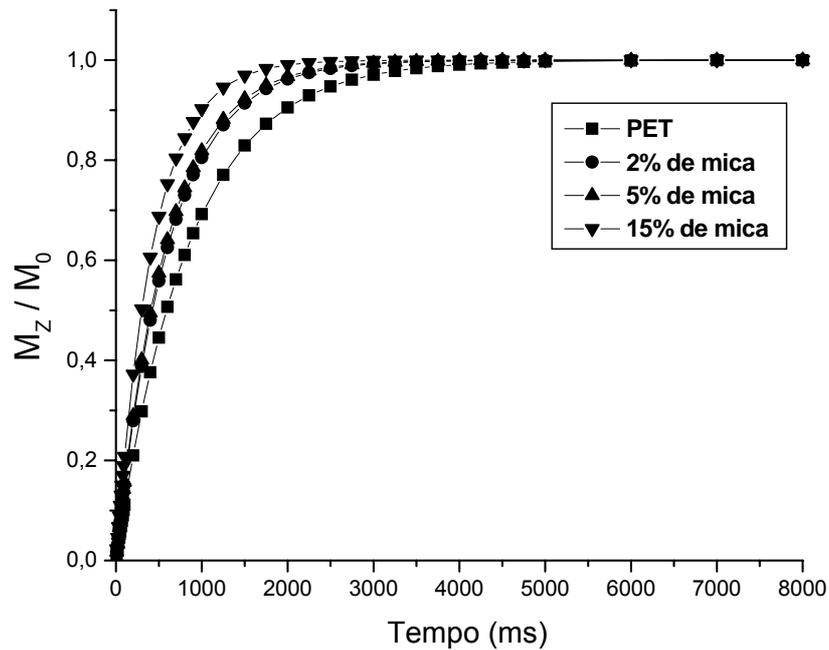


Figura 71: Valores T_{1H} Global para PET, e os compósitos contendo 2,5 e 15% de mica

Os valores globais de T_{1H} são também ilustrados para a concentração de mica muscovita (Figura 72). Os resultados relatados sugerem que a relaxação de T_{1H} é fortemente influenciada pela dispersão de mica muscovita na estrutura semi-cristalina do PET.

Analisando os domínios de valores do T_{1H} obtidos com dois dados exponenciais, pode também ser visto a diminuição dos valores de T_{1H} de acordo com o aumento do conteúdo de mica. Dois níveis de resposta parecem evidentes: 1) um de 2% a 10%, que está provavelmente relacionado a uma melhor dispersão de mica com uma diminuição no efeito de nucleação na cristalização e aumento do conteúdo da fase amorfa, que promove uma diminuição nos valores de relaxação; e 2) um outro quando o conteúdo da mica aumenta para 15%, caracterizado por uma mudança abrupta no valor de relaxação de T_{1H} , provavelmente devido a pior dispersão da carga.

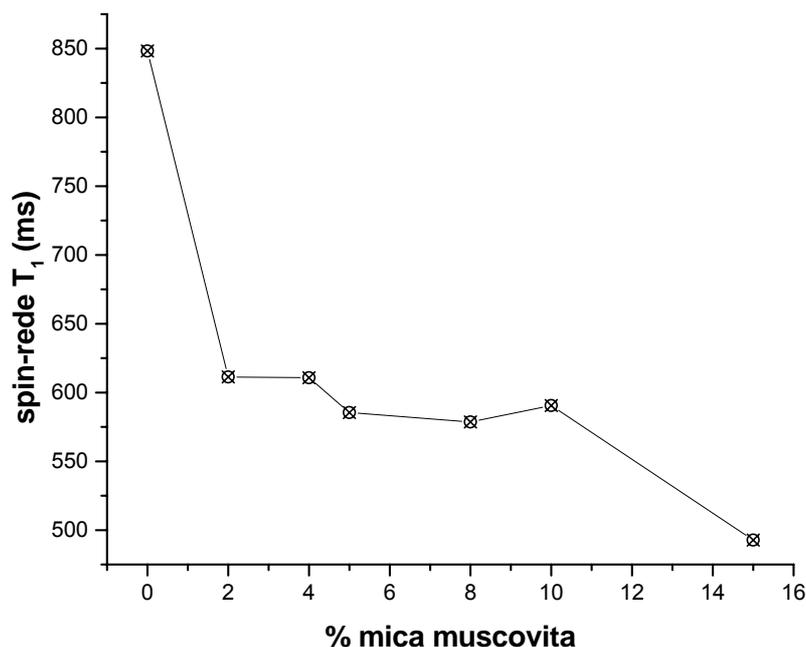


Figura 72: Valores T1H versus concentração de mica muscovita

5.5.11 - Transporte de gases

O processo de permeação de gases através de membranas não-porosas é explicado em termos do modelo de solução-difusão, o qual postula que o transporte de gases através de membranas, sob um gradiente de pressão, é constituído pelas seguintes etapas: sorção do gás na membrana e dessorção do gás do outro lado da membrana [67].

Esses processos dependem do estado físico do polímero (cristalino, amorfo, vítreo ou fluido-viscoso), bem como de outros fatores como: concentração e natureza (tamanho, forma e polaridade) das moléculas do permeante, temperatura (na qual o sistema está sendo utilizado), natureza do polímero (flexibilidade de suas cadeias, polaridade, cristalinidade e estrutura molecular), assim como da presença de componentes no filme (misturas poliméricas e/ou cargas) [80].

5.5.11.1 - Sistema de vácuo

Para que não haja medidas errôneas na realização dos experimentos é necessário fazer vácuo no sistema de medidas de permeabilidade. A perda de vácuo na zona de baixa pressão pode alterar as medidas difusivas das membranas.

Levando em conta esta consideração, um objetivo fundamental da técnica é minimizar no máximo as possíveis variações pelo sistema.

Para avaliação das perdas de vácuo bem como minimizar erros de alterações de vácuo durante a realização dos experimentos, foram obtidas curvas de perdas de vácuo antes de cada medida.

As curvas foram obtidas antes que se colocasse o gás no sistema. O tempo que se deixa o sistema fazendo vácuo é muito importante, pois é necessário que o tempo seja suficiente para que haja uma reprodutibilidade da curva de vácuo.

Geralmente, este tempo é o mesmo período que experimento gastou para difundir o gás na membrana. Quando o gás difunde muito rápido, é ideal deixar o sistema fazendo vácuo por aproximadamente 30min ou até sua estabilização. O sistema é submetido a vácuo desde o momento que a membrana é introduzida na célula de permeabilidade.

A Figura 73 mostra curvas de vácuo, do sistema feitas com a mesma membrana. O vácuo existente dentro do sistema vai diminuindo com o tempo. Com 36h de vácuo o sistema foi considerado estável, pois nenhuma curva de vácuo alcançou valores menores que 36h. Esta curva de perda de vácuo (36h) foi tomada como referência para todos os experimentos, ou seja o tempo de degaseificação entre cada série de medidas deve ser suficiente para que as curvas de perdas obtidas nestes intervalos sejam semelhantes a ela.

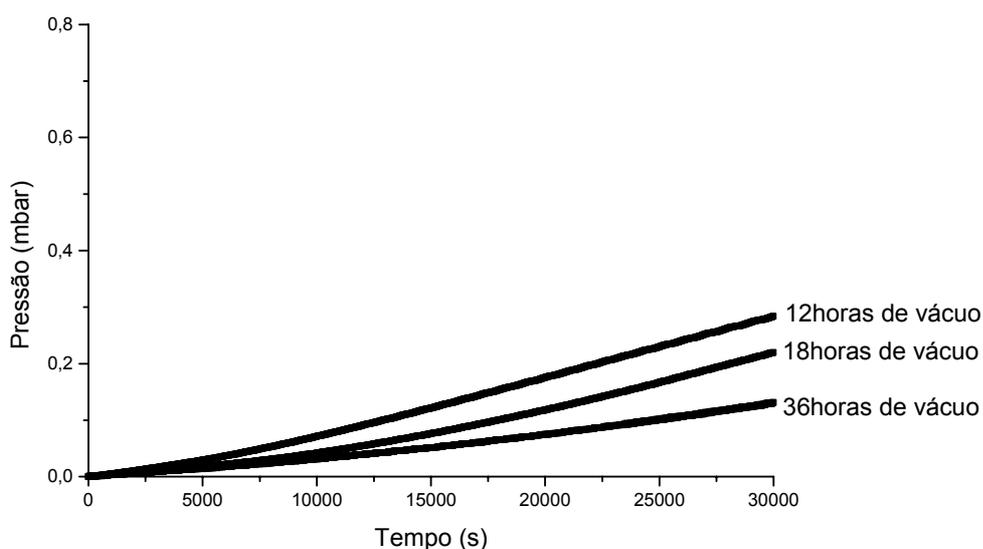


Figura 73: curva da perda de vácuo da membrana de PET a diferentes perdas de vácuo

Neste trabalho foi realizada uma curva de vácuo antes de cada experimento, pois, as membranas são pouco permeáveis e o vácuo existente no sistema poderia mascarar os resultados. Em todas as membranas, a seqüência de gases injetados foram as mesmas. O primeiro gás a ser injetado foi o hidrogênio (H_2), seguido do hélio (He), oxigênio (O_2) e dióxido de carbono (CO_2). Esta seqüência foi escolhida com intuito de agilizar os experimentos. H_2 e He alcançaram o estágio estacionário (estabilidade) com aproximadamente 2min, já o O_2 e o CO_2 , dependendo da amostra, chegavam até a 24horas. Levando-se em conta que o vácuo deve ser feito aproximadamente no mesmo tempo de experimento, o CO_2 foi o último gás a ser injetado e foi o gás que mais demorou a ser difundido pela membrana.

Quando já se tem uma curva de perda de vácuo estável, pode começar a realização de experimentos com gás.

O coeficiente de permeabilidade é obtido pela inclinação da reta. A pressão aumenta até atingir um estágio de variação, onde a variação da pressão passa a ser linear e constante. Neste estágio, diz-se que o sistema atingiu um regime estacionário e que é governado pela segunda Lei de Fick. A Figura 74 mostra o ponto onde o eixo das abscissas cruza a reta, obtida na zona do estado estacionário, e denominado tempo de retardo (θ), que esta relacionado com o coeficiente de difusão.

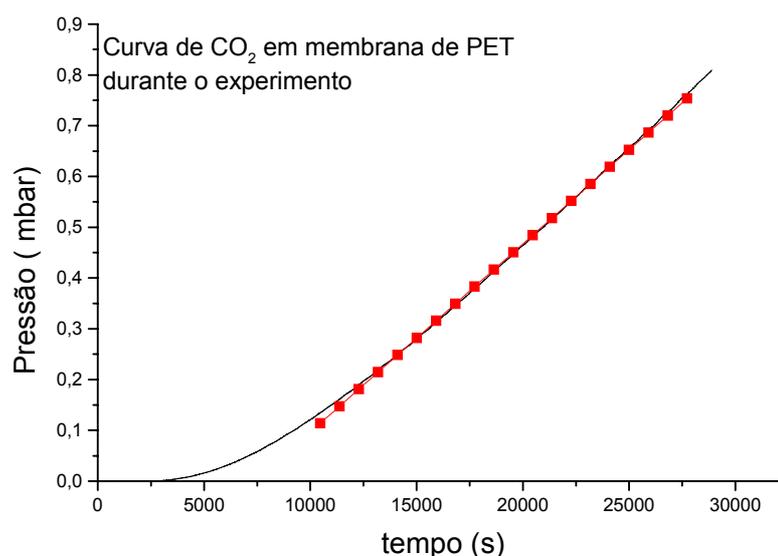


Figura 74: Curva experimental de pressão *versus* tempo obtidas para a membrana de PET, utilizando CO_2

As maiores fontes de erro no cálculo do coeficiente de difusão é a determinação do estado estacionário e determinação da espessura da membrana.

Para que se tenha uma boa determinação dos coeficientes de transporte é necessário ter segurança quanto ao tempo de retardo (θ). Para alguns autores, o chamado tempo de estado estacionário é atingido quando se alcança um período de $4-7\theta$, enquanto para outros este período é de 6θ . Nesta Tese o tempo de retardo usado foi de 6θ , com exceção de alguns experimentos quando se observava que com o tempo já não estava mais havendo modificações na curva foi usado 4θ .

Para se obter a curva real de pressão faz-se a subtração da curva obtida com o gás injetado pela curva de vácuo, e através da curva resultante extrai-se o cálculo da difusão dos gases na membrana.

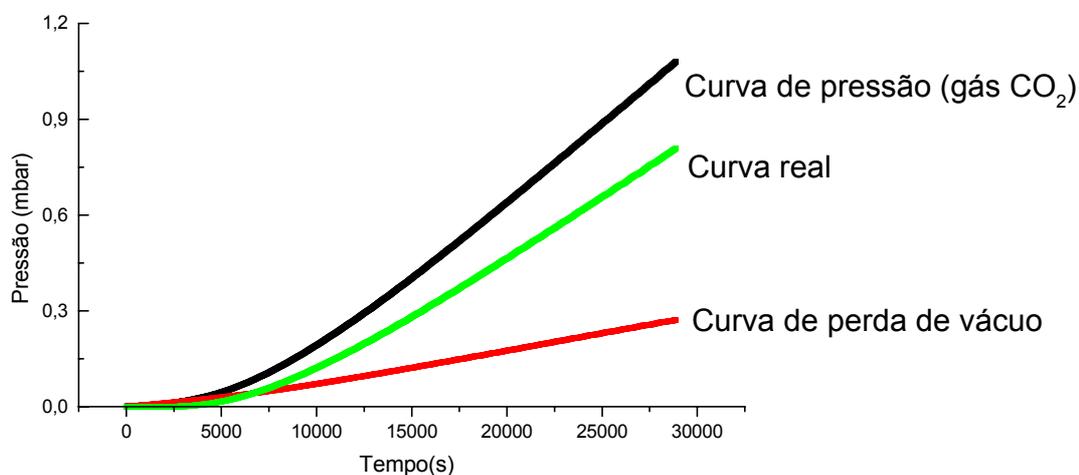


Figura 75: curvas experimentais de pressão *versus* tempo obtidas para a membrana de PET, utilizando CO₂

5.5.11.2 - Efeito do grau de Cristalinidade nas propriedades de transporte dos gases nas membranas do PET

Um fator que contribuiu para a melhoria das propriedades de barreira no PET e nos compósitos contendo mica foi o aumento do grau de cristalinidade. As amostras que sofreram recozimento, por diferentes tempos e temperaturas, alcançaram grau de cristalinidade bem mais alto (resultados apresentados no item 5.5.4.3) apresentando melhores propriedade de barreira, como é mostrado na Tabela 3.

