

# **ESTUDO DAS INTERAÇÕES DE MICA *IN NATURA* OU MODIFICADA EM COMPOSIÇÕES DE POLIURETANO**

**Viviane Alves Escócio**

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 das Professoras Regina Célia Reis Nunes e Leila Léa Yuan Visconte.

Rio de Janeiro  
2010

# **Livros Grátis**

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

Milhares de livros grátis para download.

**Tese de Doutorado:** Estudo das interações de mica *in natura* ou modificada em composições de poliuretano

**Autora:** Viviane Alves Escócio

**Orientadores:** Leila Lea Yuan Visconte e Regina Célia Reis Nunes

**Data da defesa:** 27 de Setembro de 2010

**Aprovada por:**

---

Professora Leila Lea Yuan Visconte, DSc  
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ  
Orientadora/ Presidente da Banca Examinadora

---

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

---

Professora Elen Beatriz Acordi Vasques Pacheco, DSc  
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

---

Professor Marcos Lopes Dias, DSc  
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

---

Professora Cristina Russi Guimarães Furtado, DSc  
Instituto de Química – IQ/UERJ

---

Márcia Gomes de Oliveira, DSc  
Instituto Nacional de Tecnologia – INT

Escócio, Viviane Alves

Estudo das interações de mica *in natura* ou modificada em composições de poliuretano / Viviane Alves Escócio - Rio de Janeiro, 2010.  
xii, 105 f.: il.

Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, 2010.

Orientadores: Regina Célia Reis Nunes; Leila Léa Yuan Visconte

1. Elastômero termoplástico de poliuretano - TPU. 2. Mica Muscovita. 3. Compósitos TPU/mica muscovita. 4. Tratamento da Mica. I. Célia, Regina Célia Reis (Orient.). II. Visconte, Leila Léa Yuan (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 Department of Polymer Engineering in the University of Bayreuth (Bayreuth, Germany), com apoio da Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) e do Deutscher Akademische Austausch Dienst (DAAD).

A Deus toda honra e toda glória  
Dedico minha Tese aos meus pais Paulo Dephino Escócio e Marilda de Oliveira  
Caldeira (eternamente no meu coração)

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, minha alegria é ter a tua presença em minha vida.

Ao meu querido Pai por tudo que sou. Te amarei para sempre.

A minha querida e amada família Paulo, Iracema, Ilza, Leonardo, Patrick, Erick, Ester, tia Teresa e minha avó Natalia.

A professora Regina, toda palavra é pouco para expressar minha gratidão. Deus te abençoe. Ao Gilberto Nunes pelo apoio.

Ao Silvano pela paciência, dedicação e apoio. Você é um grande companheiro.

Aos meus queridos amigos (Lys, Carmen, Roberta, Patrícia, Iara, Leandro, Renata, Alberto, Rosane, Mariana, Vera, Marina e Regina do ó) do laboratório pela ajuda, paciência, pelos momentos de entretenimento e tantas outras coisas, muito obrigada.

As professoras Leila Léa e Elisabeth Monteiro pela ajuda na discussão da tese.

Aos meus amigos da Igreja que oram e torcem por mim Marcos Marinho, Cintia, Marli, Mônica, Cristina, Josi e Queila.

Aos amigos que conheci na Alemanha Rodrigo, Janete, Kelli, Otávio, Monika, Gean Carlo e Felipe que me ajudaram.

Ao Professor Volker Altstädt pela oportunidade de ter trabalho em seu grupo de pesquisa na Alemanha.

Aos meus amigos de adolescência (Carlos, Kreisy, Kleidy, Mônica e suas respectivas famílias), que estão sempre ao meu lado e torcendo muito por mim.

Para Basf e Brasilminas pela doação do poliuretano e mica, respectivamente.

Ao meu amigo Marcelo Ferreira pela torcida, apoio e ajuda na realização das misturas no INT.

A Márcia Gomes por ter disponibilizado o reômetro de torque para a realização das misturas.

A todos os funcionários do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, que contribuíram direta ou indiretamente pela realização desta Tese. Em especial Léa pela ajuda na reologia e na análise térmica, Dalva, Beatriz, Marcinha e Jairo.

Ao Eduardo Miguez pelos espectros de RMN.

Ao Leonardo e Roberto do RMN pela ajuda na realização dos gráficos no origin.

Agradeço a CAPES, CNPq, FAPERJ e o DAAD pelo apoio financeiro.

Agradeço a Irina e a Cornélia do Welcome Center da Universidade de Bayreuth (Alemanha) pelos eventos e ao apoio durante minha pesquisa na Alemanha.

E a Deus novamente pela vida destas pessoas que tanto me ajudaram nesta caminhada.



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.

## **ESTUDO DAS INTERAÇÕES DA MICA *IN NATURA* OU MODIFICADA NAS COMPOSIÇÕES DE POLIURETANO**

Viviane Alves Escócio

Orientadores: Regina Célia Reis Nunes / Leila Léa Yuan Visconte

Este trabalho teve como objetivo a incorporação da mica *in natura* e modificada à matriz de dois elastômeros termoplásticos de poliuretano (TPU), dos tipos poliéter e poliéster, para o desenvolvimento de novos materiais nos quais as propriedades inerentes da mica possam ser combinadas às do TPU. Este elastômero termoplástico tem alto custo, ao contrário da mica, que é de baixo custo e abundante no Brasil. Os diferentes compósitos, com teores de mica *in natura* variando de 0 a 20 phr (*per hundred resin*) e modificada com 5 e 10 phr, foram preparados em misturador interno acoplado a um reômetro de torque Haake. Estes compósitos foram caracterizados quanto às propriedades mecânica, térmica, reológica, morfológica e de processabilidade. Foi observado que a incorporação de mica *in natura* e tratada aos diferentes TPUs alteram todas as propriedades estudadas. Os diferentes resultados, obtidos principalmente através da análise térmica, comprovam que as interações são desenvolvidas entre a mica e o segmento rígido do TPU, durante o processamento em misturador interno.

Rio de Janeiro

2010

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

## **STUDY OF THE INTERACTIONS OF MICA, MODIFIED OR *IN NATURA*, IN POLYURETHANE COMPOSITIONS**

Viviane Alves Escócio

Advisors: Regina Célia Reis Nunes / Leila Léa Yuan Visconte

This work has the objective of incorporating *in natura* and modified mica to the matrix of two thermoplastic polyurethane elastomers (TPU), of polyether and polyester types, to develop new materials in which the inherent properties of mica could be combined to those of the TPU. The thermoplastic elastomers have high cost, unlike mica, which is inexpensive and abundant in Brazil. The different composites, with contents of mica *in natura* varying from 0 to 20 phr (per hundred resin) and with 5 or 10 phr of modified mica, were prepared in an internal mixer, coupled to a Haake torque rheometer. These composites were characterized as to their mechanical, thermal, rheological, morphological properties as well as processability. It was observed that the incorporation of mica *in natura* and treated to different TPUs modified all properties studied. The different results obtained mainly through thermal analysis showed that the interactions are developed between mica and the hard segment of TPU, during processing in an internal mixer.

Rio de Janeiro

2010

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>3</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
3.1 POLIURETANO.....	4
<b>3.1.1 Mercado do TPU.....</b>	<b>6</b>
3.2 MICA.....	8
3.3 COMPÓSITOS COM MICA.....	10
3.4 TRATAMENTO SUPERFICIAL.....	15
<b>4 MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS.....</b>	<b>18</b>
4.1 MATERIAIS.....	18
4.2 EQUIPAMENTOS.....	19
4.3 MÉTODOS.....	22
<b>4.3.1 Modificação da mica.....</b>	<b>22</b>
<b>4.3.2 Modificação da mica muscovita com sal amônio.....</b>	<b>23</b>
<b>4.3.3 Caracterização das micas muscovita <i>in natura</i> e modificada.....</b>	<b>23</b>
4.3.3.1 Determinação da área específica.....	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
4.3.3.6 Análise termogravimétrica.....	25
4.3.3.7 Análise elementar.....	25
4.3.3.8 Análise granulométrica.....	25
4.3.3.9 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier(FTIR).....	26
<b>4.3.4 Características dos polímeros.....</b>	<b>26</b>
4.3.4.1 Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC).....	26
4.3.4.2 Análise termogravimétrica (TGA).....	26
4.3.4.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	27
4.3.4.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN).....	27
<b>4.3.5 Preparação dos compósitos.....</b>	<b>27</b>

<b>4.3.6 Processabilidade.....</b>	<b>28</b>
<b>4.3.7 Preparação dos corpos de prova.....</b>	<b>29</b>
<b>4.3.8 Caracterização dos materiais poliméricos.....</b>	<b>29</b>
4.3.8.1 Propriedades mecânicas.....	29
4.3.8.1.1 RESISTÊNCIA À TRAÇÃO.....	29
4.3.8.1.2 DUREZA SHORE A.....	30
4.3.8.1.3 RESISTÊNCIA À ABRASÃO.....	30
4.3.8.2 Análise Térmica.....	30
4.3.8.2.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	30
4.3.8.2.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	30
4.3.8.2.3 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA).....	31
4.3.8.3 Análise Morfológica.....	31
4.3.8.4 Espalhamento de raios-x a altos ângulos (WAXS).....	32
4.3.8.5 Reologia.....	32
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>32</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MICA MUSCOVITA.....	32
<b>5.1.1 Área superficial e densidade.....</b>	<b>32</b>
<b>5.1.2 Caracterização química por fluorescência de raios-x.....</b>	<b>33</b>
<b>5.1.3 Caracterização morfológica.....</b>	<b>33</b>
<b>5.1.4 Caracterização estrutural por difração de raios-x.....</b>	<b>34</b>
<b>5.1.5 Estabilidade térmica.....</b>	<b>35</b>
<b>5.1.6 Análise elementar.....</b>	<b>37</b>
<b>5.1.7 Tamanho de partícula.....</b>	<b>38</b>
<b>5.1.8 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....</b>	<b>38</b>
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS.....	39
<b>5.2.1 Massa molecular por SEC.....</b>	<b>39</b>
<b>5.2.2 Estabilidade térmica dos poliuretanos.....</b>	<b>40</b>
<b>5.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....</b>	<b>42</b>
<b>5.2.4 Espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN).....</b>	<b>43</b>
5.2.4.1 Poliéter.....	43
5.2.4.2 Poliéster.....	44
5.3 PROCESSABILIDADE DAS MISTURAS.....	45

5.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS E FÍSICO-MECÂNICAS.....	47
5.5 PROPRIEDADES TÉRMICAS.....	58
<b>5.5.1 Análise termogravimétrica (TGA).....</b>	<b>58</b>
<b>5.5.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....</b>	<b>68</b>
<b>5.5.3 Análise dinâmico-mecânica (DMA).....</b>	<b>71</b>
5.6 MORFOLOGIA.....	76
<b>5.6.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....</b>	<b>76</b>
<b>5.6.2 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....</b>	<b>83</b>
5.7 ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A ALTOS ÂNGULOS (WAXS).....	86
5.8 REOLOGIA.....	89
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>96</b>
<b>7 SUGESTÕES.....</b>	<b>97</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>98</b>
<b>ANEXOS</b>	

## 1 INTRODUÇÃO

Os elastômeros termoplásticos constituem uma classe de materiais que associam a elasticidade dos elastômeros (borrachas), a reversibilidade térmica e a processabilidade dos materiais plásticos. Podem ser utilizados em aplicações onde haja necessidade de flexibilidade e elasticidade a condições moderadas de deformação e temperatura. Os elastômeros termoplásticos geralmente são obtidos por síntese de copolímeros em bloco ou por mistura de polímeros [1].