Com o aumento do grau de cristalinidade, a permeabilidade das membranas diminui, tornando o PET mais impermeável a todos os gases em estudo. O aumento da cristalinidade das amostras torna os cristais maiores, além de diminuir os espaços vazios, aumentando o empacotamento e diminuindo a mobilidade molecular.

No caso da difusão e da solubilidade, os gráficos foram feitos para cada gás, para que ficasse mais claro, possibilitando uma melhor análise dos resultados.

Como foi observado, as membranas apresentaram um alto grau de impermeabilização ao CO_2 , sendo maior que ao He e ao H_2 , ($\text{CO}_2 > \text{He} > \text{H}_2$). Este fato foi atribuído ao tamanho médio (diâmetro molecular) dos gases em estudo. As membranas de PET apresentaram-se mais impermeáveis ao O_2 que ao CO_2 , resultado de acordo com o relatado na literatura.

Constatou-se que quanto maior é a impermeabilidade aos gases, menor é a sua difusão pela membrana, fato este que também pode ser atribuído ao tamanho médio dos gases e a perfeição dos cristais e suas disposições na matriz polimérica.

Observou-se ainda que durante as análises com os gases He e H_2 , o experimento era muito rápido. Os gases passavam pela membrana e chegavam ao estágio estacionário muito rápido, e na maioria das vezes não chegava a 2 minutos de análise.

Pelos resultados da Tabela 24 e da representação gráfica, pode-se ver que o gás que apresentou a maior solubilidade ao PET foi CO_2 . Este fato se dá provavelmente ao fato do volume crítico do gás ser o maior, sendo mais difícil a difusão e conseqüentemente apresentando a maior capacidade de sorção do gás na membrana. Em ordem crescente de resistência à solubilidade temos $\text{H}_2 > \text{He} > \text{O}_2 > \text{CO}_2$ com seus respectivos volumes críticos em ordem decrescente. A

solubilidade esta muito relacionada a disposição e ao empacotamento das cadeias e dos cristais nas matriz polimérica assim como da perfeição dos cristais e do volume livre existente na membrana [81]. Quanto mais irregular maior é a sorção do gás na membrana.

Tabela 24: Efeito do X_c do PET na permeação a gases

Amostra	Permeabilidade bar	Difusão cm^2/s	Solubilidade $\text{cm}^3/\text{cm}^3 \cdot \text{mmHg}$
CO₂			
PET	0,26	$9,01 \cdot 10^{-10}$	$2,87 \cdot 10^{-2}$
Annealing 80° por 72h	0,29	$8,99 \cdot 10^{-10}$	$3,24 \cdot 10^{-2}$
Annealing 80° por 120h	0,28	$11,10 \cdot 10^{-10}$	$2,56 \cdot 10^{-2}$
Annealing 120° por 2h	0,21	$8,14 \cdot 10^{-10}$	$2,61 \cdot 10^{-2}$
Annealing 180° por 3min	0,20	$6,83 \cdot 10^{-10}$	$2,92 \cdot 10^{-2}$
O₂			
PET	$4,42 \cdot 10^{-2}$	$4,70 \cdot 10^{-9}$	$9,41 \cdot 10^{-4}$
Annealing 80° por 72h	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$6,34 \cdot 10^{-9}$	$9,99 \cdot 10^{-4}$
Annealing 80° por 120h	$5,2 \cdot 10^{-2}$	$6,48 \cdot 10^{-9}$	$8,10 \cdot 10^{-4}$
Annealing 120° por 2h	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$6,96 \cdot 10^{-9}$	$5,20 \cdot 10^{-4}$
Annealing 180° por 3min	$0,11 \cdot 10^{-2}$	$1,53 \cdot 10^{-9}$	$7,33 \cdot 10^{-4}$
He			
PET	2,80	$8,06 \cdot 10^{-6}$	$3,47 \cdot 10^{-5}$
Annealing 80° por 72h	2,8		
Annealing 80° por 120h	2,95	$2,23 \cdot 10^{-6}$	$7,52 \cdot 10^{-5}$
Annealing 120° por 2h	1,82	$2,43 \cdot 10^{-6}$	$11,37 \cdot 10^{-5}$
Annealing 180° por 3min	1,30	$0,41 \cdot 10^{-6}$	$31,50 \cdot 10^{-5}$
H₂			
PET	1,64	$5,36 \cdot 10^{-7}$	$3,06 \cdot 10^{-4}$
Annealing 80° por 72h	1,72	$5,39 \cdot 10^{-7}$	$5,32 \cdot 10^{-4}$
Annealing 80° por 120h	1,74	$4,58 \cdot 10^{-7}$	$3,60 \cdot 10^{-4}$
Annealing 120° por 2h	1,07	$4,39 \cdot 10^{-7}$	$1,40 \cdot 10^{-4}$
Annealing 180° por 3min	0,73	$1,69 \cdot 10^{-7}$	$4,22 \cdot 10^{-4}$

$$1 \text{ bar} = 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2/\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$$

As figuras a seguir mostram os resultados apresentados na tabela em forma de gráfico.

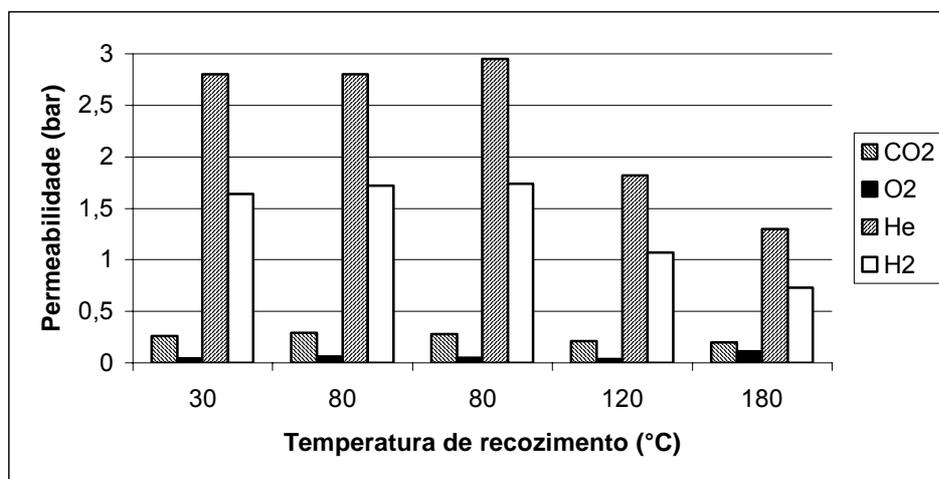


Figura 76: Efeito do Xc do PET na permeação dos gases na membrana do PET

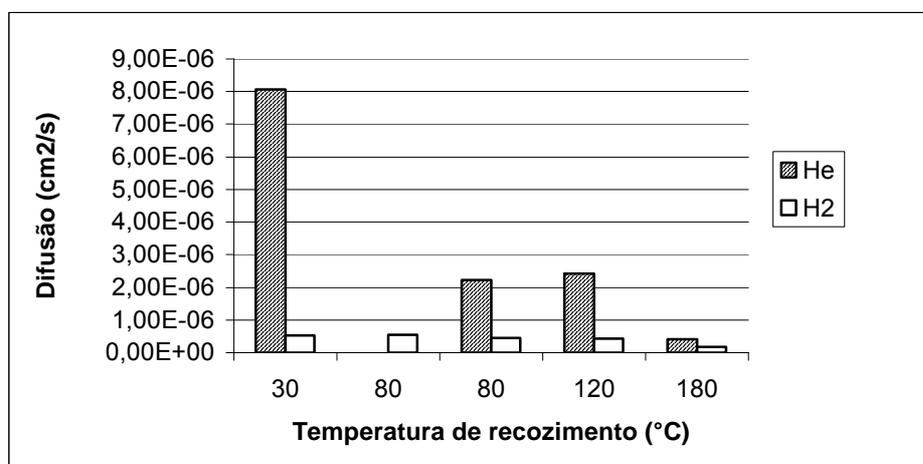
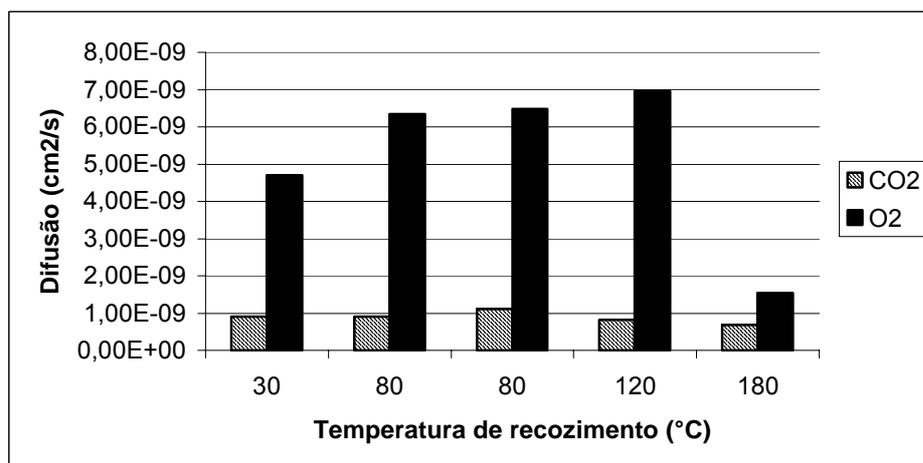


Figura 77: Efeito do Xc do PET na difusão dos gases na membrana do PET

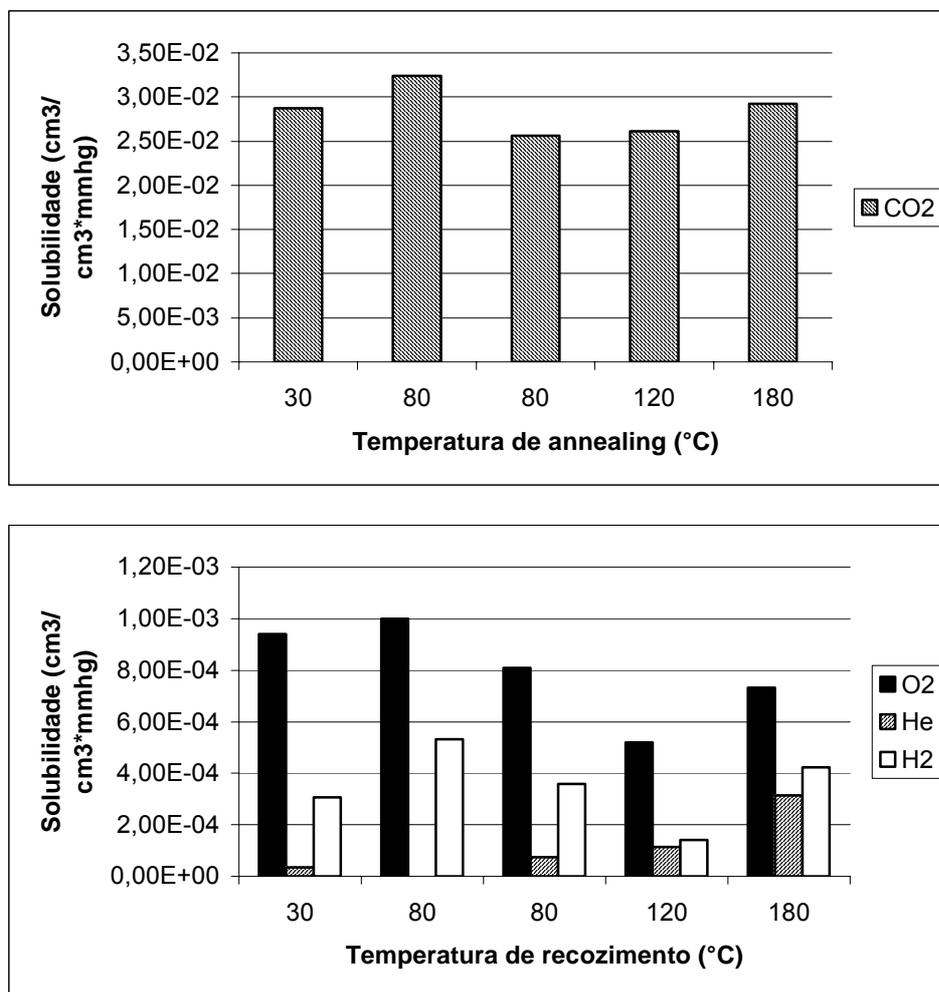


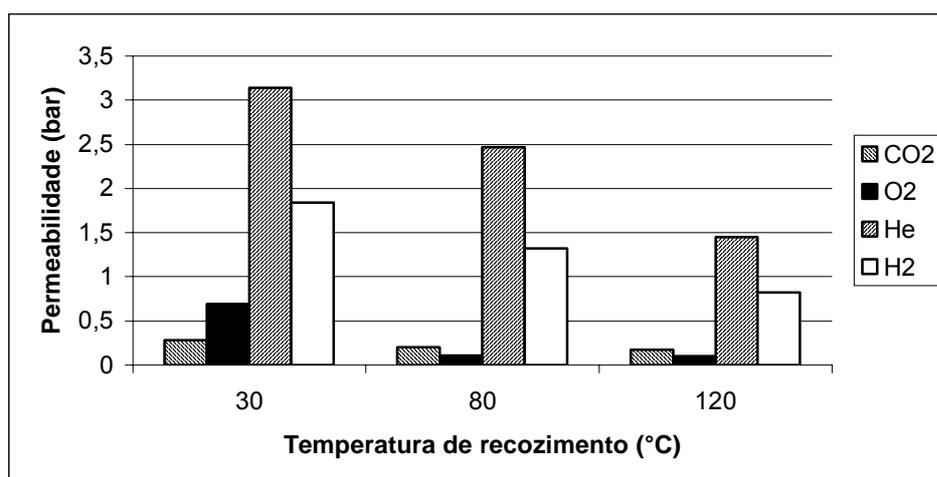
Figura 78: Efeito do X_c do PET na permeação dos gases na membrana do PET

5.5.11.3 - Efeito do grau de Cristalinidade nas propriedades de transporte dos gases nas membranas do PET/ mica muscovita

As Tabelas 25 e 26 e as Figuras de 78 a 83 indicam uma pequena melhora das propriedades de barreira dos compósitos contendo 2 e 10% de mica, respectivamente, com o aumento da cristalinidade. Foi observado que com o aumento da cristalinidade a carga pouco influenciou nas propriedades de barreira dos compósitos. O recozimento sofrido pelas amostras, o grau de organização das cadeias e a boa formação dos cristais foram o bastante para elevar as propriedades de barreira das membranas consideravelmente.