Os poliuretanos são materiais multicomponentes constituídos geralmente da reação de um diisocianato orgânico, um polioli e extensores de cadeia [2,3]. Em decorrência da grande quantidade de dióis e diisocianatos comercializados, surgem inúmeras possibilidades para a composição dos poliuretanos [4]. A partir dos poliéteres e poliésteres, existe um grande número de compostos disponíveis com diferentes funcionalidades, tamanhos de cadeia e reatividade na formação de poliuretanos elastoméricos termoplásticos (TPU) [5]. De forma geral, os poliuretanos podem ser definidos como materiais que são constituídos da alternância de segmentos rígidos e flexíveis, onde o comprimento de cada segmento pode ser variado para produzir a propriedade desejada [4].

A mica muscovita pertence a uma ampla classe dos minerais da família dos filossilicatos do tipo alumino-silicato e tem baixo custo e grande disponibilidade no Brasil [6,7]. A maioria das micas cristaliza no sistema monoclinico e caracteriza-se por uma clivagem basal paralela e perfeita, permitindo que grandes cristais sejam separados em numerosas lâminas extremamente finas, altamente flexíveis e resistentes [8].

A mica é considerada uma carga semi-reforçadora para polímeros orgânicos, no entanto, confere propriedades especiais tais como: aumento das resistências térmica e elétrica, além de facilitar a processabilidade durante sua incorporação [7,9]. Para melhorar a interação das cargas minerais com matrizes poliméricas alguns estudos têm se aprimorado com o objetivo de conferir maior desempenho ao artefato final, entre os estudos, citam-se a exfoliação e/ou intercalação.

A redução do tamanho de partícula da mica muscovita e, conseqüentemente, o aumento da área específica [10,11] poderá favorecer a interação com o polímero. Desta forma, é proposto nesta Tese o uso da mica em TPU após sua modificação estrutural, na tentativa do desenvolvimento de sinergismo entre os principais

participantes, levando ao desenvolvimento de novos materiais, agregando as propriedades inerentes da mica (resistências térmica e elétrica) com as dos elastômeros termoplásticos (elasticidade).

A contribuição científica desta Tese está no estudo da modificação da mica, sua caracterização, seu uso como carga em poliuretano elastomérico, e caracterização das interações polímero-carga no compósito resultante.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo geral desta Tese foi estudar interações em compósitos de elastômero termoplástico de poliuretano (TPU) com mica muscovita *in natura* e modificada. A mica muscovita foi modificada pelo processo de troca catiônica (troca de potássio para lítio), seguida do tratamento com o agente de intercalação CETREMIDE (brometo de cetil trimetil amônio). Os tipos diferentes de mica foram incorporados no polímero com o uso de um misturador interno, para minimizar os efeitos de interações que ocorrem durante outros tipos de processamento. Dois TPUs foram usados, sendo um poliéter e outro poliéster. Teores variados de mica foram incorporados e toda a caracterização realizada foi comparada às propriedades dos poliuretanos sem carga.

Nesta Tese, teores variados de mica *in natura* e de mica modificada (tratada) foram incorporados, respectivamente, em dois tipos de poliuretano (poliéster e poliéter). A incorporação foi realizada em um misturador interno acoplado a um reômetro de torque. As diferentes composições foram analisadas quanto às propriedades reológicas, físico-mecânicas, dinâmico-mecânica, térmicas, morfológicas e de processabilidade. O tratamento da mica foi realizado com o objetivo de favorecer uma melhor dispersão e distribuição desta carga na matriz polimérica.



### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 POLIURETANO

Em 1937, o professor Otto Bayer e sua equipe desenvolveram um processo que, a partir da reação de dois compostos, resultava em produto de estrutura macromolecular [12]. Eles são normalmente produzidos pela reação de poliadição de um poliisocianato (no mínimo bifuncional) e um polioliol ou outros reagentes (contendo dois ou mais grupos de hidrogênio reativos). Os isocianatos podem ser aromáticos, alifáticos, ciclo-alifáticos ou policíclicos. Esta flexibilidade de escolha de reagentes permite obter uma infinita variedade de compostos com diferentes propriedades físicas e químicas, conferindo aos poliuretanos uma posição importante no mercado mundial de polímeros sintéticos de alto desempenho [13]. Seu desenvolvimento comercial começou na Alemanha no final da década de 30 em espumas rígidas e adesivos [13,14].

A variação dos componentes torna-se ainda maior quando se trata dos polióis. Pode-se ainda utilizar dióis e diisocianatos trifuncionalizados resultando em poliuretanos ramificados ou com ligações cruzadas. Diante desta ampla variedade de componentes estruturais, podem ser obtidos produtos macios ou duros, elásticos ou rígidos, celulares, solúveis ou insolúveis para fins específicos [5].

As Tabelas 1-3 mostram os polióis, extensores de cadeia e diisocianatos, respectivamente, mais utilizados na síntese de poliuretanos segmentados [4,15].

Tabela 1: Polióis utilizados na síntese de poliuretanos [4,15]

PPO	Poli(óxido de propileno) (poliol)
PEG	Poli(glicol etilênico)
PBA	Glicol de poli(adipato de butila)
PBLH	Polibutadieno hidroxilado
PCL	Glicol de policaprolactona
PPG	Poli(glicol propilênico)

Tabela 2: Extensores de cadeia utilizados na síntese de poliuretanos [4,15]

Bdi	1,4-butanodiol
ED	1,2-etilenodiamina
MOCA	4,4'-metileno-bis-(2 cloroanilina)

Tabela 3: Diisocianatos utilizados na síntese de poliuretanos [4,15]

MDI	Diisocianato de 4,4'-difenil metileno
TDI	Diisocianato de tolueno
HMDI	Diisocianato de 1,2-hexano

Diante das diversas possibilidades de estruturas para os poliuretanos, eles foram classificados em três tipos básicos: poli(éter-uretano), poli(éster-uretano) e poli(uretano-uréia) [16,17].

Os segmentos rígidos da cadeia do poliuretano são, geralmente, formados pelos diisocianatos aromáticos e os segmentos flexíveis são constituídos por cadeias de polióxidos, poliuréias, etc. Os segmentos flexíveis apolares, em geral, são termodinamicamente incompatíveis com os segmentos rígidos polares. Esse fato provoca a existência de interações intermoleculares secundárias entre os segmentos iguais. Como consequência estrutural fundamental, ocorre o aparecimento de domínios distintos, levando à segregação de fases com formação de microfases unidas por ligações covalentes [18,19].

A segregação é determinada pela polaridade dos segmentos flexíveis, estes segmentos se encontram enovelados e suas ligações covalentes inibem o escoamento plástico das cadeias, dando caráter elástico ao polímero, e proporcionando resiliência [20].

Os segmentos rígidos se encontram agrupados e fixados através de ligação hidrogênio, ou forças de natureza física (van der Waals). A associação intermolecular dos segmentos rígidos resulta em pseudo-ligações cruzadas, proporcionando propriedades viscoelásticas a estes polímeros [21,22].

Os segmentos rígidos são responsáveis pela resistência mecânica e propriedades a elevadas temperaturas, enquanto os segmentos flexíveis têm importância sobre a resistência ao impacto, propriedades à baixa temperatura, resistência às intempéries e elasticidade [18,20].

Os poliuretanos elastoméricos apresentam boas propriedades em relação à resistência mecânica, resiliência, abrasão e resistência a óleos [23].

As espumas de poliuretano podem ser feitas na forma rígida ou flexível, dependendo da natureza do polímero e do tipo de ligação cruzada produzida. Utilizam-se espumas flexíveis em colchões, estofados, base para carpetes, na

indústria de transporte, e outros. As espumas rígidas, por sua vez, são aplicadas na construção civil, refrigeração e na indústria de transporte [14,24].

Os revestimentos à base de poliuretano apresentam excelente resistência à abrasão e a ataque de solventes, juntamente com uma boa resistência ao impacto e à flexibilidade. Esses revestimentos se aderem bem a uma grande variedade de materiais, se adequando para vários usos externos devido à sua boa resistência às intempéries [12,14].

Os poliuretanos à base de poliéter são utilizados, principalmente devido a sua resistência a microrganismos e baixas temperaturas, como revestimento em cabos *off-shore*. O elastômero termoplástico de poliuretano (TPU) Elastollan 1185A utilizado nesta Tese é intensamente utilizado na fabricação desses artefatos. Para tal aplicação são indispensáveis uma resistência à abrasão bastante elevada, bem como resistência a microrganismos associada a uma excelente resistência à hidrólise. O Elastollan C80A à base de poliéster que também foi utilizado nesta Tese possui excelentes propriedades mecânicas, resistência a óleo, produtos químicos e ao desgaste [25].

### **3.1.1 Mercado do TPU**

Segundo Luiz Roxo, técnico responsável pela área de poliuretano termoplástico da Bayer (São Paulo, SP), o mercado de TPU para calçados está em franco desenvolvimento, com grande número de empresas disputando o mercado. No Brasil, são ótimas as perspectivas de consumo para os próximos anos no mercado calçadista, e é justamente isso que hoje impulsiona o consumo da matéria-prima no país. No exterior, países como a Índia e China também possuem um grande consumo de TPU para esse mercado. Apesar de sofrer muita concorrência com os países asiáticos, a indústria calçadista brasileira é um dos mercados mais importantes e expressivos para a aplicação do poliuretano termoplástico, enfatizou Carlos Augusto Knoll de Carvalho, gerente de produto TPU & Filmes da Huntsman (São Paulo, SP). O setor calçadista brasileiro passou a utilizar componentes e matérias-primas mais nobres, devido a fatores como a forte concorrência asiática, e também pela busca, por parte dos fabricantes, de produzir calçados mais arrojados, com design diferenciado e necessidade de serem mais competitivos. A grande vantagem para o mercado consumidor de TPU está nos preços, que têm se tornado

mais acessíveis às empresas que produzem calçados, devido ao aumento da escala de produção e também devido a maior oferta do produto no mercado nacional. Trata-se de um mercado que busca, cada vez mais, a sofisticação e os materiais de alta performance, atendendo aos apelos da moda. No exterior, vários componentes dos calçados que antes eram produzidos com materiais plásticos de menor durabilidade já foram substituídos pelo TPU, principalmente nos calçados esportivos. No Brasil, devido a uma questão climática, não há algumas aplicações no mercado calçadista se comparado à Europa, onde são fabricados uma grande quantidade de calçados para esportes radicais, no gelo e para escalada. As aplicações desenvolvidas com TPU, principalmente para esses tipos de calçados, possuem resistência à abrasão, desgaste, fadiga e resistência às baixas temperaturas (no caso dos países europeus). “No Brasil, não há escalas para a produção desses artigos, e a maioria dos produtos que chega ao mercado é importada,” ressaltou Luiz Carlos Lira, diretor da PU Polymers (Boituva, SP) [26].

De acordo com a representante técnica comercial da BASF, a vantagem do TPU é ser um material que se diferencia dos demais por apresentar elevada resistência mecânica, durabilidade, resistência à deformação e à abrasão, possibilitando a injeção de peças de menor espessura que não perdem seu formato original, e apresenta desgaste inferior em relação aos materiais convencionais. Outra característica importante do produto é que não apresenta dificuldade de impressão e adesão dos componentes, permitindo que sejam cumpridas facilmente as etapas de montagem dos calçados. O TPU é um material muito versátil e com ele é possível produzir uma diversidade de peças como solados, entressolas, tacos, filmes, amortecedores e componentes de performance, além da possibilidade de combinação de várias durezas para gerar nos calçados propriedades diferentes, de acordo com a necessidade de cada modelo. Geralmente, os TPUs que atendem o mercado calçadista são os de base poliéster, devido às características e propriedades físicas e químicas que o poliéster confere. Há, também, os de base poliéter, caprolactonas, dentre outros [26].

Estima-se em 2010 um aumento de 20% em volume para todo o mercado calçadista. Os TPUs são capazes de atender as expectativas do mercado calçadista e, por isso, estão sendo cada vez mais utilizados neste mercado, principalmente nas peças de alta performance dos calçados esportivos. Recentemente foi lançado pela BASF um calçado inteiramente fabricado com peças em poliuretano e TPU. O

produto apresenta componentes fabricados com TPU super macio, com aspecto emborrachado, palmilha de filme e não-tecido de TPU, além da entressola injetada em duas durezas de TPU e solado em TPU expandido. Cada vez mais, o mercado calçadista busca desenvolver e avançar em formulações de matérias-primas que conferem maior durabilidade, alta transparência e resistência aos raios UV (absorvedores de raios UV são geralmente incorporados aos TPUs de base aromática, uma vez que o anel aromático da molécula é destruído com a ação desses raios). Segundo Carvalho, da Huntsman, os poliuretanos base poliéster normalmente possuem uma resistência à hidrólise inferior em relação aos de base poliéter. Entretanto, no caso dos TPUs, houve um trabalho muito grande em termos de desenvolvimento em tecnologia para a produção de TPUs que, mesmo sendo poliéster, apresentam uma resistência à hidrólise muito boa [26].

### 3.2 MICA

A mica é o nome de um grupo de minerais do tipo filossilicatos de fórmula química generalizada  $KM(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ , onde M pode ser Al, Fe, Mg ou a combinação destes metais [27]. Quimicamente, as micas são silicatos de alumínio e de potássio (ou, raramente, sódio) com grupamento hidroxila ou com flúor e usualmente magnésio, ferro e lítio [8].

As micas cristalizam no sistema monoclinico e os cristais são usualmente tabulares, com os planos basais bem desenvolvidos. As micas são, em geral, moles e de densidade relativa comparativamente baixa e caracterizam-se por uma clivagem laminar fácil e perfeita. A perfeita clivagem basal é consequência de sua estrutura atômica em camadas [8,27].

O grupo da mica tem cerca de 30 espécies, mas três são comercialmente importantes: muscovita, flogopita e biotita, sendo a muscovita a mica mais abundante [8,28].

A mica muscovita é do tipo aluminossilicato 2:1, idealmente  $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ , sendo um constituinte normal de rochas magmáticas, especialmente os granitos. Ocorre, também, nas rochas sedimentares como lâminas finíssimas que se depositam concomitantemente com o quartzo, o feldspato e os argilo-minerais [8].

A muscovita é rica em alumínio, podendo ser apresentada em muitas cores como branca, cinza e até verde. A flogopita é rica em magnésio, e a biotita em magnésio e ferro. Ambas são mais escuras do que a muscovita [27,28].

Estes minerais são constituídos por estrutura laminar tetraédrica de silício-oxigênio (camadas de siloxano  $\text{Si}_2\text{O}_5$ ) em conjunto com camadas de alumínio e hidroxila, dispostas em forma octaédrica entre duas camadas de siloxano. Estas unidades de três camadas estão fracamente ligadas através de cátions, como o de potássio [28]. A estrutura da mica muscovita é mostrada na Figura 1.

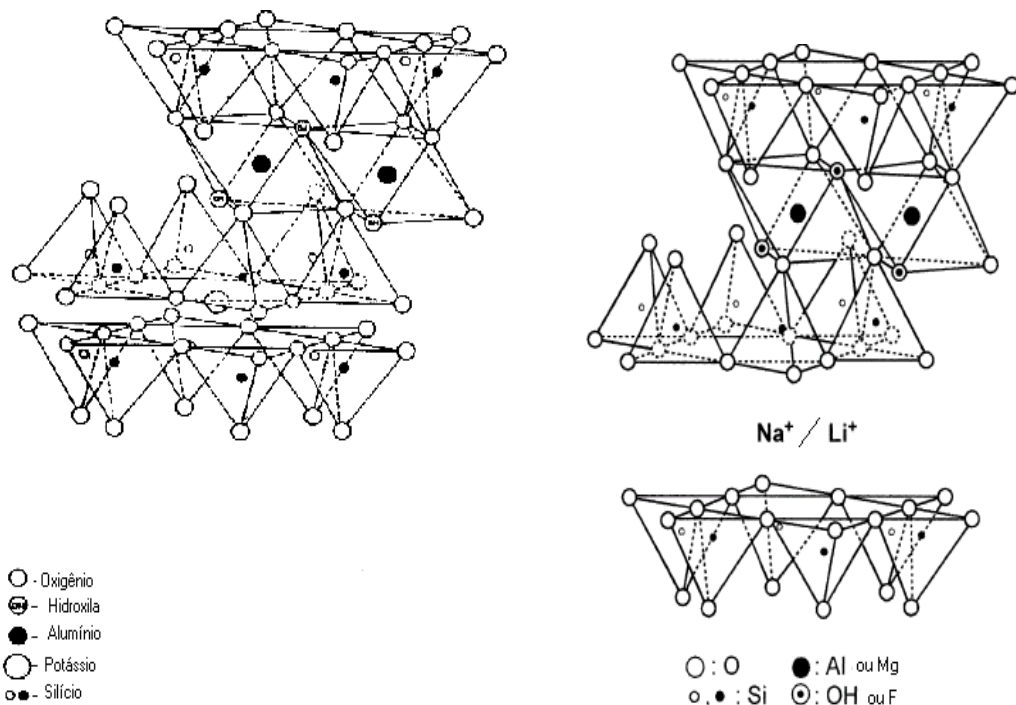


Figura 1: Estrutura da mica muscovita e da mica sintética [7,29,30]

A mica muscovita difere das outras argilas, pois seus cátions da intercâmara não são trocáveis em condições ambientais. Somente os cátions superficiais podem ser trocados em temperatura ambiente [31], o que proporciona uma baixa CEC (capacidade de troca catiônica), cujos valores variam entre 1-5 meq/100g, aumentando com tratamento da mesma com nitrato de lítio para 10-100 meq/100 g [31,32]. Já a mica sintética é obtida após calcinação da mistura de talco com  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  a 800-900 °C [29]. 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 sendo mais usada que a

muscovita, e muitos autores comprovaram as propriedades superiores dos nanocompósitos de mica sintética em comparação com outros filossilicatos, como por exemplo, a montmorilonita [6]. Sua estrutura mostrada na Figura 1 [30,29] é similar a da mica muscovita.

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 [7]. Filmes de muscovita e flogopita são capazes de suportar 5000 volts sem sofrer ruptura [28].

A mica sempre foi usada na indústria, devido principalmente às suas características de isolamento elétrico e por isso ela é considerada um isolante de primeira classe. A mica também é utilizada como revestimento superficial em tintas industriais, auxiliando a resina na proteção contra corrosão. A mica se apresenta comercialmente na forma de blocos, lâminas, filmes, “splitting” (blocos de mica de baixa qualidade) e em pó, como resultado da moagem dos resíduos [9,33].

### 3.3 COMPÓSITOS COM MICA

A mica vem sendo utilizada como carga em termoplásticos e termorrígidos, porém em elastômeros seu uso é menos estudado. Entre os compósitos termoplásticos que utilizam a mica, o polipropileno é o mais estudado. Com a dureza e a resistência térmica conseguida pela adição de mica, esses compósitos podem substituir peças metálicas com economia e melhor desempenho na indústria automobilística [7].

As propriedades mecânicas de termoplásticos carregados com mica têm sido comparadas com aquelas usando fibra de vidro, oferecendo melhores resultados [34] ou utensílios para forno de microondas, onde compósitos de poli(metilpenteno)-mica garantem a transparência, baixa deformação e aumentam a dureza e a temperatura de deflexão [7].

Os compósitos de TPU poliéter com mica foram estudados por Pinto e colaboradores [35] os resultados mostraram que a adição de mica melhora o

desempenho de resistência à tração quando comparado ao TPU puro. O melhor desempenho encontrado foi com a adição de 20 phr, como mostrado na Figura 2.

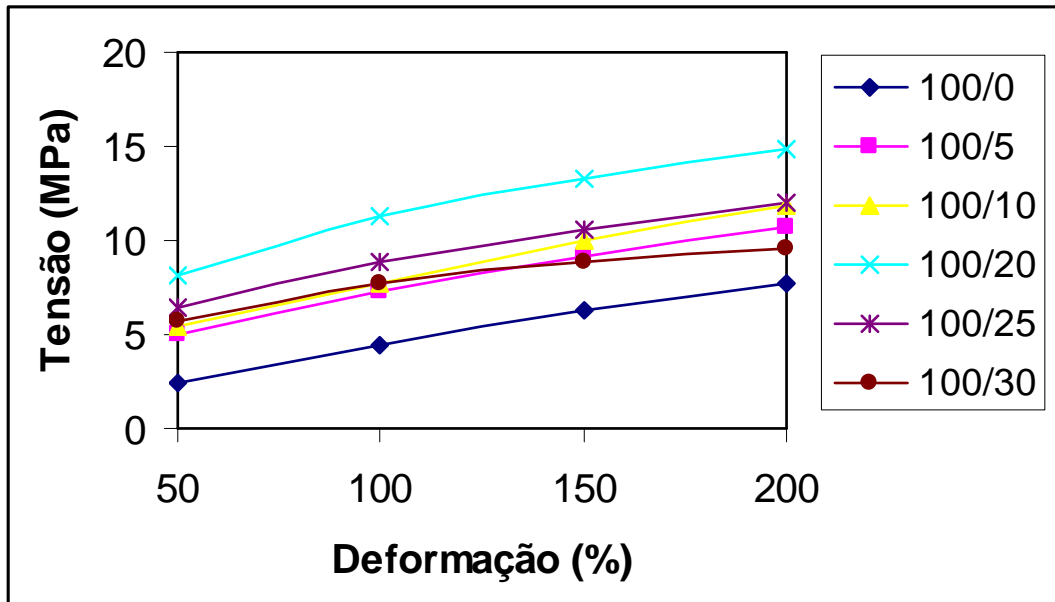


Figura 2: Ensaio de resistência à tração dos compostos de TPU/mica [35]

A mica possui grupos OH na sua estrutura o que leva a formação de ligação hidrogênio com o TPU. O aumento da resistência à tração classifica a mica como carga de reforço para TPU.

Outro estudo com TPU (poliéster) e mica foi feito por Baral e colaboradores [36] que mostrou a boa dispersão da mica na matriz do polímero através dos resultados de Tg (temperatura de transição vítrea) dos compostos. Este parâmetro foi obtido por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e os resultados obtidos são mostrados na Tabela 4. Observa-se que com a adição crescente de mica a Tg é deslocada para temperaturas mais altas tanto no primeiro aquecimento quanto no segundo aquecimento. Além disso, a Tg dos segmentos flexíveis e rígidos se igualam na mesma temperatura em teores de mica mais altos.



Tabela 4: Valores de Tg dos compósitos TPU/mica [36]

Composição	Segmento flexível (°C)	Segmento rígido (°C)
TPU/mica	1º aquecimento / 2º aquecimento	1º aquecimento / 2º aquecimento
100/0	-80 / 80	-48 / -46
100/5	-70 / -69	-49 / -48
100/10	-42 / -41	-42 / -41
100/20	-44 / -43	-44 / -43
100/30	-45 / -44	-45 / -44

Escócio e colaboradores [9] estudaram a mica em borracha natural antes e após tratamento superficial. Os parâmetros reométricos estudados são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5: Parâmetros de vulcanização obtidos pelo reômetro de disco oscilatório [9]

Compósitos NR/Mica (phr)	M <sub>L</sub> (dN.m)	M <sub>H</sub> (dN.m)	ΔM M <sub>H</sub> - M <sub>L</sub> (dN.m)	t <sub>s2</sub> (min)	t <sub>90</sub> (min)	CRI (min <sup>-1</sup> )
100 / 0	4,5	48,0	43,5	3,1	7,5	22,8
100 / 5	3,4	48,6	45,2	3,2	7,5	23,5
100 / 10	5,1	50,8	45,8	3,4	7,8	22,6
100 / 20	4,5	50,8	46,3	3,5	8,0	22,2
100 / 30	4,5	57,6	53,1	3,5	7,5	25,0
100 / 40	5,6	56,5	50,8	3,0	7,0	25,0
100 / 5T*	6,8	63,3	56,5	1,8	5,5	26,7
100 / 10T*	5,6	65,0	59,3	1,8	5,5	26,7

M<sub>L</sub> torque mínimo; M<sub>H</sub> torque máximo; t<sub>s2</sub> tempo de pré-cura; t<sub>90</sub> tempo a 90% de cura; CRI índice de velocidade de cura; \* teores de mica tratada

Analisando os resultados de torque mínimo ( $M_L$ ), que está relacionado com a viscosidade do sistema, observa-se que há um pequeno aumento nos valores com a adição crescente de mica, quando comparados com a goma pura. No caso da composição com a mica tratada (5T e 10T) observa-se que este aumento é significativo quando os valores são comparados com os dos compósito com a mesma quantidade de mica não tratada [9].