Tabela 25: Efeito do X_c do compósito PET/mica (98/2) na permeação a gases

Amostra	Permeabilidade bar	Difusão cm^2/s	Solubilidade $\text{cm}^3/\text{cm}^3 \cdot \text{mmHg}$
CO₂			
2% de mica	0,28	$10,59 \cdot 10^{-10}$	$26,40 \cdot 10^{-3}$
Annealing 80° por 120h	0,20	$8,08 \cdot 10^{-10}$	$24,70 \cdot 10^{-3}$
Annealing 120° por 2h	0,17	$6,63 \cdot 10^{-10}$	$25,40 \cdot 10^{-3}$
O₂			
2% de mica	0,69	$6,78 \cdot 10^{-9}$	$1,04 \cdot 10^{-3}$
Annealing 80° por 120h	0,11	$4,8 \cdot 10^{-9}$	$2,20 \cdot 10^{-3}$
Annealing 120° por 2h	0,10	$0,93 \cdot 10^{-9}$	$10,75 \cdot 10^{-3}$
He			
2% de mica	3,14	$2,94 \cdot 10^{-6}$	$10,7 \cdot 10^{-5}$
Annealing 80° por 120h	2,47	$2,08 \cdot 10^{-6}$	$11,8 \cdot 10^{-5}$
Annealing 120° por 2h	1,45	$1,64 \cdot 10^{-6}$	$8,82 \cdot 10^{-5}$
H₂			
2% de mica	1,84	$5,02 \cdot 10^{-7}$	$3,67 \cdot 10^{-4}$
Annealing 80° por 120h	1,32	$3,50 \cdot 10^{-7}$	$3,77 \cdot 10^{-4}$
Annealing 120° por 2h	0,82	$3,21 \cdot 10^{-7}$	$2,56 \cdot 10^{-4}$

Figura 79: Efeito do X_c do PET na permeabilidade dos gases na membrana do PET/mica muscovita (98/2)

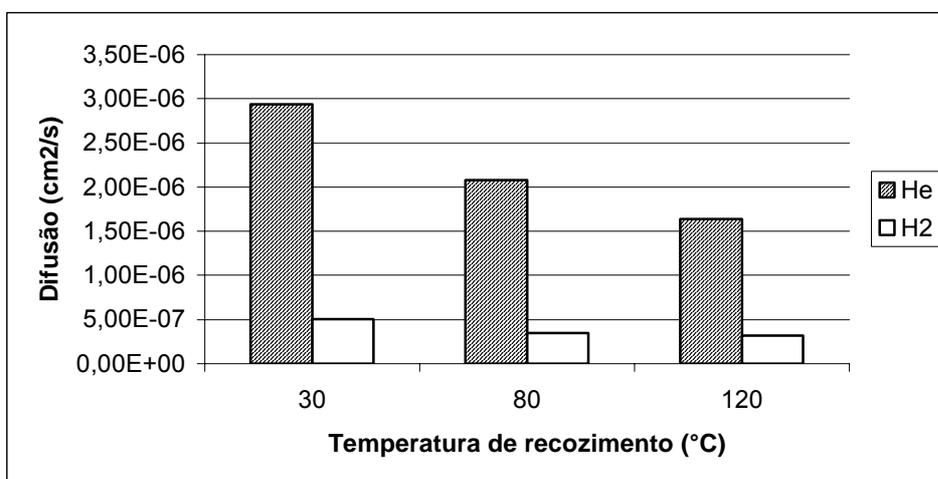
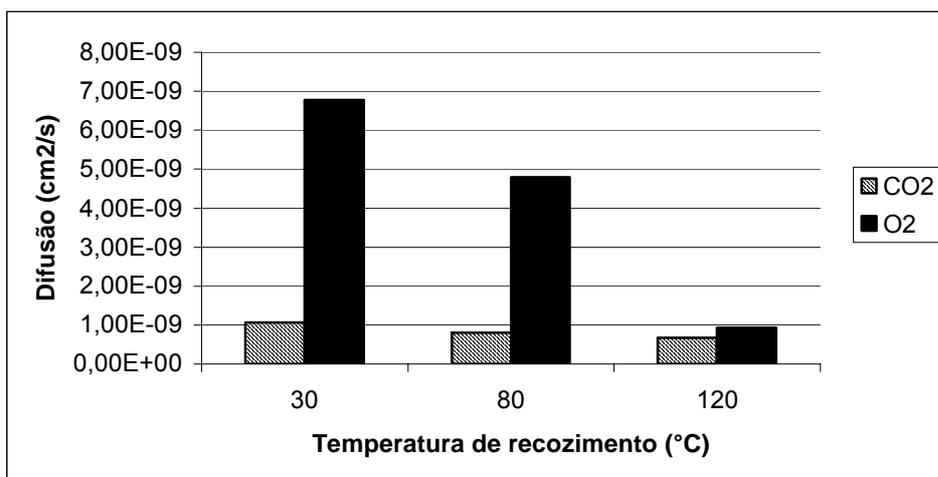
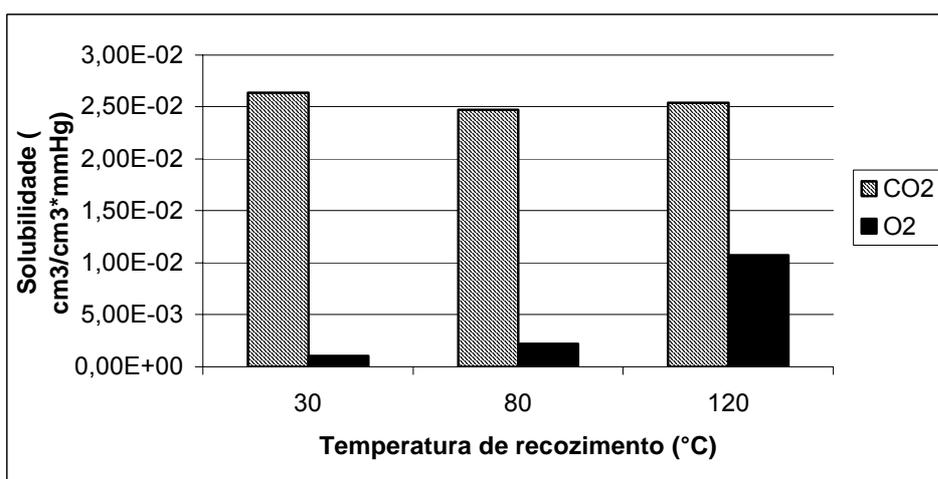


Figura 80: Efeito do X_c do PET na difusão dos gases na membrana do PET/mica muscovita (98/2)



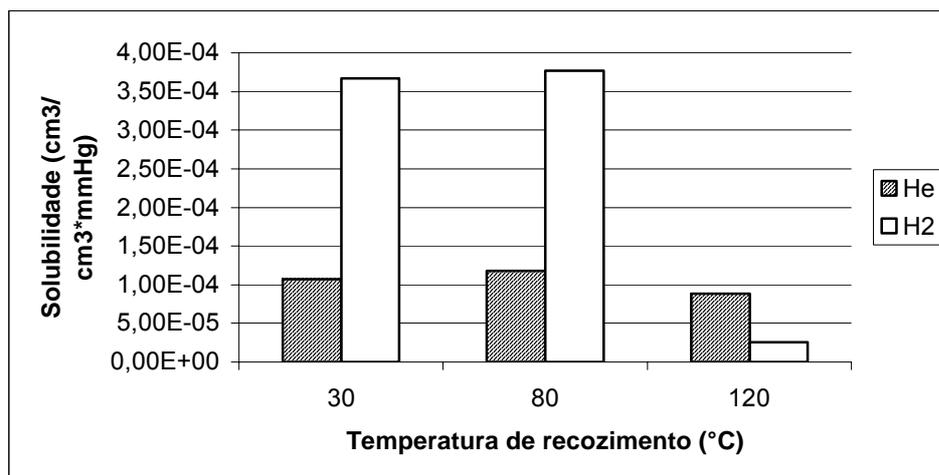


Figura 81: Efeito do X_c do PET na solubilidade dos gases na membrana do PET/mica muscovita (98/2)

Tabela 26: Efeito do X_c do composto PET/mica (90/10) na permeação a gases

Amostra	Permeabilidade bar	Difusão cm^2/s	Solubilidade $\text{cm}^3/\text{cm}^3*\text{mmHg}$
CO₂			
10% de mica	0,16	$12,2*10^{-10}$	$12,87*10^{-3}$
Annealing 80° por 120h	0,24	$10,89*10^{-10}$	$22,90*10^{-3}$
Annealing 120° por 2h	0,19	$6,01*10^{-10}$	$31,33*10^{-3}$
O₂			
10% de mica	$7,11*10^{-2}$	$6,78*10^{-9}$	$1,04*10^{-3}$
Annealing 80° por 120h	$4,4*10^{-2}$	$7,59*10^{-9}$	$0,59*10^{-3}$
Annealing 120° por 2h	$4,1*10^{-2}$	$2,66*10^{-9}$	$1,55*10^{-3}$
He			
10% de mica	2,82	$1,90*10^{-6}$	$14,9*10^{-5}$
Annealing 80° por 120h	2,74	$2,32*10^{-6}$	$11,8*10^{-5}$
Annealing 120° por 2h	1,46	$1,49*10^{-6}$	$9,82*10^{-5}$
H₂			
10% de mica	1,54	$4,41*10^{-7}$	$3,50*10^{-4}$
Annealing 80° por 120h	1,60	$6,31*10^{-7}$	$2,53*10^{-4}$
Annealing 120° por 2h	0,84	$3,35*10^{-7}$	$2,50*10^{-4}$

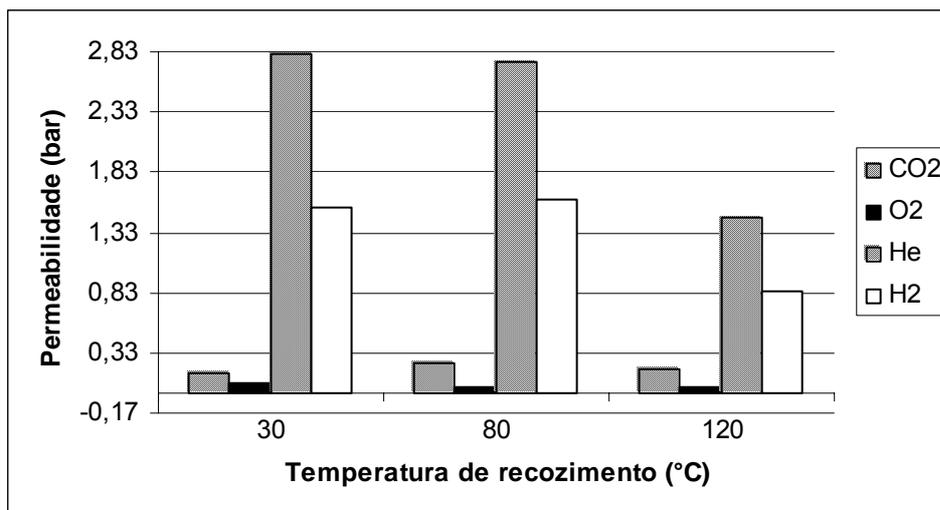


Figura 82: Efeito do X_c do PET na permeabilidade dos gases na membrana do PET/mica muscovita (90/10)

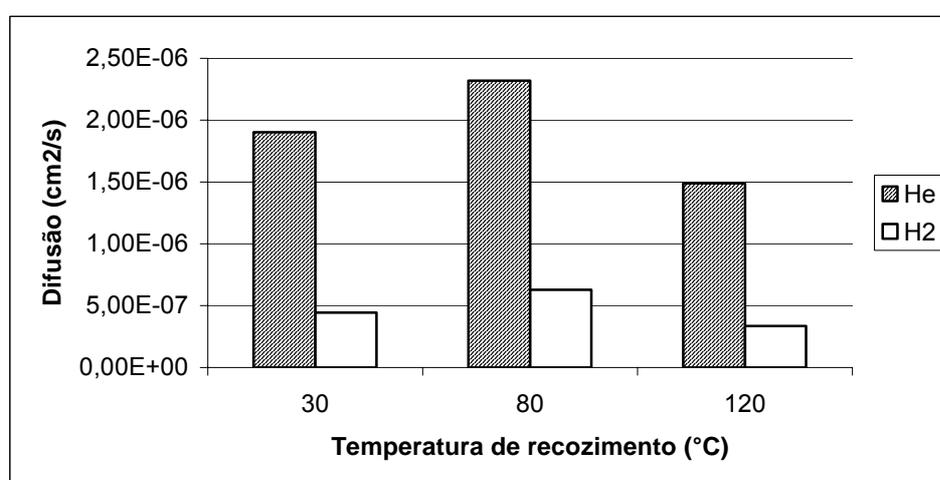
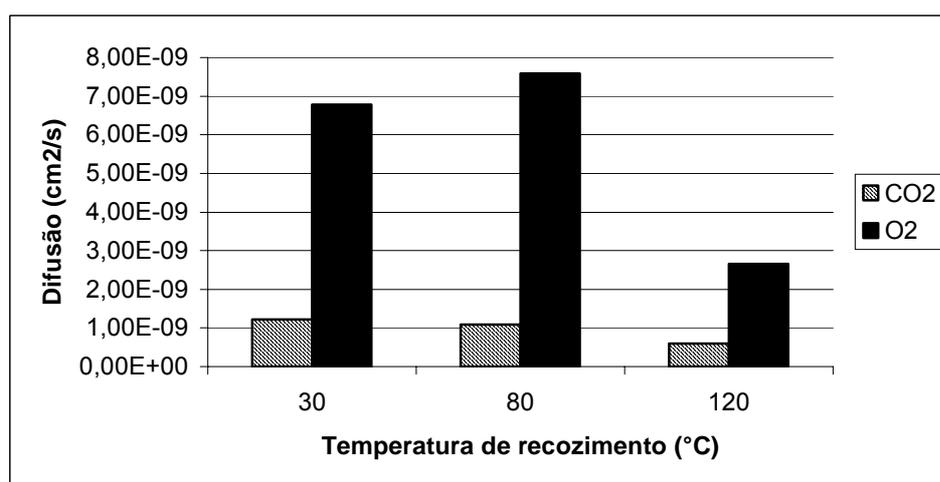