Em relação ao torque máximo ( $M_H$ ) observa-se um aumento neste parâmetro com a adição de mica. O  $M_H$  está relacionado ao aumento da rigidez da matriz elastomérica após a vulcanização e esta rigidez se reflete não somente na presença de cargas, mas também com a formação de ligações cruzadas. Um aumento significativo foi obtido com as composições com mica tratada, indicando uma maior interação matriz-carga, corroborando o valor encontrado para o  $M_L$  [9]

A diferença entre os torques  $\Delta M$  ( $M_H - M_L$ ) mostrado no Quadro 1 está diretamente ligada a presença da mica. Há um aumento crescente desta diferença até 30 phr de mica como um indicativo do limite de carga na composição. No caso das composições com mica tratada, este valor é máximo, justificando uma maior interação matriz-carga, causada pelo tipo de tratamento efetuado na mica [9].

Quanto aos parâmetros relacionados ao tempo de pré-vulcanização ( $t_{s2}$ ) e ao tempo ótimo de vulcanização ( $t_{90}$ ) para os compósitos são próximos com os teores crescentes da carga, e apresentam um decréscimo para 40 phr de carga. O índice de velocidade de cura, que tem estes dois valores para cálculo,  $[CRI = 100/(t_{90} - t_{s2})]$  (Quadro 1) mostra um valor crescente mais significativo com a adição de 30 e 40 phr de mica. No caso das composições com mica tratada, os valores de CRI são maiores, mostrando a influência do tratamento feito na mica na formação de ligações cruzadas [9].

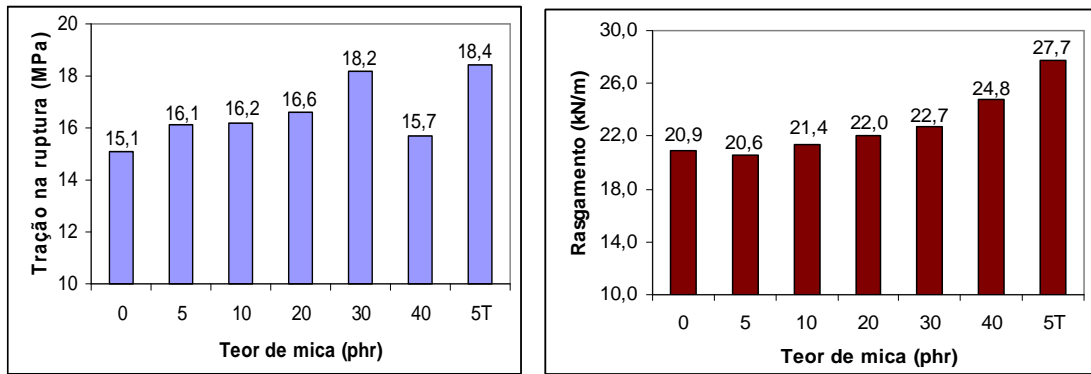


Figura 3: Tração na ruptura e rasgamento das composições de NR/mica [9]

Na Figura 3 são mostrados os resultados de tração na ruptura e rasgamento. É possível observar que, com adição de mica, há um aumento na tração na ruptura até 30 phr, e este valor, parece ser o limite de carga nestes compósitos. Comparando os resultados obtidos variando-se os teores de mica de 0 a 40 phr observa-se que quanto maior a quantidade de mica, mais elevados são os valores para as respectivas propriedades de tração e rasgamento.

Em relação ao compósito com mica tratada (5T) é possível observar a grande influência deste tratamento nas propriedades mecânicas. Os resultados apresentados foram superiores quando comparados a NR / 0 (goma pura) e NR / 5. Os resultados de tração na ruptura e rasgamento são superiores inclusive a 30 e 40 phr de mica.

Os resultados após tratamento indicam uma melhor interação da matriz de borracha natural com a mica [9].

Alguns artigos relatam também que a mica aumenta a densidade de ligações cruzadas e as propriedades mecânicas estáticas e dinâmicas em polibutadieno linear [37]; bem como influencia no aumento do desempenho mecânico em SBR (copolímero de butadieno-estireno) [38] e pode ser usada na obtenção de composições brancas para pneus [39].

Osmar e colaboradores [40] relatam que, em compósitos de poli(dimetilsiloxano) (PDMS)-mica, o efeito reforçante aumenta consideravelmente com o aumento da razão de aspecto das partículas de mica.

De modo geral, a mica é considerada como uma carga semi-reforçadora para a maioria dos polímeros, devido a dificuldade da distribuição e/ou dispersão desta carga, de natureza mineral, em uma matriz orgânica [41], necessitando sofrer algum tipo de tratamento como mostrado por Escócio e colaboradores [9] para aumentar o desempenho mecânico das composições. Debnath [42] mostrou que a incorporação de mica tratada com silano melhora as propriedades físicas dos compósitos com SBR.

### 3.4 TRATAMENTO SUPERFICIAL

O tratamento superficial é baseado em várias teorias de adesão: ligações químicas, adsorção física e atração eletrostática [43].

Os materiais podem se aderir na interface através de interações físicas e químicas, dependendo da natureza dos adesivos e substratos. A ligação química ocorre através de ligações iônicas e covalentes entre moléculas do adesivo e do substrato. Já a adsorção física se dá pelo entrosamento mecânico, ou de forças de interação física entre moléculas do adesivo e do substrato, ou através da penetração de moléculas do adesivo no substrato por difusão [43].

O tratamento superficial é realizado para modificar química ou morfologicamente a carga, auxiliando no processamento e acoplamento, sem com isso alterar as propriedades volumétricas [44].

Para que o tratamento superficial melhore o desempenho da ligação deve haver: eliminação de fracas camadas limites na superfície, tais como: contaminantes, camadas oxidadas, espécies livres e de baixo peso molecular; modificação química pela introdução de grupos polares químicos, ou de agentes de acoplamento sobre a superfície; aumento na rugosidade da superfície, promovendo a melhoria da adesão [44].

Os métodos de tratamento superficial podem ser agrupados em: tratamentos energéticos e ligação química interfacial. O tratamento por plasma é um tipo de tratamento energético que melhora a adesão de superfícies [44]. Este tratamento tem sido aplicado para alcançar vários propósitos, o mais importante deles é a produção especial de grupamentos funcionais em uma superfície para interações específicas com outros grupos funcionais. O tratamento por plasma é um importante processo para a modificação superficial de polímeros e também modifica superfície

de partículas, tal como, negro de fumo oferecendo duas principais vantagens: a reação ocorre somente na superfície, sem afetar as propriedades inerentes da carga como no tratamento de polímeros e a possibilidade de usar diferentes atmosferas, tal como, oxidativa, redutiva, inerte, etc [45, 46].

Park e colaboradores [47] estudaram o efeito do plasma no tratamento superficial do negro de fumo em atmosfera de oxigênio nos compósitos com borracha de copolímero de butadieno-acrilonitrila (NBR- borracha nitrílica). O teor de negro de fumo na borracha foi fixado em 40 phr e o tratamento estudado em diferentes tempos de exposição da carga ao plasma. O tempo variou de 0 a 30 minutos.

Na Figura 4 é mostrada a funcionalidade da superfície do negro de fumo em função do tempo de tratamento. A concentração dos grupos C-O e C-OH na superfície decresce com o aumento do tempo de tratamento, enquanto a concentração dos grupos C=O, O-C=O e COOH aumenta com o tempo de tratamento. Acima de 20 minutos de tratamento foi comprovado que a concentração os grupos funcionais contendo oxigênio começa a decrescer, porque o plasma inicia a remoção de ligações fracas na superfície do negro de fumo [48].

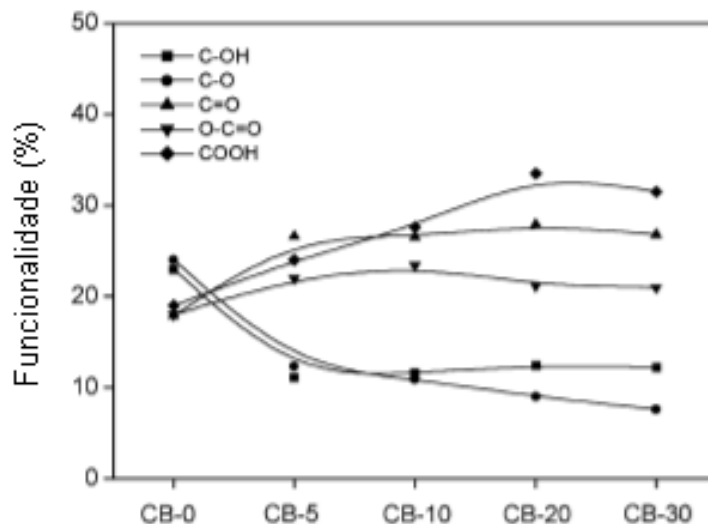


Figura 4: Funcionalidade do negro de fumo [47]

Na Figura 5 são mostrados os resultados de resistência à tração e alongamento na ruptura. Estas propriedades mecânicas crescem com o aumento do tempo de tratamento. Isto se deve a melhoria na interação intermolecular entre os

grupos polares da superfície do negro de fumo com os grupos polares da borracha nitrílica.

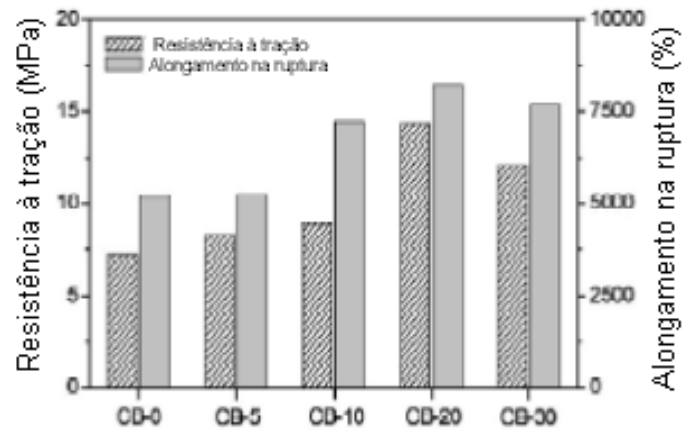


Figura 5: Propriedades mecânicas em função do tempo de tratamento por plasma [47]

Outros trabalhos têm sido feitos para o estudo do tratamento do negro de fumo por plasma. Trincas e colaboradores [49,50] estudaram a influência do tratamento do negro de fumo na borracha de polibutadieno (BR) analisando as propriedades dinâmico-mecânicas. O tratamento foi realizado em ar e nitrogênio. Altos valores para o módulo viscoso,  $G''$  indicam alta interação polímero-carga. Como mostrado na Figura 6, as composições com BR e negro de fumo tratado com plasma apresentaram valores de  $G''$  mais altos comparados à composição com negro de fumo não tratado, que é um indicativo de alta interação como um resultado da mudança nas propriedades finais.

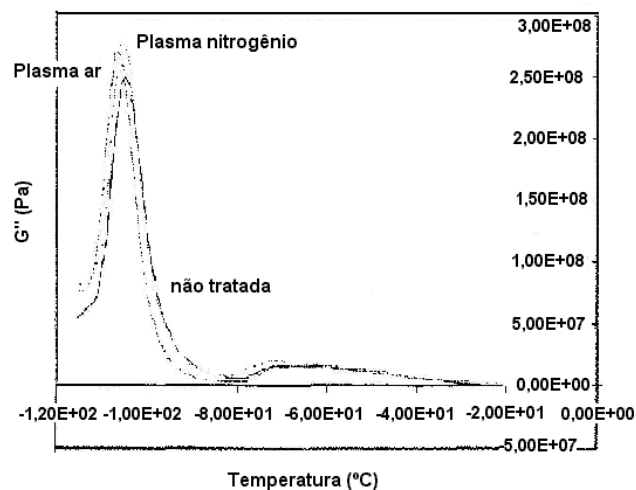


Figura 6: Módulo viscoso das misturas de polibutadieno com negro de fumo [49,50].

A adesão entre os componentes tem sido alcançada com a utilização de agentes de acoplamento promovendo a ligação química interfacial. Os agentes de acoplamento possuem dupla funcionalidade química e interferem na ligação adesiva de superfícies diferentes, promovendo um aumento da adesão real e melhorando as propriedades reológicas e de molhabilidade, podendo também, modificar a região interfacial, reforçando as camadas limites das fases orgânica e inorgânica [43].

Os silanos organo funcionais apresentam a estrutura  $RSiX_3$ , onde o R é um grupo organo funcional e o X é um grupo hidrolisável como cloreto, metóxi, etóxi, acetóxi. A maioria dos silanos são líquidos de baixa viscosidade, podendo ser aplicados em soluções aquosas diluídas. Os silanos comerciais apresentam longos períodos de vida, sendo estáveis na ausência de água. Os mais utilizados são os alcóxi-silanos que são solúveis em álcool e denominados de éteres de silano. Para que haja a adesão química do silano à superfície, os alcóxi-silanos devem reagir com hidroxilas funcionais de substratos minerais [51].

A técnica de exfoliação ultra-sônica é um tratamento mecânico que promove a quebra de aglomerados das partículas. Esta técnica tem sido estudada por Rodríguez e colaboradores para a mica [11], este processo diminui o tamanho das partículas, aumentando a área específica, o que favorecerá a adesão destas partículas em uma superfície polimérica. Os resultados são mostrados na Tabela 6, sendo que cada ciclo consiste de 10 horas no aparelho de ultrassom.

Tabela 6: Caracterização da mica muscovita após técnica de exfoliação ultra-sônica [11].

Ciclos de sonificação	Área específica (BET) ( $m^2/g$ )	Diâmetro da partícula em dimensão lateral ( $\mu m$ )
1	10	4,12
3	18	1,80
4	21	0,71
6	28	0,49
10	30	0,45

## 4 MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados para o desenvolvimento dessa Tese foram:

- Elastômero de poliuretano termoplástico (tipo poliéter-TPU 1185A) TPU de procedência Basf S.A. – Brasil, densidade 1,12 g/cm<sup>3</sup>, dureza 85 Shore A e 34 Shore D;
- Elastômero de poliuretano termoplástico (tipo poliéster – TPU C80A) TPU de procedência Basf S.A. – Brasil, densidade 1,19 g/cm<sup>3</sup>, dureza 81 shore A;
- Mica (215-B): tipo muscovita, pó branco de procedência Brasilminas Indústria e Comércio Ltda com peso específico 2,70 g/cm<sup>3</sup>;
- Nitrato de lítio: Procedência Vetec, grau de pureza PA;
- Cetremide (brometo de cetil trimetil amônio) - C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>BrN Procedência VETEC, 98% de pureza;

## 4.2 EQUIPAMENTOS

Nesta Tese foram usados os seguintes equipamentos:

- Abrasímetro Bareiss DIN 53516, série: AB6026/03, Oberdischingen, Alemanha <sup>a</sup>;
- Accelerated Surface Area and Porosimetry System ASAP 2000 da Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, USA <sup>a</sup>;
- Agitador mecânico, Ika, modelo RW20, Wilmington, USA <sup>a</sup>;
- Analisador dinâmico-mecânico (DMA) Mettler Toledo, DMA/SDTA 861e<sup>b</sup>;
- Analisador elementar Modelo 2400-CHN Perkin-Elmer <sup>c</sup>.
- Analisador termogravimétrico Mettler Toledo TGA/SDTA 851e <sup>b</sup>;
- Balança analítica AG-200 Gehaka Ind. Com. Eletro-Eletrônica, sensibilidade 0,0001g, São Paulo, Brasil <sup>a</sup>;



- Balança de termogravimetria Perkin Elmer TGA 7<sup>b</sup>;
- Balança MX5 Mettler Toledo<sup>b</sup>;
- Banho Huber CC-304B, faixa de temperatura de operação 20 a 300 °C, capacidade de 5 litros, Huber GmbH, Offenburg, Alemanha<sup>a</sup>;
- Calorímetro exploratório diferencial (DSC) – TA Instruments Q 1000 <sup>a,b</sup>;
- Centrífuga Sorvall Legend T+ Thermo Scientific, Thermo Electron LED GmbH, Langenselbold, Alemanha <sup>a</sup>;
- Cromatografia de permeação em gel (SEC) constituído de <sup>a</sup>:
  - 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.
- Difratorômetro de raios-X Bruker-D4 Endeavor com banco de dados PDF02 (ICDD, 2006) em software Bruker Diffrac, Massachusetts, USA<sup>d</sup>;
- Difratorômetro de raios-X tipo Miniflex Rigaku Corporation, Tóquio, Japão <sup>a</sup>;
- Durômetro, modelo Shore A, The Shore Instrument and MFG Co. Inc., Nova Iorque, USA <sup>a</sup>;
- Equipamento de RMN Varian Mercury VX 300 com frequência do carbono 75,4 MHz, Califórnia, USA <sup>a</sup>;
- Espectrofotômetro fluorescência de raios-X equipado com tubo ródio 4.0 Kw Rigaku modelo RIX3100, Tóquio, Japão <sup>e</sup>;
- Espectrofotômetro FTIR-1720-X, Perkin Elmer <sup>a</sup>;

- Estufa com circulação forçada de ar, modelo 219, Fabbe-Primar Ltda, São Paulo, Brasil<sup>a</sup>;
- Máquina Universal de Ensaio EMIC DL3000, São José dos Pinhais, PR, Brasil<sup>a</sup>;
- Micrômetro Peacock nº 207 com precisão de 0,01mm, Peacock Precision Measuring Instruments Co. West Sussex, UK.<sup>a</sup>;
- Microscópio eletrônico de transmissão Zeiss CEM 902 A EFTEM 80 Kv, Göttingen, Alemanha<sup>b</sup>;
- Microscópio eletrônico de varredura (SEM), Jeol modelo JSM 5800LV, Jeol Inc., Peabody, MA, USA<sup>f</sup>;
- Mini auto-clave com rotor Büchiglasuster Cyclone 075 com velocidade máxima de rotação 2500 rpm e pressão máxima de operação 100 bar e controle de temperatura CC075 operando no máximo a 250°C, Büchi AG, Uster, Suíça<sup>a</sup>;
- Paquímetro digital Stainless, com precisão de 0,01 mm<sup>b</sup>;
- Paquímetro Mitutoyo Dial Calipers, com precisão de 0,01 mm, Mitutoyo Corporation Kawasaki, Japão<sup>a</sup>;
- Prensa hidráulica de bancada com aquecimento elétrico, modelo C nº 33000-062, Fred S. Carver Inc, Indiana, USA<sup>a</sup>;
- Prensa hidráulica de bancada Fred S. Carver, modelo B&C, com circulação de água, Indiana, USA<sup>a</sup>;
- Prensa hidráulica tipo Carver modelo C, Indiana, USA<sup>a</sup>;
- Reômetro de placas paralelas – TA Instruments AR 2000, New Castle, USA<sup>a</sup>;

- Reômetro de torque Haake 9000 com câmara de mistura tipo Rheomix 600 com rotores tipo “roller”, Haake Buchler Instruments <sup>a</sup>;
- Sedigraph 5100 com software da Micrometric V1.02., Lincoln, UK<sup>d</sup>;

Locais onde foram obtidas as análises:

- (a) IMA - Instituto de Macromolécula Professora Eloisa Mano – UFRJ
- (b) Department of Polymer Engineering -University of Bayreuth-Germany
- (c) IQ - Instituto de Química – UFRJ
- (d) CETEM- Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)
- (e) NUCAT – COPPE - Coordenação de Programas de Pós-Graduação em Engenharia da UFRJ
- (f) IME – Instituto Militar de Engenharia

## 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 [31,32]. Neste trabalho, foram empregados dois métodos para a troca do potássio original da argila pelo lítio (Li) posteriormente, a mica foi tratada com sal de amônio quaternário, visando possível intercalação e/ou esfoliação ou tratamento superficial.

A modificação do cátion da mica muscovita foi realizada pelo tratamento com nitrato de lítio ( $\text{LiNO}_3$ ) [31,32], utilizando 15 g de mica muscovita *in natura*, 100 mL de água deionizada e 260g do nitrato [52].

A troca iônica foi realizada em mini auto-clave com  $\text{LiNO}_3$ , mica e água. Este sistema foi aquecido por um banho de óleo de silicone a 170°C, sob agitação, a pressão de 4 bar por 100h.

Após este tratamento a suspensão (mica +  $\text{LiNO}_3$ ) resultante da troca catiônica foi centrifugada seis vezes sob rotação de 3000 rpm por 15 minutos e o sólido foi separado da fase líquida. Após esse processo, a mica foi colocada em estufa à cerca de 60°C até estar completamente seca.

### 4.3.2 Modificação da mica muscovita com sal de amônio

Após a troca do cátion potássio da mica muscovita pelo lítio, procedeu-se à tentativa de intercalação dos filossilicatos lamelares contendo  $\text{Li}^+$  com sais de amônio quaternário. O sal de amônio quaternário comercial utilizado nesta etapa foi o brometo de cetil trimetil amônio -  $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$  (CETREMIDE) [53, 54].

A estrutura química do sal de amônio é apresentada na Figura 7.

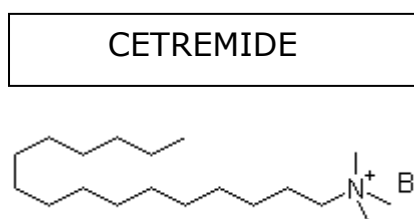


Figura 7: Estrutura química do composto orgânico empregado na modificação da mica muscovita.

A tentativa de intercalação da mica muscovita com a molécula orgânica foi realizada adicionando-se 10,6 g do cetremide, 32 g de mica em 1600 mL de água destilada. A suspensão foi mantida sob agitação a  $80^{\circ}\text{C}$  por 12h [55]. Após o tratamento, a suspensão resultante foi centrifugada por sete vezes para a remoção dos íons  $\text{Br}^-$ . Após esse processo, a mica foi colocada em estufa a  $60^{\circ}\text{C}$  até sua completa secagem.

### 4.3.3 Caracterização das micas muscovita *in natura* e tratada

#### 4.3.3.1 Determinação da área específica

A área específica das cargas foi determinada no equipamento ASAP (*Accelerated Surface Area and Porosimetry System*). 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:

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

Em que:

$\rho$  = Densidade do álcool etílico na temperatura do teste (g/cm<sup>3</sup>);

$M_0$  = massa do picnômetro vazio;

$M_1$  = massa do picnômetro + sólido;

$M_2$  = massa do picnômetro + sólido + álcool;

$M_3$  = massa do picnômetro + álcool.