Figura 83: Efeito do X_c do PET na difusão dos gases na membrana do PET/mica muscovita (90/10)

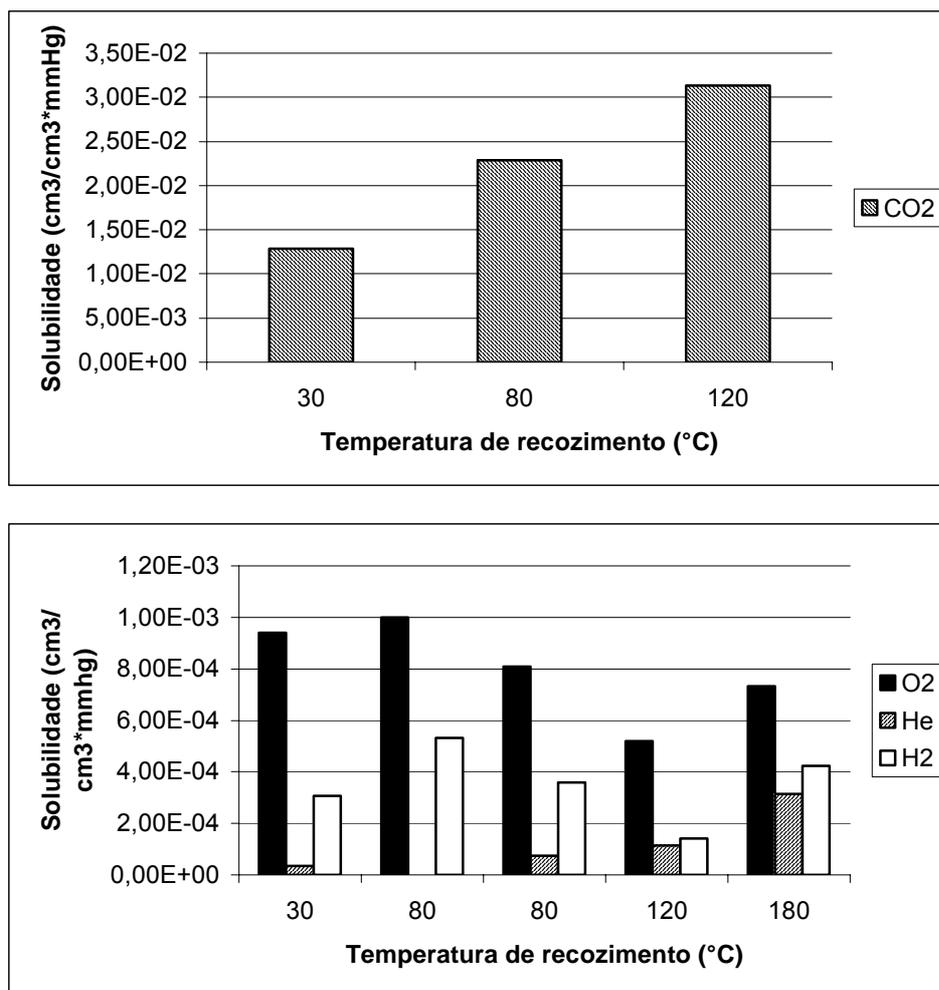


Figura 84: Efeito do X_c do PET na solubilidade dos gases na membrana do PET/mica muscovita (90/10)

5.5.11.4 - Efeito da mica muscovita nas propriedades de transporte dos gases nas membranas do PET/ mica muscovita

A Tabela 27 e Figuras 84 a 86 mostram a permeabilidade, o coeficiente de difusão e a solubilidade do PET e dos compósitos formados por PET e mica muscovita *in natura*, nas concentrações 0, 2, 5 e 10%, feitas a temperatura de 30°C. Esta tabela mostra resultados do transporte dos gases através das membranas, levando em conta a quantidade de carga existente nos compósitos, já que a cristalinidade praticamente não varia (dados da cristalinidade no 5.5.4.3).

Observa-se que somente com o CO₂ é possível notar uma diminuição na permeabilidade da membrana com adição de 10% de carga ao polímero. Com quantidades menores, este resultado não foi visto. A difusão e a solubilidade praticamente não variaram. Este fato nos leva a concluir que as propriedades da

barreira dos compósitos são regidas pelo PET pois a adição da mica muscovita, apesar de ser uma carga lamelar, não alterou o caminho percorrido pelos gases.

A adição de cargas em polímeros leva muitas vezes a modificações nos coeficientes de transporte. No caso das membranas estudadas neste trabalho, observou-se que o coeficiente de transporte a gases não variou muito do PET para os compósitos com os diferentes gases usados. Para Ward e colaboradores [56] por ter grandes dimensões em suas partículas, a mica não resiste ao processamento e se fragmenta reduzindo seu tamanho e não chegando a influenciar no caminho percorrido pelos gases.

Tabela 27: Efeito da carga nos compósitos PET/mica muscovita na permeação a gases

CO ₂	Permeabilidade (bar)	Difusão cm ² /s)	Solubilidade cm ³ / cm ³ *mmHg
PET	026	9,01*10 ⁻¹⁰	2,87*10 ⁻²
2% de mica	0,28	10,6*10 ⁻¹⁰	2,64*10 ⁻²
5% de mica	0,27	11,1*10 ⁻¹⁰	2,53*10 ⁻²
10% de mica	0,16	12,2*10 ⁻¹⁰	2,54*10 ⁻²
O ₂			
PET	4,42*10 ⁻²	4,70*10 ⁻⁹	0,94*10 ⁻³
2% de mica	6,92*10 ⁻²	4,20*10 ⁻⁹	1,65*10 ⁻³
5% de mica	6,55*10 ⁻²	8,16*10 ⁻⁹	0,80*10 ⁻³
10% de mica	7,11*10 ⁻²	6,78*10 ⁻⁹	1,04*10 ⁻³
He			
PET	2,80	8,06*10 ⁻⁶	0,34*10 ⁻⁴
2% de mica	3,14	2,94*10 ⁻⁶	1,07*10 ⁻⁴
5% de mica	3,01	2,74*10 ⁻⁶	1,1*10 ⁻⁴
10% de mica	2,82	1,90*10 ⁻⁶	1,49*10 ⁻⁴
H ₂			
PET	1,64	5,36*10 ⁻⁷	3,06*10 ⁻⁴
2% de mica	1,84	5,02*10 ⁻⁷	3,67*10 ⁻⁴
5% de mica	1,70	8,67*10 ⁻⁷	1,96*10 ⁻⁴
10% de mica	1,54	4,41*10 ⁻⁷	3,50*10 ⁻⁴

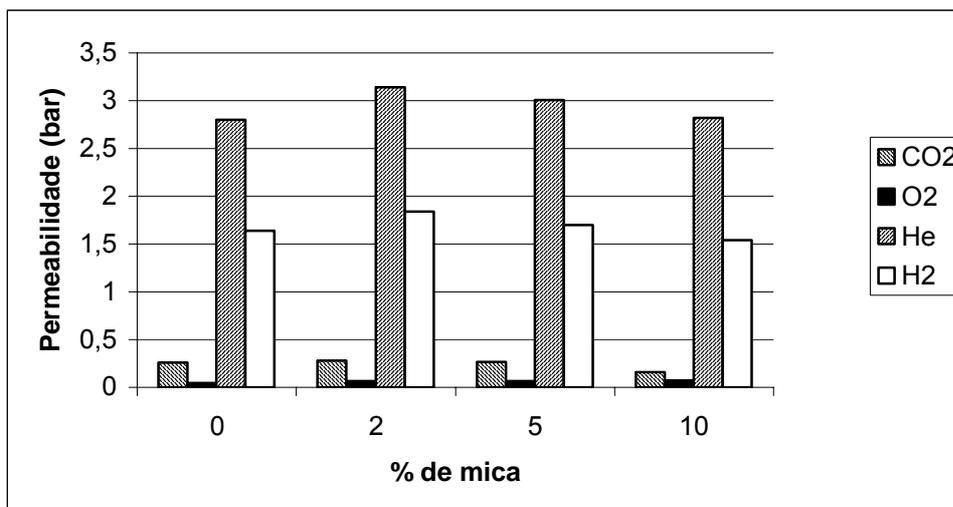


Figura 85: Efeito da carga nos compósitos PET/mica na permeabilidade a gases

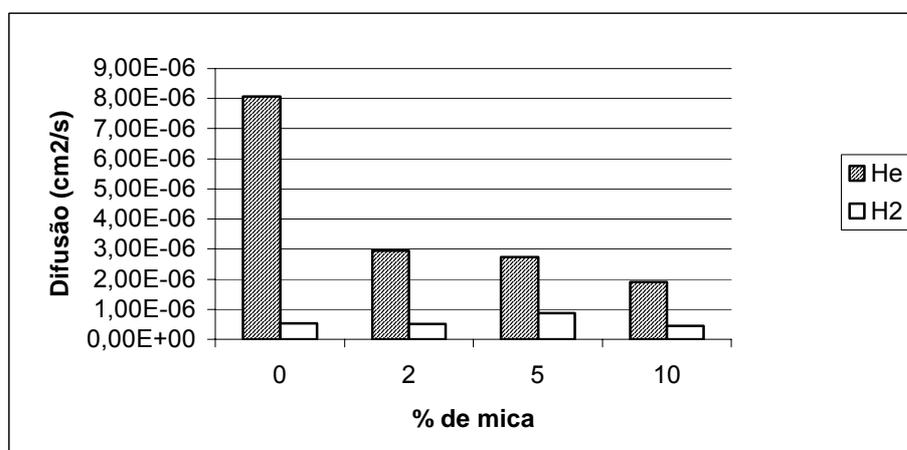
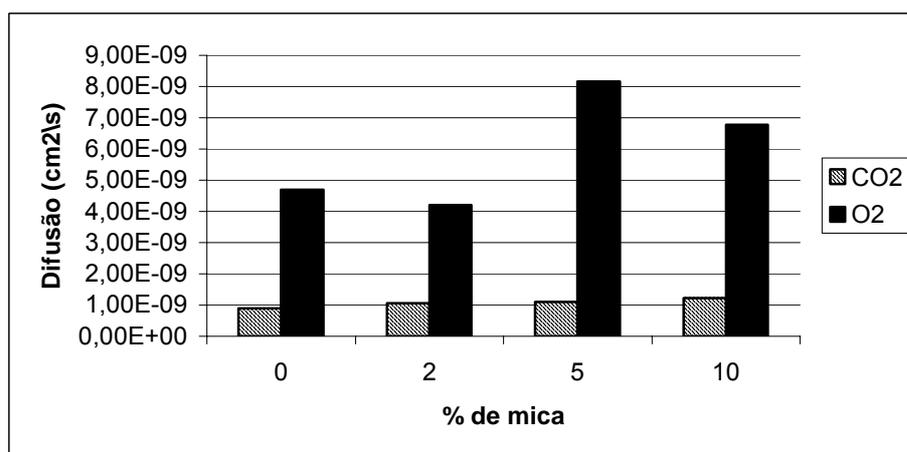


Figura 86: Efeito da carga nos compósitos PET/mica na difusão a gases

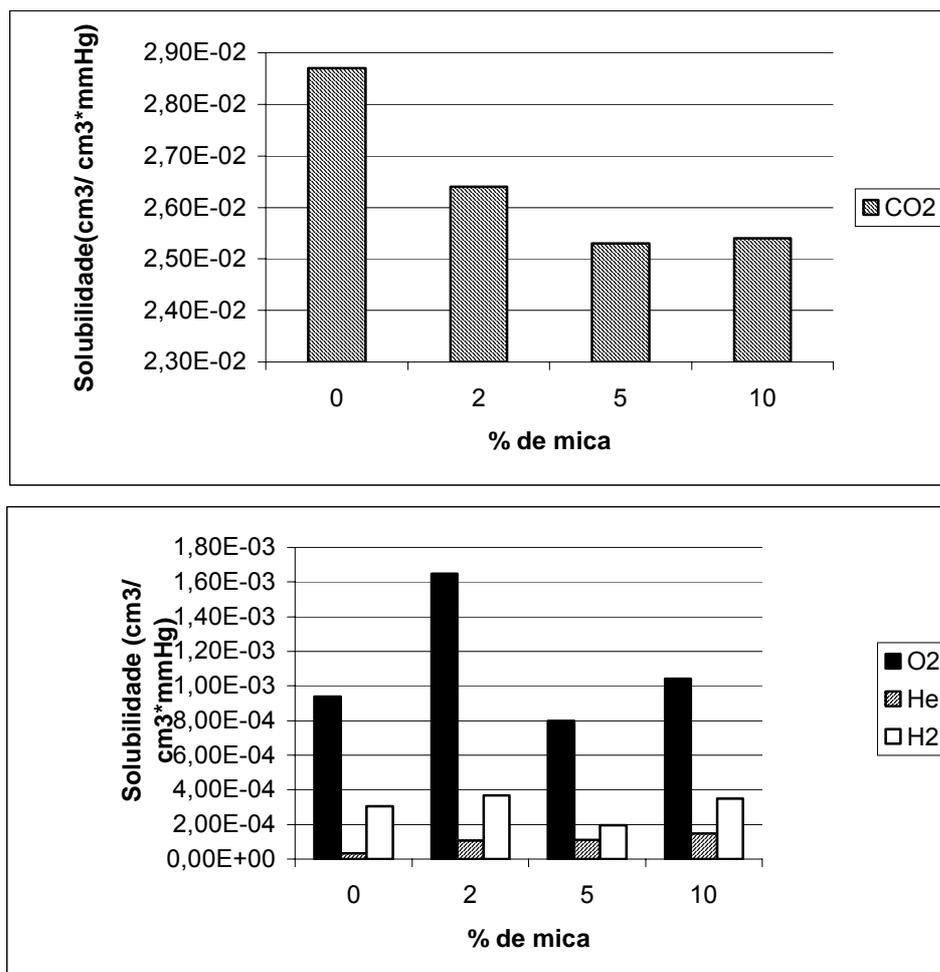


Figura 87: Efeito da carga nos compósitos PET/mica na solubilidade a gases

5.6 - COMPÓSITOS PET/ MICA MUSCOVITA ORGANOFÍLICA

Os compósitos contendo mica muscovita organofílica ficaram muito quebradiços devido a fragmentação durante o processamento. Desta forma não foi possível caracterizar os compósitos quanto à propriedades mecânicas e transporte a gases. No caso das propriedades mecânicas não foi possível confeccionar os corpos de prova, o material apresentou-se muito frágil e rompia antes mesmo de iniciar o ensaio. Para o transporte a gases, a membrana se rompia dentro da célula de permeabilidade quando o gás era injetado, não resistindo à pressão. A caracterização morfológica, estrutural, térmica e termo-dinâmico-mecânica dos compósitos organofílicos foi realizada, sendo apresentada a seguir.

5.6.1 - Peso molecular

A Tabela 28 comprova a alta degradação da matriz polimérica nos compósitos PET/mica muscovita organofílica. Com a hidrólise do material o peso molecular teve uma diminuição de aproximadamente 25% em relação ao PET puro processado nas mesmas condições. Da mesma forma a polidispersão aumentou em torno de 15%.

Acredita-se que dois fatores foram cruciais para este comportamento da amostra: 1) as cadeias do sal de amônio não suportaram a temperatura de processamento e degradaram, tornando o polímero muito quebradiço; e 2) o cisalhamento acompanhado de alta temperatura e processamento duplo causaram a quebra excessiva das cadeias poliméricas. Desta forma, não foi possível moldar estes compósitos, como resultado da degradação molecular, o material resultante apresentou comportamento muito frágil, não resistindo a nenhuma força aplicada.

Tabela 28: Peso molecular e polidispersão do PET puro e da matriz polimérica dos compósitos com 2, 5, 10 e 15 % de carga

Amostra	Mn	Mw	Polidispersão
PET	10600	28000	2.64
PET / 2% mica organofílica	6700	20900	3.10
PET / 5% mica organofílica	8400	25600	3.06
PET / 10% mica organofílica	7500	23100	3.07
PET / 15% mica organofílica	7000	21000	3.02

5.6.2 - Caracterização estrutural e morfológica

5.6.2.1 - Difração de raios-X a altos ângulos (WAXS)

Para fazer uma análise estrutural dos compósitos foram realizadas análises de raios-X. Esperava-se que com o tratamento do filossilicato e o alto cisalhamento no polímero fundido as lâminas da mica abrissem, pois, foi visto por SEM que as lâminas estavam mais suscetíveis a separação. Pelos resultados de raios-X (Figura 87 e Tabela 29) observou-se que essas mudanças na estrutura no nível de dispersão das lâminas de mica nos cadeia dos compósitos não existiram. A distância

interplanar do eixo \vec{c} 001 não variou como se esperava, comprovando que não houve separação das lâminas da mica muscovita organofílica.

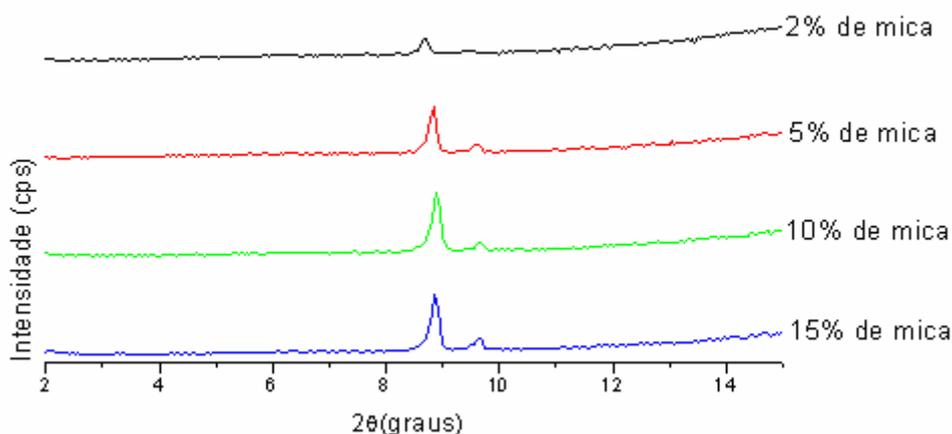


Figura 88: Curvas de WAXD dos compósitos contendo mica organofílica

Tabela 29: Dados cristalográficos da mica-Na + CETREMIDE e dos compósitos contendo mica organofílica

Amostra	2θ (graus)	Distância interplanar (Å)
mica organofílica	9,05	9,8
2% de mica organofílica	8,68	10,3
5% de mica organofílica	9,82	10,0
10% de mica organofílica	8,88	9,95
15% de mica organofílica	8,86	9,98

5.6.2.2 - Análise morfológica

As fotomicrografias (Figura 88) mostram a distribuição da carga nos compósitos. É possível observar que a mica não alterou sua estrutura em função do cisalhamento, ela continuou com a dispersão e a aparência semelhantes a mica *in natura* nos compósitos. Outro fator que pode ser observado é que além de toda etapa de lavagem da mica após o tratamento com o sal de amônio (Cetremide), ainda existem vestígios deste nas amostras. Isto pode ter contribuído de certa forma para um aumento na degradação dos compósitos, já que o Cetremide tem uma degradação inicial em torno de 200°C. Com 15% de mica, há aglomerações de

forma análoga em mica *in natura*, porém observa-se também partículas de mica com dimensões inferiores, dispostas aleatoriamente na matriz, que provavelmente foram sendo quebradas durante o processamento.

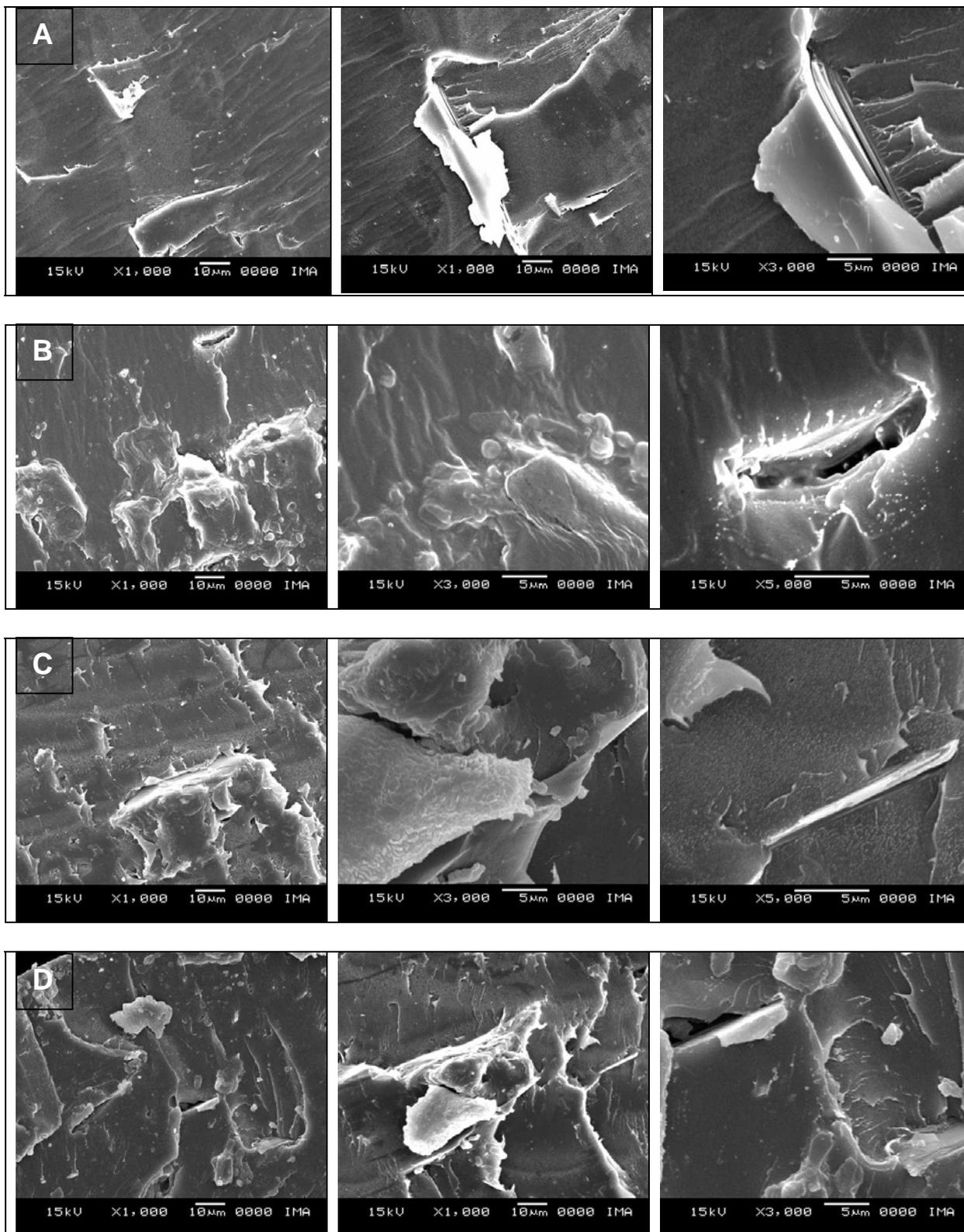


Figura 89: Fotomicrografias com um aumento de 1000, 3000 e 5000x dos compósitos contendo mica muscovita organofílica: A)2% B) 5% C) 10% e D) 15%

5.6.3 - Análise térmica

A figura 89 mostra curvas de DSC no primeiro aquecimento e a figura 90 no segundo aquecimento dos compósitos PET/mica muscovita organofílica. As temperaturas de cristalização no aquecimento (T_{ch}), temperatura de cristalização no resfriamento (T_{cc}), de fusão cristalina (T_m) e o grau de cristalinidade (X_c) do PET e dos compósitos estão relatadas na Tabela 29. Na Tabela 31 são mostrados os valores de calor de cristalização (ΔH_c) no primeiro aquecimento e no resfriamento e calor de fusão (ΔH_f) dos materiais no primeiro e segundo aquecimento.

O que se observa, é uma tendência da mica de funcionar como agente nucleante como acontece nos compósitos de mica *in natura*. O tratamento da mica não influenciou nas propriedades térmicas dos compósitos e nem na cristalinidade. Este fato pode ser afirmado, já que a preparação dos corpos de prova foi padronizada para compósitos de mica muscovita *in natura* e mica organofílica.

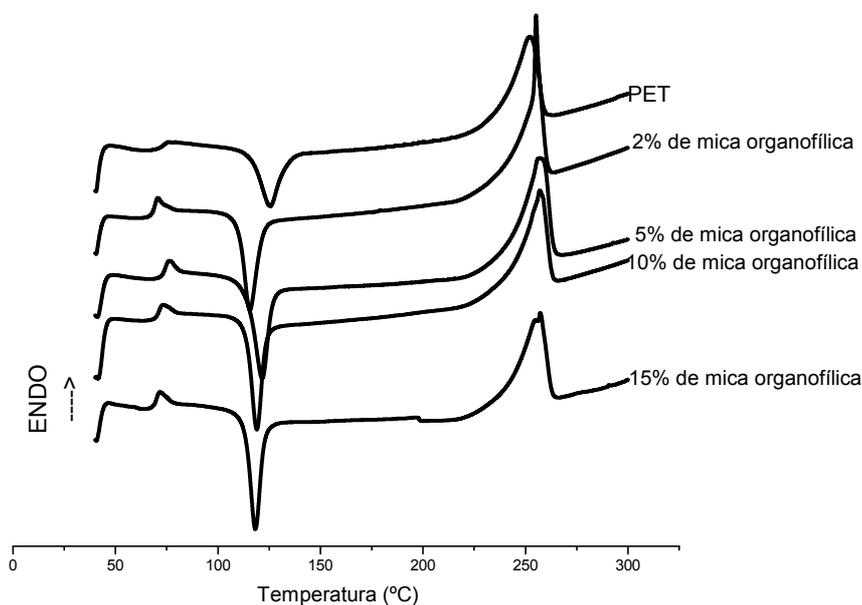


Figura 90: Curvas de DSC no aquecimento para o PET e para os compósitos

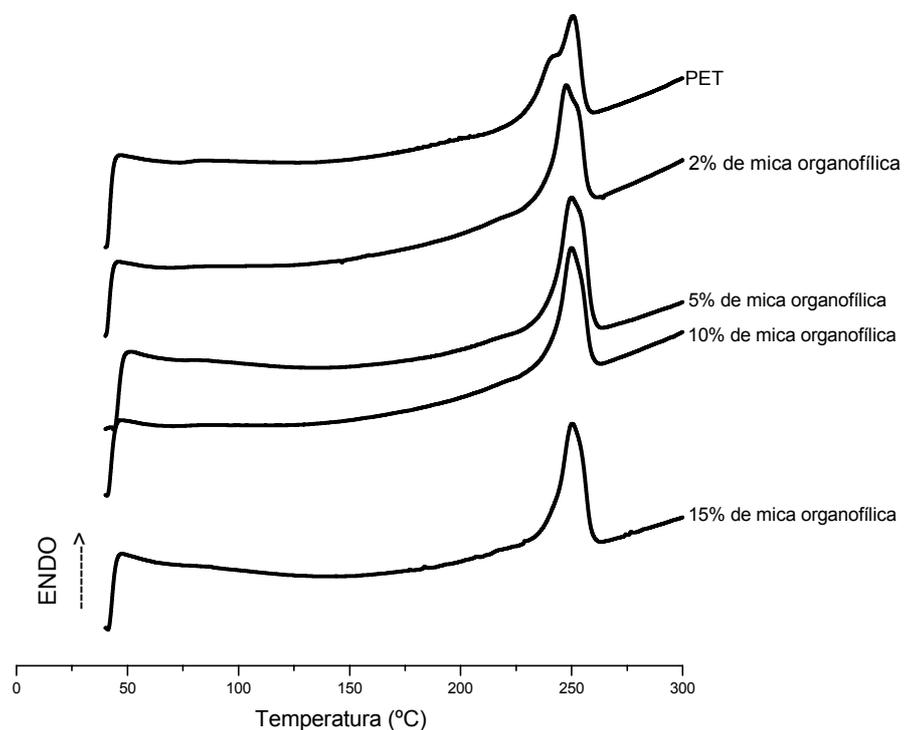


Figura 91: Curvas de DSC no segundo aquecimento para o PET e para os compósitos

Tabela 30: Valores de T_{ch} , T_{cc} , T_m e X_c para o PET e os compósitos PET/mica