#### 4.3.3.3 Caracterização química

A análise química das micas foi realizada por fluorescência de raios-X. A mica foi prensada em forma de pastilhas circulares para realização das análises.

#### 4.3.3.4 Análise morfológica

A morfologia das diferentes micas foi determinada por microscopia eletrônica de varredura. A voltagem usada foi de 15 kV.

#### 4.3.3.5 Determinação da distância interplanar antes e após tratamento

As distâncias interplanares das amostras de mica *in natura* e tratada foram determinadas pela Equação de Bragg (Equação 2) [56] com base nos resultados obtidos por espalhamento de raios-X a altos ângulos (WAXS) no equipamento Rigaku, com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , tensão 20 kV e corrente de 20 mA. A varredura foi feita de 5 a 15° em  $2\theta$ .

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

onde:  $n$  é a ordem de difração;  $d_{hkl}$  é o espaçamento interplanar;  $\theta$  é o ângulo de difração (ângulo de Bragg).  $n = 1$  e  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ .

A presença de outras fases na mica foi determinada por um difratômetro de Raios-X (DRX), nas seguintes condições de operação: radiação Co  $K\alpha$  (40 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de  $0,02^\circ 2\theta$  por passo com tempo de contagem de 1 segundo por passo e coletados de  $5$  a  $80^\circ 2\theta$ . A interpretação qualitativa do espectro foi efetuada por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 2006) em software Bruker Diffrac<sup>Plus</sup>

#### 4.3.3.6 Análise termogravimétrica

Esta técnica teve como objetivo não somente a determinação do comportamento térmico da mica, mas também o efeito da modificação na carga, através da perda de massa, correspondente ao composto orgânico utilizado para torná-la organofílica.

As condições utilizadas foram: Faixa de temperatura  $30^\circ - 1000^\circ\text{C}$ ; velocidade de aquecimento:  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  e atmosfera de  $\text{N}_2$  e ar.

#### 4.3.3.7 Análise elementar

Argilas na natureza podem apresentar resíduos da matéria orgânica. Este resíduo orgânico pode ser detectado pelo percentual de carbono, obtido da análise de carbono total em analisador de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN). Nesta análise a acetanilida foi usada como padrão de calibração. Após a modificação da mica esta técnica também foi útil para comprovar a presença de substâncias orgânicas usadas para este fim.

#### 4.3.3.8 Análise granulométrica

A mica tem uma estrutura laminar, mas tridimensionalmente irregular. Nesta Tese, a técnica de análise granulométrica foi utilizada com o objetivo de determinar a distribuição de tamanho da partícula da mica. O sedígrafo usado para esta análise se baseia na lei de Stokes (sedimentação) [57] e raios-x. Preparou-se uma dispersão utilizando-se 60 mL de água deionizada contendo 3g de amostra. Em

seguida, homogeneizou-se por trinta minutos em agitador magnético e por 4 minutos em ultrassom (amplitude 30), depois esta suspensão foi colocada dentro do equipamento.

#### 4.3.3.9 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para realização das análises de FTIR foi utilizado um espectrofotômetro com transformada de Fourier. Os espectros foram obtidos de pastilhas e as análises foram realizadas com 20 varreduras e resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$ , na faixa de número de onda de  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ .

O registro gráfico constituído por bandas de absorção características foi comparado com a literatura para identificação das frequências de absorção dos grupos estruturais da mica *in natura* e tratada.

### 4.3.4 Caracterização dos polímeros

Os TPUs foram analisados pelas diferentes técnicas demonstrados a seguir:

#### 4.3.4.1 Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)

As massas molares dos polímeros puros  $M_n$  (massa molar numérica média) e  $M_w$  (massa molar ponderal média) e a polidispersão foram obtidos por SEC, utilizando conjunto de colunas Shodex THF 805 e 803 sob as seguintes condições de análise: Solvente tetrahidrofurano (THF), vazão  $1\text{ mL/min}$ , volume de injeção  $100\text{ }\mu\text{L}$ , temperatura  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , e calibração com PS mono disperso.

#### 4.3.4.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica do TPUs usados nesta Tese foi realizada em atmosfera de nitrogênio e em ar com vazão de gases de  $50\text{ mL/min}$ , 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 e o percentual de material resultante após a queima. As análises de TGA foram

realizadas com taxa de aquecimento de 10°C/min na faixa de temperatura de 25 a 800°C. Foram obtidos diferentes estágios de degradação, na curva de perda de massa, para cada uma das amostras estudadas. Cada uma dessas etapas foi caracterizada por um valor de  $T_{onset}$ , ou seja, temperatura de início de degradação. Estes valores foram obtidos como a interseção de duas tangentes que foram obtidas considerando a curva inicial do processo degradativo e a temperatura do pico da primeira derivada da perda de massa (DTG).

#### 4.3.4.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para realização das análises de FTIR foi utilizado um espectrofotômetro com transformada de Fourier. Os espectros foram obtidos direto de filmes finos. As análises foram realizadas com 20 varreduras e resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ , 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 frequências de absorção dos grupos estruturais dos TPUs.

#### 4.3.4.4 Espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN)

Para a realização dos espectros de RMN foi utilizado o equipamento com frequência para núcleo de carbono 13 é de 75,4 MHz. Os polímeros foram dissolvidos em THF numa concentração de 60 mg/mL.

#### 4.3.5 Preparação dos compósitos

As misturas de poliuretano poliéter (TPU 1185A) e poliuretano poliéster (TPU C80A) com mica foram feitas no reômetro de torque Haake com câmara de mistura e rotores tipo "roller". Os componentes da mistura foram introduzidos na câmara, aquecida a 180°C que é a temperatura de processamento dos TPUs, durante 30 minutos e na velocidade de 60 rpm. Estas condições foram escolhidas



depois de prévios testes com diferentes velocidades de 20, 40, 60 e 80 rpm e com 60 rpm proporcionou melhor incorporação de mica. Depois de fixado a rotação testou-se os seguintes tempos: 10, 20 e 30 min e pelos melhores resultados de resistência à tração escolheu-se 30 minutos de mistura. As composições são mostradas na Tabela 7:

Tabela 7: Composições

Misturas	Quantidades (phr)		
	TPU	Mica <i>in natura</i>	Mica modificada
TPU poliéster sem carga	100	0	0
TPU poliéster com carga	100	5	0
TPU poliéster com carga	100	0	5
TPU poliéster com carga	100	10	0
TPU poliéster com carga	100	0	10
TPU poliéster com carga	100	15	0
TPU poliéster com carga	100	20	0
TPU poliéster sem carga	100	0	0
TPU poliéster com carga	100	5	0
TPU poliéster com carga	100	0	5
TPU poliéster com carga	100	10	0
TPU poliéster com carga	100	0	10
TPU poliéster com carga	100	15	0
TPU poliéster com carga	100	20	0

#### 4.3.6 Processabilidade

A energia consumida durante o processamento pode ser obtida através do trabalho (energia mecânica consumida), calculado pelo gráfico de torque *versus* tempo, fornecido pelo reômetro HAAKE, 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 reômetro Haake mede e registra continuamente o torque e o consumo de potência em um período previamente determinado. A energia mecânica está diretamente relacionada com a medida do torque. O cálculo para a energia mecânica foi determinado segundo a Equação 3:

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

onde:

$E_M$  = Energia mecânica;

$N$  = velocidade de rotação utilizada no processamento (60 rpm);

$\int M.dt$  = correspondente à área sob a curva do torque *versus* tempo, denominada de torque totalizado (TTQ).

O torque estabilizado (TQ) está relacionado à homogeneidade da mistura e a viscosidade do composto sob fusão. O TQ é obtido do gráfico da curva do torque *versus* tempo, indicando também o tempo desta estabilização, que nesta Tese foi de 30 minutos. A energia mecânica específica ( $E_{Esp}$ ) é obtida dividindo a energia mecânica ( $E_M$ ) pela massa da amostra usada no misturador.

#### 4.3.7 Preparação dos corpos de prova

Os diferentes TPUs e a mica foram secos separadamente em estufa a 100°C durante 1 hora, antes da realização da mistura em reômetro de torque.

Após serem retiradas do misturador, as várias composições de TPU com mica foram colocadas em estufa, durante aproximadamente 1 hora a 100 °C para retirada de umidade, e moldadas em prensa hidráulica, a 180°C durante 10 minutos sob a forma de placas prensadas nas dimensões de 0,2 cm x 8 cm x 8 cm, em moldes revestidos por filme de teflon. Após a prensagem, o material foi resfriado até a temperatura ambiente, sob mesma pressão, em outra prensa.

Antes da realização dos ensaios, os corpos de prova foram submetidos a uma pós-cura por 20 horas a 100°C em uma estufa com circulação forçada de ar, seguida de um condicionamento à temperatura de 25°C durante 24 horas.

#### 4.3.8 Caracterização dos materiais poliméricos

##### 4.3.8.1 Propriedades mecânicas

##### 4.3.8.1.1 RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

A resistência à tração dos diferentes compósitos de TPU com mica muscovita *in natura* e tratada foi avaliada, segundo a norma DIN 53504 com corpo de prova do tipo S2. Neste ensaio foram obtidos os resultados de tração na ruptura, alongamento

na ruptura e módulos a 100, 300, 400, 500 e 600%, pela mediana de 5 corpos de prova.

#### 4.3.8.1.2 DUREZA SHORE A

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

#### 4.3.8.1.3 RESISTÊNCIA À ABRASÃO

A resistência à abrasão foi realizada seguindo a norma DIN 53516 no abrasímetro Bareiss usando peso de 10 N.

#### 4.3.8.2 Análise Térmica

##### 4.3.8.2.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica, visando avaliar a degradação dos compósitos TPU/mica foi realizada em atmosfera de nitrogênio e em ar com vazão de gases de 50 mL/min. 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°C/min, na faixa de temperatura de 25 a 800°C. A quantidade de amostra utilizada na análise foi de 12-15 mg.

##### 4.3.8.2.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A Calorimetria exploratória diferencial dos compósitos de TPU/mica utilizadas nesta Tese foi realizada em atmosfera de nitrogênio. Quantidade das amostras de 5-6 mg. As condições de análise empregadas para os compósitos são descritas abaixo.

i) Primeiro aquecimento

As amostras foram aquecidas de  $-120^{\circ}\text{C}$  a  $200^{\circ}\text{C}$  a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  para apagar toda a história térmica do material.

ii) Primeiro resfriamento

As amostras foram resfriadas rapidamente de  $200^{\circ}\text{C}$  a  $-120^{\circ}\text{C}$ , antes foi mantida durante cerca de um minuto a  $200^{\circ}\text{C}$ .

iii) Segundo aquecimento

As amostras foram aquecidas de  $-120^{\circ}\text{C}$  a  $200^{\circ}\text{C}$  a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , para a determinação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ).

iv) Segundo resfriamento

As amostras foram resfriadas de  $200^{\circ}\text{C}$  a  $-120^{\circ}\text{C}$  a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  para a determinação da temperatura de cristalização ( $T_c$ ).

v) Terceiro aquecimento

As amostras foram aquecidas de  $-120$  a  $200^{\circ}\text{C}$  a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  para a determinação da temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ )

#### 4.3.8.2.3 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)

O objetivo da análise de DMA 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 na frequência de 1 Hz, taxa de aquecimento de  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , faixa de temperatura de  $-70$  a  $100^{\circ}\text{C}$ , força de deformação de 0,5 N e deformação no modo tração. As dimensões dos corpos de prova foram as seguintes: 0,2 cm x 0,5 cm x 3,5 cm.