Amostra		T_{ch} (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)	X_c (%)	X_c (%)
PET		125	194	252	13,0	26,0
Mica Organofílica	2%	115	213	255	19,7	27,0
	5%	121	211	256	14,0	27,0
	10%	119	214	257	13,0	28,0
	15%	118	214	257	13,0	27,0

Tabela 31: Valores de calor de cristalização (ΔH_c) e fusão (ΔH_f) para o PET e os compósitos contendo mica

Amostra		Cristalização		Fusão	
		ΔH_c (J/g) 1° Aquecimento	ΔH_c (J/g) Resfriamento	ΔH_f (J/g) 1° Aquecimento	ΔH_f (J/g) 2° Aquecimento
PET		-22	-41	40	35
Mica Organofílica	2%	-31	-48	50	43
	5%	-25	-44	45	37
	10%	-22	-45	42	38
	15%	-20	-39	39	35

5.6.4 - Análise termodinâmico-mecânico

A Figura 91 mostra os ensaios de DMTA feitos nas amostras de 2, 5, e 10% de mica muscovita organofílica. As amostras que continham 15% de mica romperam antes do término do ensaio, não apresentando resultados conclusivos.

Praticamente não houve mudanças nas temperaturas das relaxações secundárias (relaxação β) dos compósitos que contém mica tratada. Em relação ao PET puro, pode-se notar uma diferença de aproximadamente 7°C em relação aos compósitos. Entretanto, a relação entre os compósitos praticamente não varia indicando que o teor de mica utilizado não alterou a mobilidade da cadeia a baixas temperaturas, como mostram a Figura 91 e Tabela 32.

Já o componente que indica a elasticidade (E'') do material variou um pouco mais, como mostra a Tabela 32. Houve diminuição da temperatura em relação ao PET, indicando perda de elasticidade do material em presença de mica a baixas temperaturas.

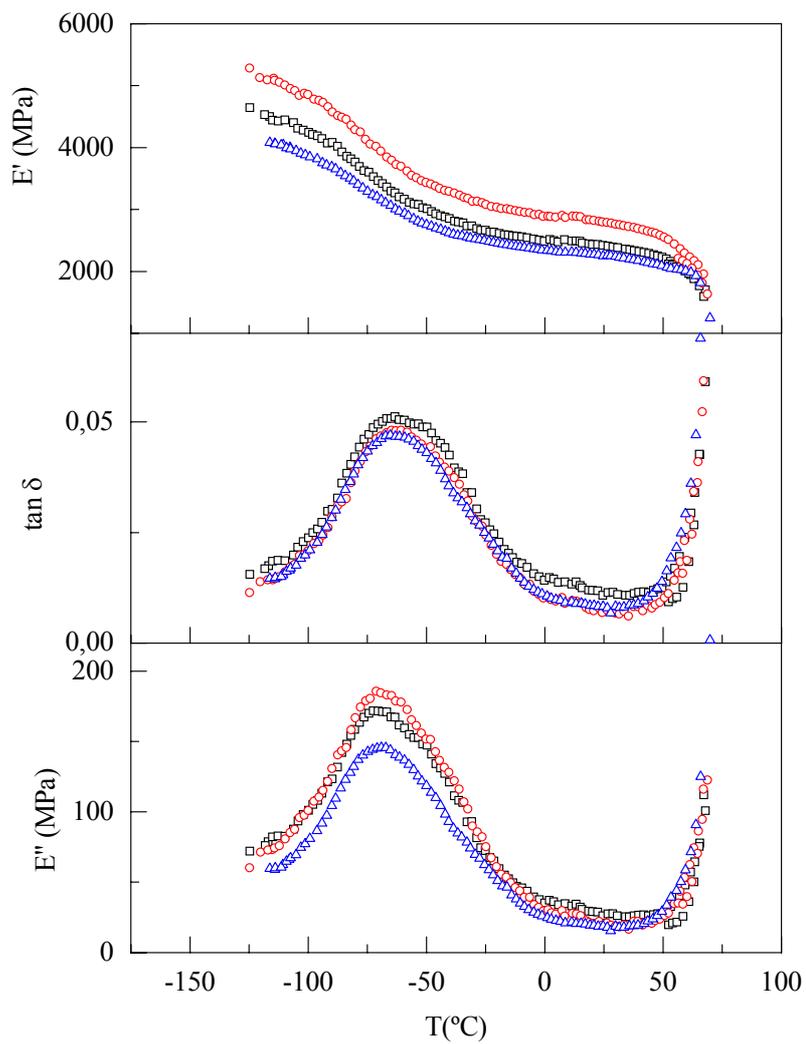
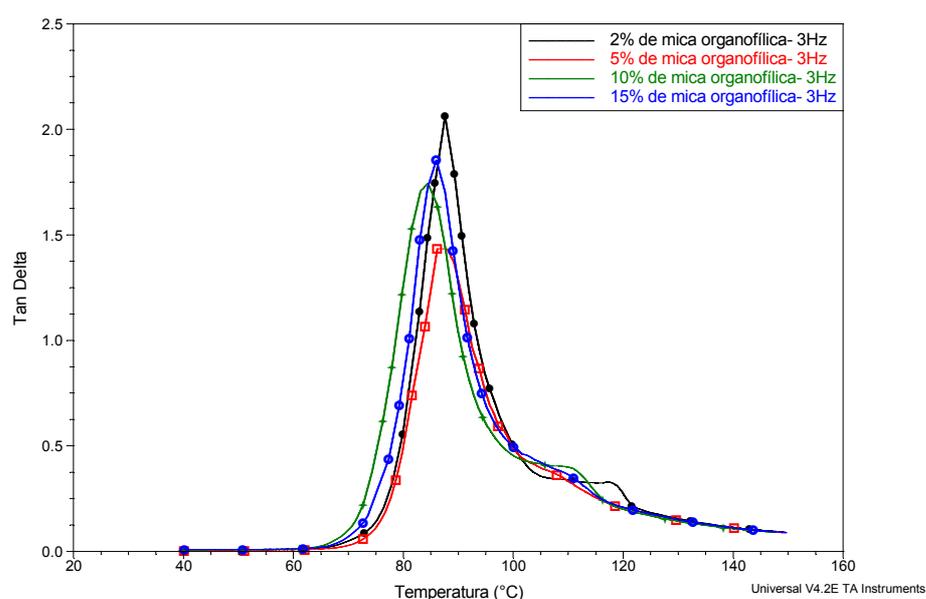


Figura 92: Efeito da temperatura na relaxação 3Hz do PET e dos compósitos PET/mica
○2% de mica, ○5% de mica, ▼10% de mica

Tabela 32: Temperatura e energia de ativação da relaxação β e módulo de armazenamento para PET e PET/ mica muscovita

PET/ Mica muscovita	Relaxação β			
	Tan δ		E''	
	T (°C) *	E _a (KJ mol ⁻¹)	T (°C)*	E _a (KJ mol ⁻¹)
100/0	-67.5	68.8	-73,9	74,6
98/2	-60,2	70,4	-68,1	71,3
95/5	-63,3	75,3	-60,4	73,0
90/10	-61.3	72,9	-62,0	69

Em temperaturas entre 40 e 150°C foi possível realizar o experimento também com 15% de mica. Observa-se que praticamente não houve mudanças na temperatura de transição vítrea, todos os valores de T_g estão entre 76 e 79°C e não seguem uma tendência, indicando que o tratamento da mica para torná-la organofílica não aumentou sua interação com o polímero. O mesmo se pode observar em relação aos módulos de perda e armazenamento, que também não variaram com a adição da carga organofílica.

Figura 93: Efeito da temperatura na T_g do PET e dos compósitos PET/mica organofílica

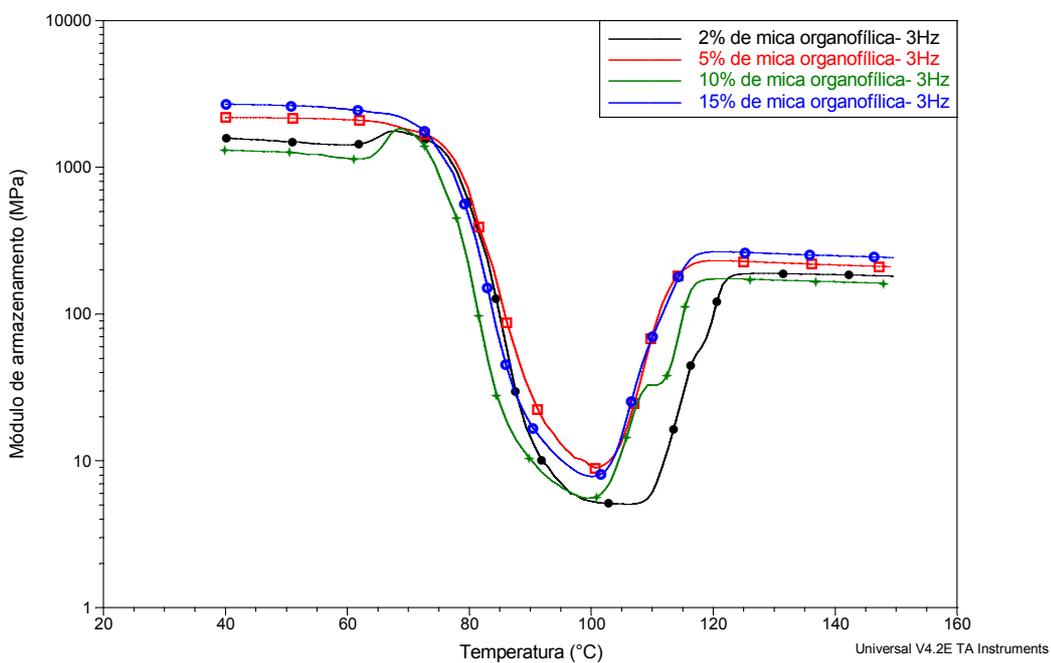


Figura 94: Efeito da temperatura na relaxação do PET e dos compósitos PET/mica organofílica

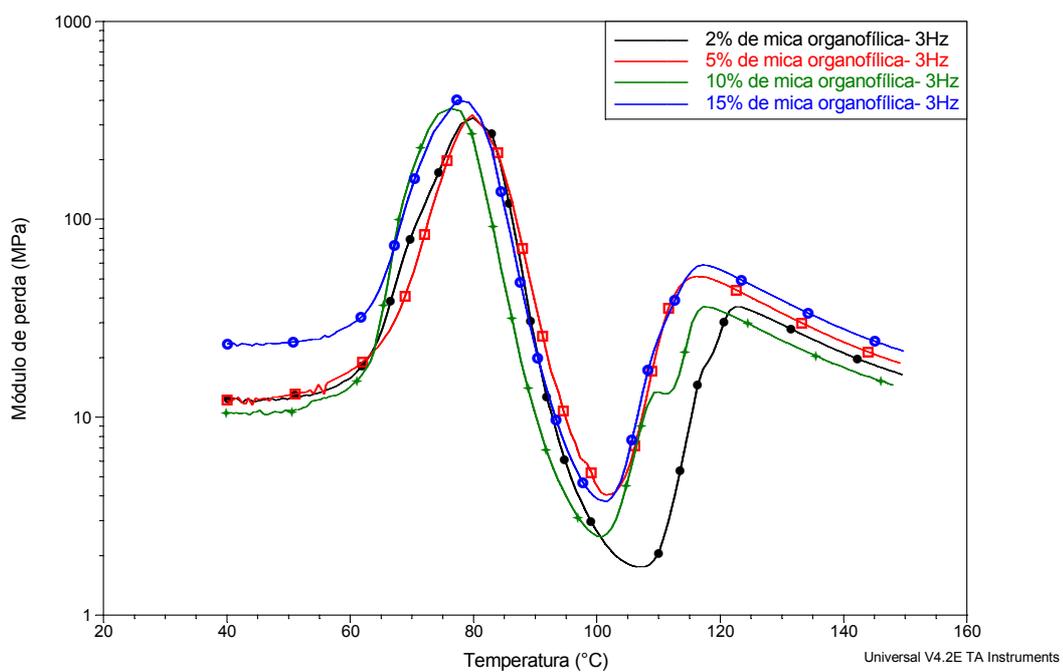


Figura 95: Efeito da temperatura na relaxação do PET e dos compósitos PET/mica organofílica

5.6.5 - Reologia

A Figura 95 mostra a variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos compósitos PET/mica muscovita organofílica obtidos na extrusora mono-roscas. Verifica-se que, diferentemente dos compósitos PET/mica muscovita in natura, as curvas apresentam a região de platô Newtoniano mais extensa, observando o início de algum decaimento significativo da viscosidade apenas para a amostra com 10% de mica. Não foi possível observar uma tendência lógica de diminuição da viscosidade com o aumento do teor de mica no compósito.

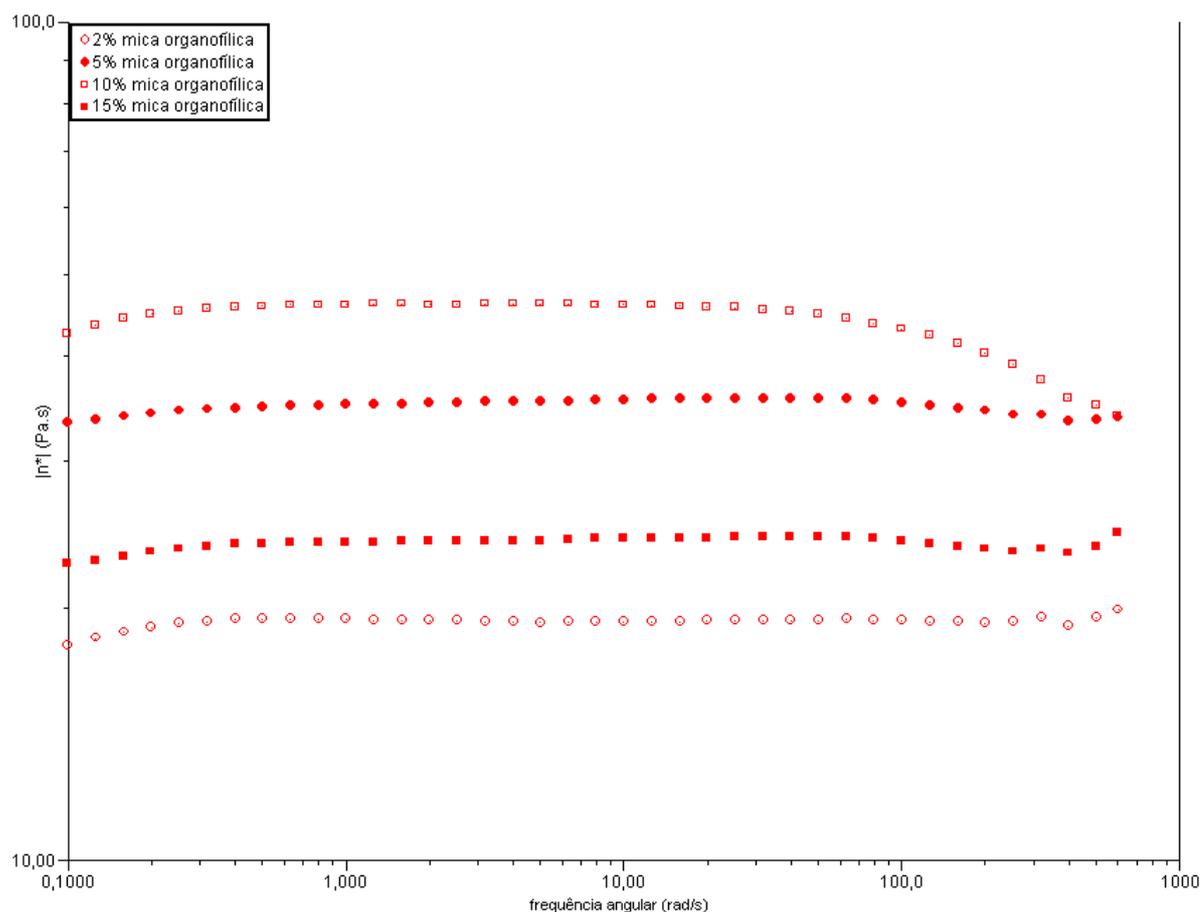


Figura 96: Viscosidade complexa *versus* frequência angular do PET e dos compósitos PET/ mica muscovita

Conforme mostrado na Figura 68, que apresenta as viscosidades do PET e dos compósitos obtidos em extrusora dupla-roscas, as viscosidades mostradas na

Figura 95 são muito inferiores às apresentadas na Figura 68. Esses resultados foram atribuídos não comparáveis, podem ser atribuídos aos diferentes níveis de degradação molecular que pode ter ocorrido durante o processamento dos materiais.

A Figura 96 apresenta curvas de G' e G'' em função da frequência angular para os compósitos PET/mica muscovita organofílica. A tendência de diminuição da viscosidade observada no caso dos compósitos com mica *in natura* (item 5.5.9, Figura 69) não foi observada para esses compósitos. Entretanto, o mesmo comportamento visto para o G'' no compósito com 15 % de mica *in natura* foi notado para o compósito com 15% de mica organofílica, isto é, com o aumento da taxa de cisalhamento ocorre um aumento mais significativo da componente viscosa em relação aos outros compósitos (ver inversão das curvas de G'' para 2 e 15% de mica em aproximadamente 10 rad/s).

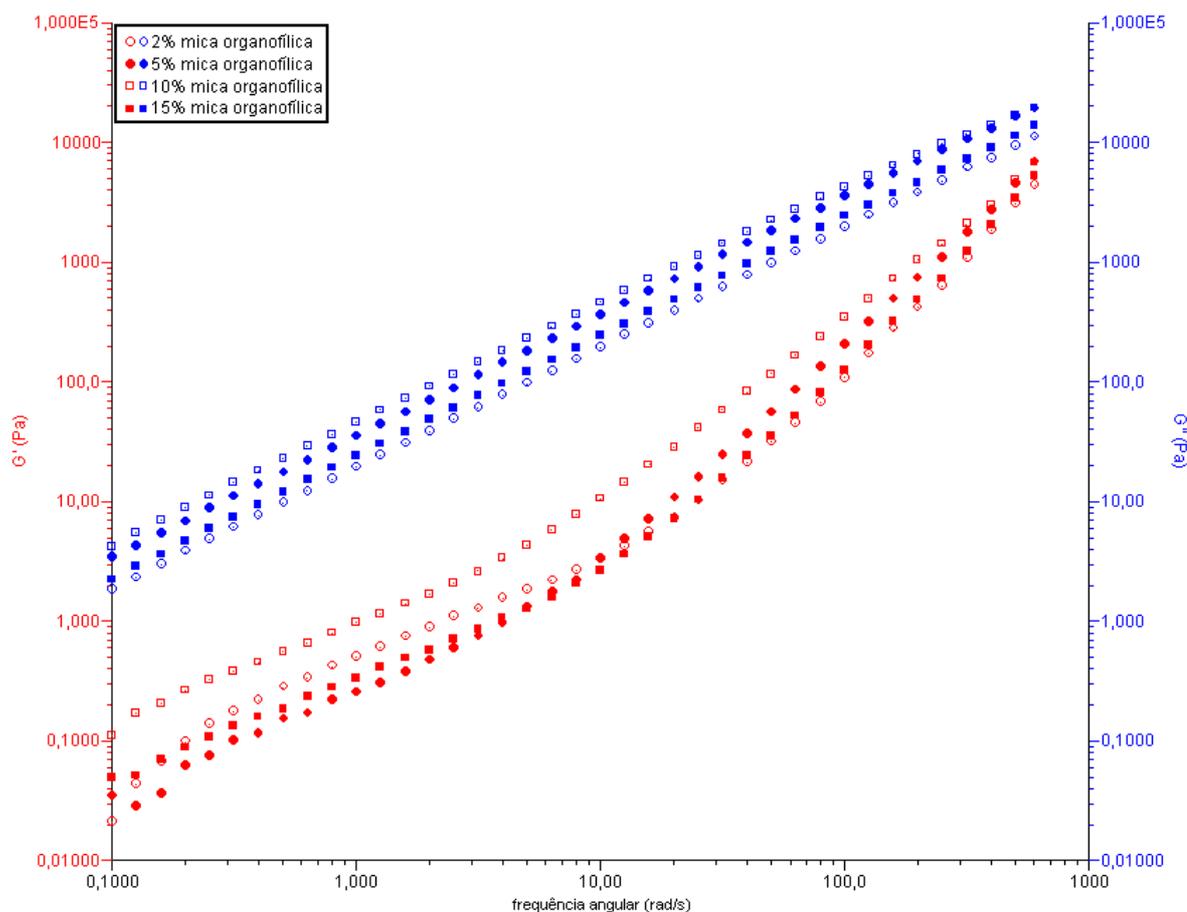


Figura 97: G' e G'' versus frequência angular do PET e dos compósitos PET/ mica muscovita

6 - CONCLUSÕES

- 1) A troca entre os íons K^+ da mica muscovita pelos íons Li^+ e Na^+ ocorre, mas em pequena proporção.
- 2) Os agentes de intercalação da mica não produziram o efeito esperado, pois a mica muscovita apresenta baixa CEC, o que dificulta muito a troca entre cátions e conseqüentemente a intercalação de moléculas orgânicas entre as lamelas do filossilicato.
- 3) O sal de amônio Cetremide foi o sal de amônio que apresentou um melhor desempenho frente a mica, pois promoveu melhor desagregação de lamelas da mica muscovita, fato este observado pelas imagens de SEM.
- 4) Para obtenção de compósitos PET/ mica muscovita, a extrusora dupla rosca foi mais indicada, pois promoveu homogeneização mais eficiente da carga na matriz polimérica.
- 5) Os resultados de SEC mostraram que a degradação da matriz polimérica é mais influenciada pelo tipo de processamento do que pela quantidade de carga existente na matriz, apesar de a carga inorgânica também ter um efeito de aceleração da degradação. O alto cisalhamento causou altos níveis de degradação do PET.
- 6) Em todos os compósitos, a mica tem efeito nucleante da cristalização da matriz polimérica, diminuindo sua temperatura de cristalização no aquecimento, aumentando sua temperatura de cristalização no resfriamento e aumentando sua temperatura de fusão cristalina.
- 7) A adição da mica no PET provocou uma perda de mobilidade das cadeias poliméricas em baixas temperaturas, aumentando a temperatura da transição secundária β e também a temperatura de transição vítrea dos compósitos em relação ao PET.
- 8) Altos teores de mica (por exemplo, 15%) tornaram o material frágil e quebradiço, diminuindo drasticamente seu alongamento e resistência ao impacto. Os resultados de propriedades mecânicas demonstraram que esses compósitos devem possuir no máximo 10% da carga inorgânica para apresentar desempenho adequado.
- 9) A viscosidade complexa dos compósitos é inferior a do PET puro, e quanto maior a quantidade de carga menor é a viscosidade. Este comportamento, observado também na literatura para compósito de mica/polipropileno foi atribuído a baixa

interação mica – PET, a forte interação mica-mica e a natureza planar da superfície das partículas de mica muscovita.

10) O grau de cristalinidade tem significativa influencia na permeabilidade a gases do PET e dos compósitos PET/mica muscovita. Quanto maior o grau de cristalinidade, menor é a permeabilidade aos gases. A mica teve pouca influencia sobre a permeabilidade a gases dos compósitos, comportamento atribuído a inexistência de delaminação do filossilicato, que aumentaria o caminho percorrido pelos gases.

11) Os resultados de peso molecular do PET que constitui a matriz dos compósitos PET/mica tratada, obtidos por SEC indicaram alta degradação do polímero, resultado que corrobora os dados observados durante a preparação dos corpos de prova, que ficavam quebradiços, inviabilizando a realização de diversas análises.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BOESEL, L. F., **Nanocompósitos de poli(tereftalato de etileno) e argila**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, 2001. Orientador: Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan.
- [2] FARROW, G.; Hill, E.S. **Polyesters Fibers - Enciclopedia of Polymer Science and Technology**. New York: Interscience Publishers. H. F. Mark, N. G. Gaylord; N. M. Bikales Eds; 1969, v.11, p. 1.
- [3] GOODMAN, I.; Rhys J.A. **Polyesters**. New York: American Elsevier Publishing Co., 1965, V.1.
- [4] JADHAV, J.Y.; KANTOR, S.W. **Polyester, thermoplastics in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. New York: John Wiley & Sons, 1988, v. 12, p. 217.
- [5] NASCIMENTO, C. R. **Estrutura e propriedades de PET reciclado pelo processo de pós-condensação no estado sólido**. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003. Orientador: Marcos Lopes Dias.
- [6] FISCHER, H. Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. **Materials Science & Engineering**, v. 23, p. 763-772, 2003.
- [7] BRANDÃO, L.S. **Síntese e caracterização de nanocompósitos de PET com fosfatos híbridos de zircônio lamelares**. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006. Orientadores: Luís Cláudio Mendes, Marcos Lopes Dias.
- [8] ESTEVES, A.C.C., TIMMONS, A.B., TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 798-806, 2004.
- [9] SIBELE, B.C., PERGHER, A.C., VICENTE, F. Materiales laminares pilareados: preparacion y propiedades. **Química Nova**, v. 22, n. 5, p. 693-708, 1999.
- [10] THENG, B.K.G. **The chemistry of clay-organic reactions**. New York-Toronto: JohnWiley & Sons, 1974.
- [11] EHRIG, R.J. **Polyethylene terephthalate (PET), Plastics Recycling – Products and Processes**. New York: Hanser Publishers, 1992.
- [12] BAKKER, M. Recycled content in PET bottles a review of options, **Antec 94 – Society of Plastic Engineers**. San Francisco, v. 1, p. 996, 1994.
- [13] DI SERIO, M., TESSER, R., TRULLI, F., SANTACESARIA, E. Kinetic and catalytic aspects in melt transesterification of dimethyl systems. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 62, p.409, 1996.
- [14] BHATIA, K.K. **Polyester production process** US n. 5688898, 1997.
- [15] TOMITA, K. Studies on the formation of poly(ethylene terephthalate): Propagation and degradation reactions in the polycondensation of bis(2-hydroxyethyl) terephthalate, **Polymer**, v.14, p.50, 1973.
- [16] ALEXANDER, L. E. **X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science**. New York: Robert e Krieger Publishing Company Huntington, 1979.
- [17] KAKUDO, M.; KASAI, N.- **X-Ray Diffraction by Polymer**. New York: Kodansha Scientific Books, 1972.
- [18] ALSLEBEN, M., and SCHICK, C. The Melting of Polymers – A three- Phase Approach. **Thermochim. Acta**, v. 238, p. 203-227, 1994.