#### 4.3.8.3 Análise morfológica

A superfície das amostras fraturadas após ensaio de tração foi recoberta por uma película de ouro em uma câmara à vácuo e depois examinada no microscópio eletrônico de varredura. A voltagem usada foi de 15 kV.

A fim de investigar a dispersão da mica na matriz do TPU foi feita a análise no microscópio eletrônico de transmissão (TEM). As amostras foram cortadas em

temperatura criogênica no ultramicrotomo, utilizando uma faca de diamante na preparação de filmes ultrafino. A voltagem usada foi de 80 kV.

#### 4.3.8.4 Espalhamento de raios-X a altos ângulos (WAXS)

A distância interplanar das amostras de mica no compósito foi determinada pela Equação de Bragg (Equação 2) [56] por espalhamento de raios-X a altos ângulos. As condições usadas foram as mesmas descritas no item 4.3.3.5 mas na faixa de 2 a 40°.

#### 4.3.8.5 Reologia

As propriedades reológicas dos compósitos foram determinadas em um reômetro de placas paralelas, utilizando acessório descartável com geometria cilíndrica. Todas as análises foram feitas na temperatura de 200°C e nas seguintes condições: varredura de taxa de cisalhamento (0,1 a 1200 1/s); varredura de deformação (1 a 300%) a 1 Hz e varredura de frequência (1 a 100 Hz), a 5% de deformação na região de viscoelasticidade linear. Foram obtidos, sob atmosfera de nitrogênio, os seguintes parâmetros reológicos: viscosidade, módulos de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MICA MUSCOVITA

#### 5.1.1 Área específica e densidade

Os resultados obtidos para densidade e área específica (Tabela 8) comprovam a modificação da mica. O maior valor de densidade para a mica-Li é devido ao menor tamanho do lítio comparado ao potássio, gerando um maior empacotamento das lâminas. Mas a mica tratada com cetremide apresentou densidade maior do que a mica *in natura* que pode ser um indício de modificação superficial.

Tabela 8: Caracterização da mica antes e após tratamento

Mica	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Área específica (m <sup>2</sup> /g)
<i>In natura</i>	2,78	7,57
Modificada com <i>Li</i>	3,22	7,11
Modificada com Li + Cetremide	3,06	5,74

A área específica diminuiu com o tratamento, isto é, devido à interação entre os cátions superficiais da mica e o composto cetremide.

### 5.1.2 Caracterização química por fluorescência de raios-X

A técnica de fluorescência de raios-X foi usada para quantificar e qualificar a possível troca catiônica feita na mica. Nesta Tese a porcentagem de potássio na amostra será tomado como base para uma análise comparativa dos dados com as micas modificadas, porque esta técnica não é sensível a presença de lítio.

Os resultados apresentados na Tabela 9 permitem concluir que houve uma pequena diminuição da porcentagem de potássio, o que pode ser o indício de troca de cátions.

Tabela 9: Análise química das micas *in natura* e da mica modificada

Elemento	Massa (%)		
	Mica <i>in Natura</i>	Mica -Li	Mica tratada
SiO <sub>2</sub>	68,478	66,533	66,416
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,078	30,856	30,902
K <sub>2</sub> O	2,821	2,380	2,453
TiO <sub>2</sub>	0,287	-	-
Na <sub>2</sub> O	0,290	-	-
ZrO <sub>2</sub>	0,038	-	-
SrO	0,008	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,231	0,210
Br	-	-	0,019

### 5.1.3 Caracterização morfológica

Uma das técnicas usadas nesta Tese para a caracterização morfológica das micas foi a microscopia eletrônica de varredura e optou-se por fazer uma imagem com aumento de 500 vezes para analisar tamanho e forma da mica. A Figura 8 mostra pequenas diferenças entre as diferentes micas. Observa-se uma menor

aglomeração quando a mica foi modificada com nitrato de lítio e cetremide comparado a mica *in natura*.

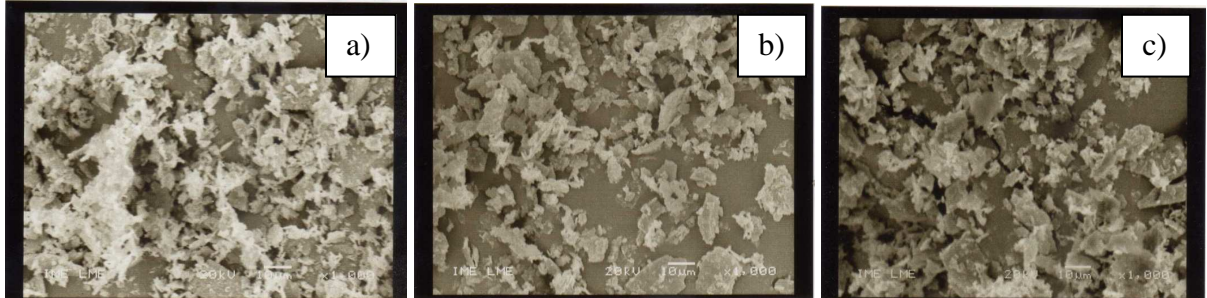


Figura 8: Fotomicrografias com um aumento de 500x da: a) mica muscovita b) mica-Li c) mica-Li+Cetremide

#### 5.1.4 Caracterização estrutural por difração de raios-X

Para verificar a possível intercalação da mica pela adição de cetremide foi feita análise de espalhamento de raios-X. A distância interplanar referente ao plano 001 foi medida através da equação de *Bragg* e os resultados foram analisados em uma faixa de 5 a 15 graus em  $2\theta$ , afim de analisar a estrutura das amostras como um todo.

Os resultados da Tabela 10 corroboram os de microscopia, isto é, os resultados obtidos de  $2\theta$  e da distância interplanar foram pouco alterados, em relação à mica *in natura*, quanto as modificações efetuadas.

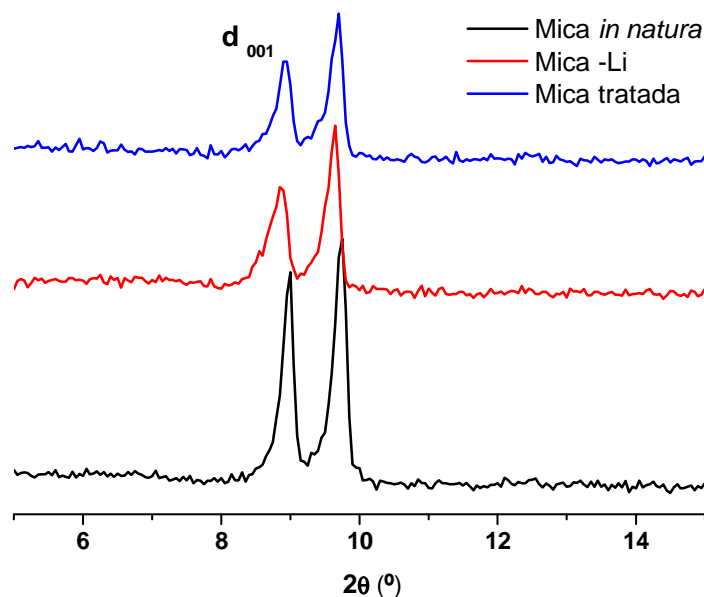
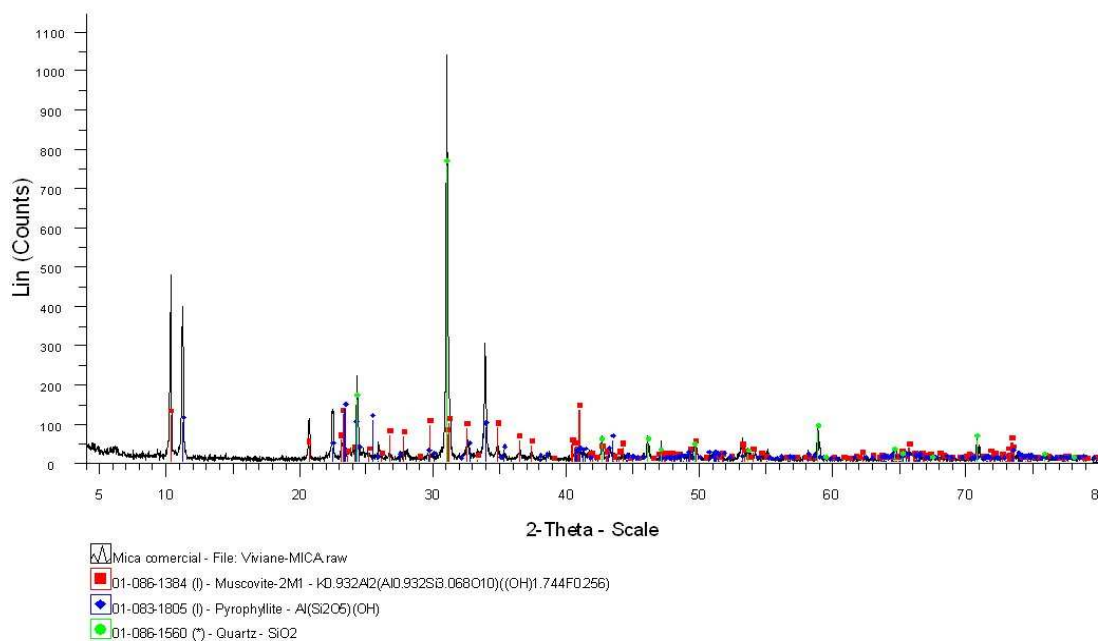


Figura 9: Difratograma de raios X das micas

Tabela 10: Parâmetros cristalográficos da mica muscovita *in natura* e tratada

Mica	2 $\theta$ (graus)	Distância interplanar (Å)
<i>in natura</i>	9,00	9,81
Li	8,88	10,04
Tratada	8,94	9,88

Na Figura 10 é apresentado o difratograma da amostra “Mica”. A interpretação do difratograma mostrou a presença das fases minerais muscovita, pirofilita e quartzo.

Figura 10- Difratograma de raios X da amostra Mica-muscovita *in natura*

### 5.1.5 Estabilidade térmica

As características térmicas das micas foram analisadas por termogravimetria (TGA). As Figuras 11, 12 e 13 mostram as curvas de TGA da mica muscovita *in natura*, mica lítio, mica organofílica e do cetremide, respectivamente. Observa-se uma maior degradação da mica organofílica devido à presença de cetremide. A temperatura  $_{onset}$  de degradação para a mica organofílica ocorre em 250°C, enquanto que para a mica com lítio em 495°C e a *in natura* em 500°C, semelhantemente em nitrogênio e ar. Como mostrado na Figura 13, a temperatura onset do cetremide



ocorre em 241°C. Nas Tabelas 11 e 12 são mostrados os resultados de porcentagem de degradação que também são semelhantes nas duas atmosferas. Observa-se que houve a modificação da mica com cetremide.