- [19] KORNMAN, X. **Polymer-layered silicate nanocomposites**. Disponível em: <<http://www.materials.org.br/iom/organisations/escm/newsletter4/nanocomposite.pdf>>. Acessado em: 19 set. 2007.
- [20] DENNIS, H.R., HUNTER, D.L., CHANG, D., Kim, S., WHITE, J.L., CHO, J.W., PAUL, D.R. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. **Polymer**, v. 42, p. 9513-9522, 2001.
- [21] SURYASARATHI, B., MAHANWAR, P. A. Influence of particle size and particle size distribution on mica filled nylon 6 composite. **J. of Mat. Sci.**, v. 40, p. 6423-6428, 2005.
- [22] WATARI, T., YAMANE, T., MORIYAMA, S., TORIKAI, T., SUEHIRO, K. Fabrication of (expandable mica)/nylon-6 composites. **Mat. Res. Bull.**, v. 32, n. 6, p. 719-724, 1997.
- [23] FURTADO, C.R.G. **Substituição parcial de negro de fumo e sílica por mica em composições elastoméricas de SBR**. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1996. Orientador: Regina Célia Reis Nunes.
- [24] ENCICLOPÉDIA MIRADOR INTERNACIONAL, **Mica**. São Paulo-Brasil: Enciclopédia Britânica do Brasil Publicações Ltda, v. 14, p. 7588-7589, 1995.
- [25] WHITBY, C.P., SCALES, P.J., GRIESER, F., HEALY, T.W., NISHIMURA, S., TATEYAMA, H. The adsorption of dodecyltrimethylammonium bromide on mica in aqueous solution studied by diffraction and atomic force microscopy. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 235, p. 350-357, 2001.
- [26] PORMIN (Portal de Apoio ao Pequeno Produtor Mineral) – Ministério de Minas e Energia. **Produção e Comercialização de Micac**. Disponível em: <http://www.pormin.gov.br/informacoes/arquivo/producao_e_comercializacao_de_mica.pdf>. Acessado em: 14 jun. 2008.
- [27] SENA, S. (Pesquisa Mineral - Lamil Lage Minérios Ltda), **MICA e o Agalmatolito**. Disponível em: <http://www.paintshow.com.br/paintpintura/Artigos/art_tec_mica.pdf>. Acessado em: 22 dez. 2007.
- [28] ESCÓCIO, V.A., MARTINS, A.F., VISCONTE, L.L.Y., NUNES, R.C.R. Influência da mica nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de composições de borracha natural. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 2, p. 130-134, 2003.
- [29] FONSECA, M.G. da, AIROLDI, C. Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossilicatos com organossilicatos. **Química Nova**, v. 26, p. 699-707, 2003.
- [30] OSMAR, M.A., MOOR, C., CASERI, W.R., SUTER, U.W. Alkali metals ion exchange on muscovite mica. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 232-239, 1999.
- [31] OSMAR, M.A., SUTER, U.W. Dodecyl Pyridinium/Alkali metals ion exchange on muscovite mica. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 214, p. 400-406, 1999.
- [32] LEBARON, P.C., Wang, Z., PINNAVAIA, T.J. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. **Applied Clay Science**, v. 15, p. 11-29, 1999.
- [33] RAY, S.S., OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 1539-1641, 2003.
- [34] CHO, J.W., YOON, P.D.R. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding. **Polymer**, v. 42, p. 1083-1094, 2001.
- [35] YANG, F., OU, Y., Yu, Z. Polyamide 6/silica nanocomposites prepared by *in situ* polymerization. **J. Polym. Sci**, v. B69, p. 355-361, 1998.

- [36] LEE, D.C., JANG, L.W. Preparation and characterization of PMMA-clay hybrid composite by emulsion polymerization. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 61, p. 1117–1122, 1996.
- [37] HUANG, H-H., WILKES, G.L. Structure-property behavior of new hybrid materials incorporating oligomeric poly (tetramethylene oxide) with inorganic silicates by a sol-gel process. **Polym. Bull.**, v. 18, p. 455-462, 1987.
- [38] FORNES, T. D., Yoon, P.J., KESKKULA, H., PAUL, D.R. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. **Polymer**, v. 42, p. 9929-9940, 2001.
- [39] BRANDÃO, L. S., MENDES, L. C., MEDEIROS, M. E., Sirelli, L., Dias, M. L. Thermal and mechanical properties of poly(ethylene terephthalate)/lamellar zirconium phosphate nanocomposites. **J. of Appl. Polym. Sci.**, v. 102, p. 3868–3876, 2006.
- [40] CHANG, J-H., KIM, S.J., JOO, Y.L., Im, S. Poly(ethylene terephthalate) nanocomposites by in situ interlayer polymerization: the thermo-mechanical properties and morphology of the hybrid fibers. **Polymer**, v. 45, p. 919-926, 2004.
- [41] LAGUNA, M.F., GUZMÁN, J., RIANDE, E. Transport of carbon dioxide in linear low-density polyethylene determined by permeation measurements and NMR spectroscopy. **Polymer**, v. 42, p. 4321-4327, 2001.
- [42] BOSE, S., RAGHU, H., MAHANWAR, P.A. Mica reinforced Nylon-6: Effect of Coupling Agents on Mechanical, Thermal, and Dielectric Properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, p. 4074-4081, 2006.
- [43] GOPAKUMAR, T.G., LEE, J.A., KONTOPOULOU, M., PARENT, J.S. Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites. **Polymer**, v. 43, p. 5483-5491, 2002.
- [44] OSMAN, M.A., RUPP, J.E.P., SUTER, U.W. Tensile properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites. **Polymer**, v. 46, p. 1653-1660, 2005.
- [45] OU, C.F., HO, M.T., LIN, J.R. The nucleating effect of montmorillonite on crystallization of PET/montmorillonite nanocomposite. **Journal of Polymer Research**, v. 10, p. 127-132, 2003.
- [46] ZHANG, G., SHICHI, T., TAKAGI, K. PET-clay hybrids with improved tensile strength. **Materials Letters**, v. 57, p. 1858-1862, 2003.
- [47] FENTON, M., HAWLEY, G. Properties and economics of mica-reinforced plastics related to processing conditions. **Polymer Composites**, v. 3, n. 4, p. 218-229, 1982.
- [48] TROTIGNON, J.P., SANSCHAGRIN, B., PIPERAUD, M., VERDU, J. Mechanical properties of mica-reinforced polypropylene composites. **Polymer Composites**, v. 3, n. 4, p. 230-238, 1982.
- [49] OKUNO, K., WOODHAMS, R.T. Mica reinforced polypropylene. **Polym. Eng. Sci.**, v. 15, n. 4, p. 308-315, 1975.
- [50] BOAIRA, M.S., CHAFFEY, C.E. Effects of coupling agents on the mechanical and rheological properties of mica-reinforced polypropylene. **Polym. Eng. Sci.**, v. 17, n. 10, p. 715-718, 1977.
- [51] GARTON, A. Characterization of the interface: some initial results for mica-polypropylene composites. **Polymer Composites**, v. 3, n. 4, p. 189-192, 1982.
- [52] VU-KHANH, T., FISA, B. Fracture behavior of mica-reinforced polypropylene: effects of coupling agent, flake orientation, and degradation. **Polymer Composites**, v. 7, n. 4, p. 219-226, 1986.
- [53] BUSIGIN, C., LAHTINEN, R., MARTINEZ, G.M., THOMAS, G., WOODHAMS, R.T. The properties of mica-filled polypropylenes. **Polym. Eng. Sci.**, v. 24, n. 3, p. 169-174, 1984.

- [54] YANO, K., USUKI, A., OKADA, A. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films. **Journal Polymer Science**, Part A: Polymer Chemistry, v. 35, p. 2289-2294, 1997.
- [55] CHENG, L-P., LIN, D-J., YANG, K-C. Formation of mica-intercalated-Nylon 6 nanocomposite membranes by phase inversion method. **Journal of Membrane Science**, v. 172, p. 157-166, 2000.
- [56] WARD, W.J., GAINES, G.L., ALGER, M.M. and STANLEY, T.J. Gas barrier improvement using vermiculite and mica in polymer films. **Journal of Membrane Science**, v. 55, p. 173-180, 1991.
- [57] DEROCHE, J.P., GETTELFINGER, B.T., WANG, J., NUXOLL, E.E., CUSSLER, E.L. BARRIER membranes with different sizes of aligned flakes. **Journal of Membrane Science**, v. 254, p. 21-30, 2005.
- [58] CHOI, W.J., KIM, H-J., YOON, K.H., KWON, O.H., HWANG, C.I. Preparation and barrier property of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposite using clay-supported catalyst. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, p. 4875-4879, 2006.
- [59] KE, Z., YONGPING, B. Improve the gas barrier property of PET film with montmorillonite by in situ interlayer polymerization. **Materials Letters**, v. 59, p. 3348-3351, 2005.
- [60] HARTWIG, K. Como obter garrafas de PET com boas propriedades de barreira. **Plástico Industrial**, v. 1, n. 7, p. 36-42, 1999.
- [61] IMAI, Y., NISHIMURA, S., ABE, E., TATEYAMA, H., TAGUCHI, H. High-modulus Poly(ethylene terephthalate)/expandable fluorine mica nanocomposite with a novel reactive compatibilizer. **Chem. Mater.**, v. 14, p. 477-479, 2002.
- [62] SAUJANYA, C., IMAI, Y., TATEYAMA, H. Structure and thermal properties of compatibilized PET/expandable fluorine mica nanocomposites. **Polymer Bulletin**, v. 49, p. 69-76, 2002.
- [63] SAUJANYA, C., IMAI, Y., TATEYAMA, H. Structure development and isothermal crystallization of compatibilized PET/expandable fluorine mica hybrid nanocomposites. **Polymer Bulletin**, v. 49, p. 85-92, 2003.
- [64] ROCHETTE, A., CHOPLIN, L., TANGUY, P. A. Rheological Study of Mica-Filled Polypropylene as Influenced by a Coupling Agent. **Polymer Composites**, v. 9, n. 6, p. 419-425, Dez. 1988.
- [65] MÉIER, L.P., SHELDEN, R.A., CASERI, W.R., SUTER, U.W. Polymerization of styrene with initiator ionically bound to high surface area mica: grafting via an unexpected mechanism. **Macromolecules**, v. 27, p. 1647, 1994.
- [66] HERAS, M.F.L. **Estudios experimentales y simulación del transporte de gases en membranas**. Tese (Doutorado en Química) Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España, 1999. Orientadores: Evaristo Riande García, Julio Guzmán Perote.
- [67] RIANDE, E., COMPÁN, V. Permeability and gas diffusion through membranes. **Polym. Sci.**, v. 2, p.169, 1997.
- [68] KESTING, R.E.; FRITZCHE, A.K. **Polymer Gas Separation Membranes**. New York: John Wiley & Sons, 1993.
- [69] PFAFF, G., REYNDERS, P. Angle - dependent optical effects deriving from submicrom structures of films and pigments. **Chem. Rev.**, v. 99, p. 1963-1981, 1999.
- [70] CAVALCANTE, P.M.T., DONDI, M., GUARINI, G., BARROS, F.M. de, Luz, A.B. da. Aplicação de pigmentos perolizados a base de mica e dióxido de titânio na cerâmica. **Cerâmica Industrial**, v. 11, n. 2, p. 37, Março/Abril, 2006.

[71] SILVA, F.A.N.G. da, **Estudos de caracterização tecnológica e beneficiamento do caulim da região borborema-seridó (RN)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Escola Politécnica, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007. Orientador: Flávio Teixeira da Silva.

[72] MAREL, H.W.; BEUTELSPACHER, H., **Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures**, 1 ed., Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1976.

[73] BARBOSA, R., ARAÚJO, E.M., OLIVEIRA, A.D. de, MELO, T.J.A. de. Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional. **Cerâmica**, v. 52, n.324, Oct./Dec. 2006.

[74] DIAS, M.L., SILVA, A.P.F. Extensão de Cadeia em Poli(Naftalato de Etileno) pelo Fosfito de Trifenila Polímeros. **Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 3, p. 102-108, 2001.

[75] MORA, J.J.S. **Comportamiento Térmico y Mecánico del Poli(Etilén Tereftalato) (PET) Modificado con Resinas Poliméricas Basadas en Bisfenol-A**. Tese (Doutorado em Ciència dels Materials i Enginyeria Metallúrgica) Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metallúrgica, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, Espanha, 2003. Orientador: Orlando O. Santana Pérez.

[76] PEREÑA, J.M. Ciência y Tecnología de Los Materiales Plásticos - Capítulo VII - Propiedades mecánicas: estáticas y dinámicas (II), **Revista de Plásticos Modernos**, v. 350, 1985.

[77] TATSUMI, T., Ito, E., HAYAKAWA, R. **Journal of Polymer Science - Part B: Polym. Phys.**, v. 30, p. 701, 1992.

[78] INSTITUTO AVANÇADO DOS PLÁSTICOS. **Testes Físicos**. Disponível em: <http://www.planetaplastico.com.br/literatura/literatura/lite_fisicos.htm>. Acessado em: 26 abr. 2008.

[79] BRETAS, R.E.S.; D'AVILA, M.A. **Reologia de polímeros fundidos**, São Carlos: Editora UFSCar, 2000.

[80] SEREDA, L. **Permeabilidade e Termoelasticidade de Composições Elastoméricas de Polissiloxano contendo Cinza de da Casca do arroz**. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001. Orientadores: Leila L. Y. Visconte, Cristina R. Furtado.

[81] LIU, R.Y.F.Y.S., SCHIRALDI, D.A., HILTNER, A. Crystallinity and Oxygen Transport Properties of PET Bottle. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 94, p. 671–677, 2004.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)