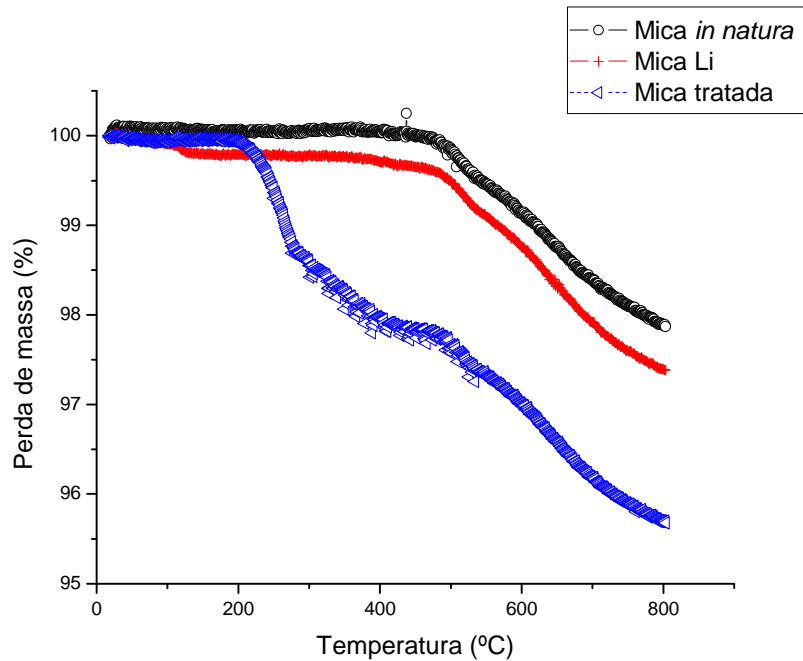


Figura 11: Curva de TG das micas em atmosfera inerte (N<sub>2</sub>)

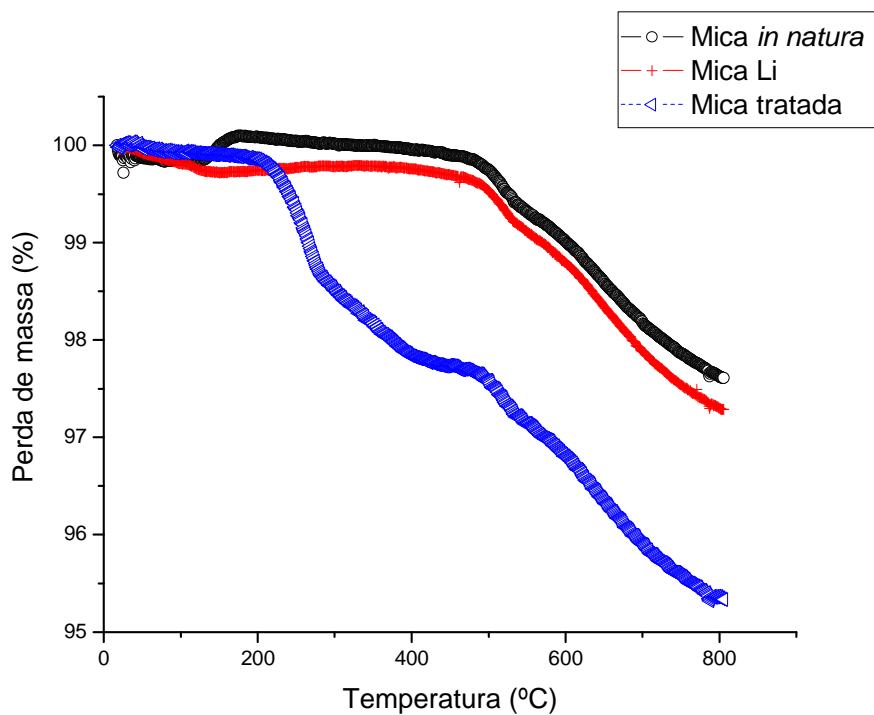


Figura 12: Curva de TG das micas em atmosfera oxidante (ar)

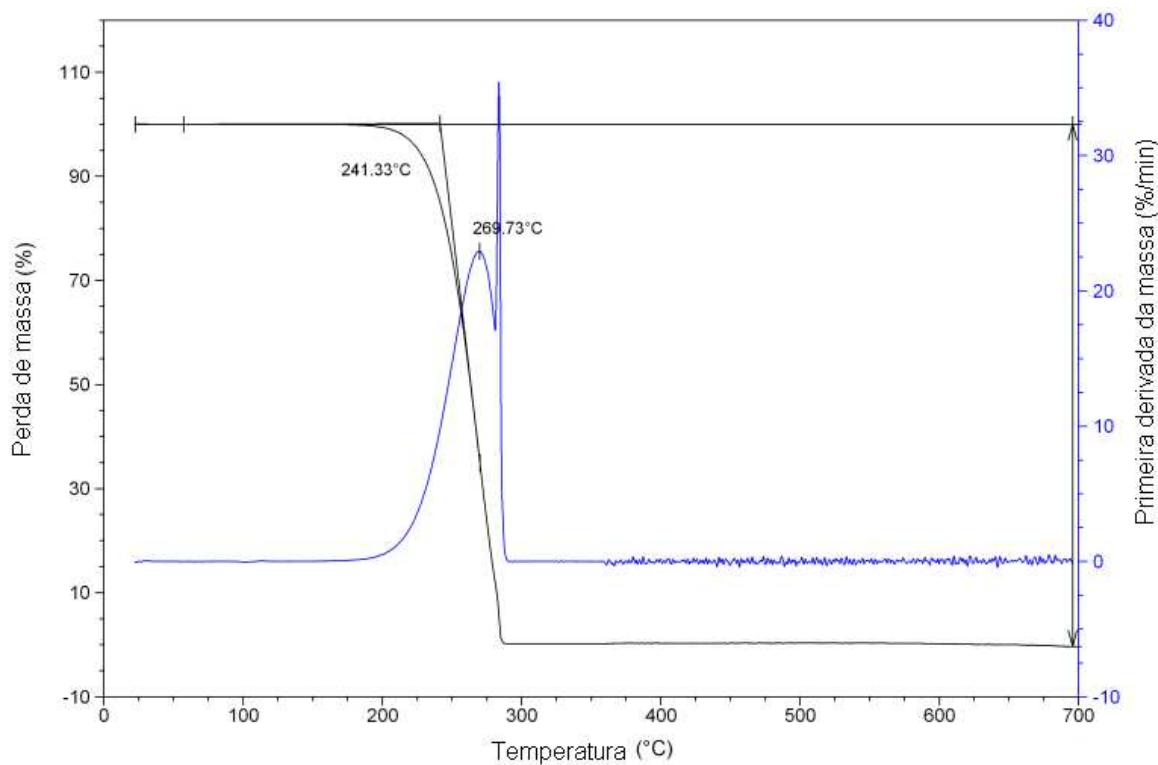


Figura 13: Curvas de TG e DTG do surfactante em atmosfera inerte

Tabela 11: Porcentagem de resíduo das micas em atmosfera de nitrogênio

Tipos de mica	Porcentagem de resíduo (%)
mica <i>in natura</i>	97,90
mica-Li	97,40
mica-Li tratada com brometo	95,70

Tabela 12: Porcentagem de resíduo das micas em ar

Tipos de mica	Porcentagem de resíduo (%)
mica <i>in natura</i>	97,61
mica-Li	97,29
mica-Li tratada com brometo	95,33

### 5.1.6 Análise elementar

A análise elementar das micas *in natura* e tratada são mostradas na Tabela 13.

Tabela 13: Porcentagem de elementos obtidos

Elemento	Teor (%)		
	Mica <i>in natura</i>	Mica-Li	Mica tratada
C	0,12	0,19	1,62
H	0,06	0,40	0,22
N	0,06	0,61	0,13

Estes resultados mostram que a incorporação do íon alquil amônio ocorreu em baixa porcentagem.

### 5.1.7 Tamanho de partícula

Os resultados de distribuição do tamanho de partícula para as micas são mostrados na Tabela 14. A mica organofílica apresentou maior tamanho de partícula que a mica *in natura* e mica-Li, o que justifica a menor área específica. A distribuição do tamanho de partícula das micas é mostrada nos anexos de A a F.

Tabela 14: Distribuição da tamanho de partícula

Tipo de mica	Distribuição de tamanho de partícula ( $\mu\text{m}$ )
mica <i>in natura</i>	50-0,2
mica-Li	55 – 0,25
mica-Li tratada com brometo	55 - 17

### 5.1.8 Espectroscopia na região do infravermelho

Na Figura 14 constam os espectros no infravermelho das amostras de mica muscovita *in natura* e mica muscovita tratada. Nestes espectros, observam-se bandas características da muscovita. Na região próxima a  $3600\text{ cm}^{-1}$ , ocorrem bandas em  $3674$  e  $3635\text{ cm}^{-1}$ , que correspondem à vibração Al–O–H, que pertencem a muscovita [58]. Na região que vai de  $460$  à  $1061\text{ cm}^{-1}$  são encontradas vibrações Si-O que, de acordo com a literatura, podem ser encontradas na muscovita e no quartzo [59].

A Análise dos espectros da mica *in natura* e tratada, observa-se que elas são semelhantes. No entanto, observam-se dois picos com pouca intensidade na mica tratada, respectivamente em  $2926$  e  $2848\text{ cm}^{-1}$ , que estão presentes também no cetremide. Estas bandas são características do estiramento C-H dos cátions alquil-amônio [60,61,62]. Este resultado corrobora o resultado de análise elementar.

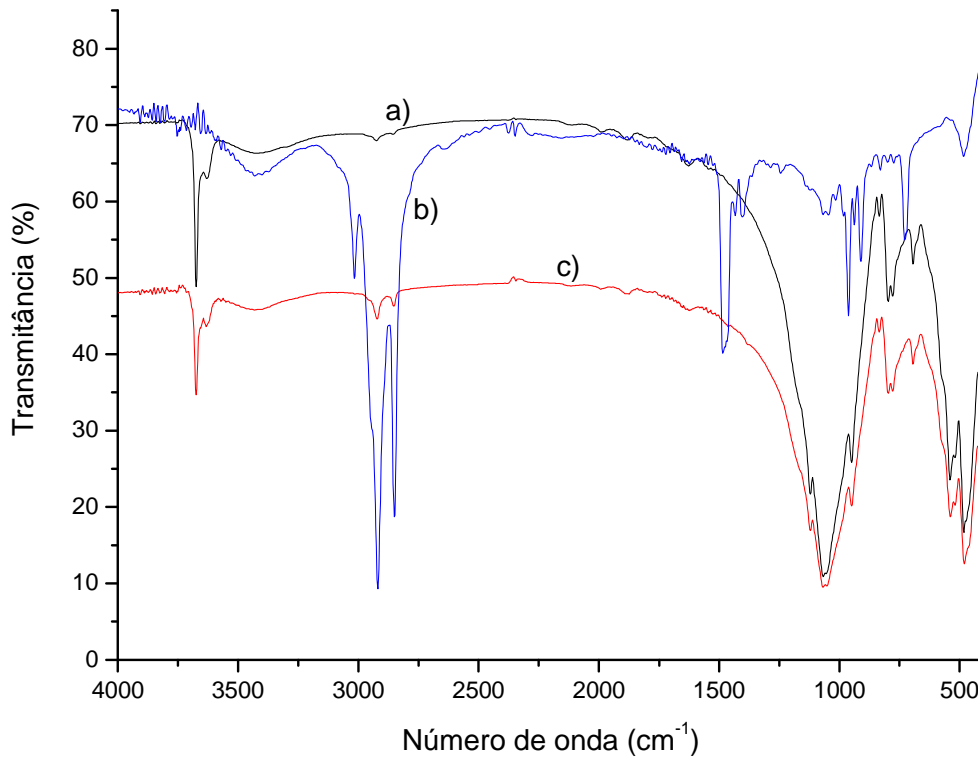


Figura: 14: Espectroscopia na região do infravermelho. a) mica in natura, b) cetremide, c) mica tratada com cetremide.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

### 5.2.1 Massa molar por SEC

A massa molar do poliéster é muito maior do que o poliéter, fato que irá significativamente influenciar em todos os resultados. Os valores estão mostrados na Tabela 15.

Tabela 15: Massas molares dos polímeros

Poliuretano	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	Polidispersão $M_w/M_n$
Poliéster	374000	833000	2,23
Poliéter	69000	220000	3,20

### 5.2.2 Estabilidade térmica dos poliuretanos

Nas Figuras 15, 16, 17 e 18 e nas Tabelas 16 e 17 estão mostrados os resultados de degradação dos polímeros em diferentes atmosferas (nitrogênio e ar) respectivamente.

Os picos representam a degradação dos segmentos rígido e flexível respectivamente, que serão discutidos posteriormente. Pelos resultados obtidos observa-se que o TPU poliéter é mais estável termicamente que o poliéster.

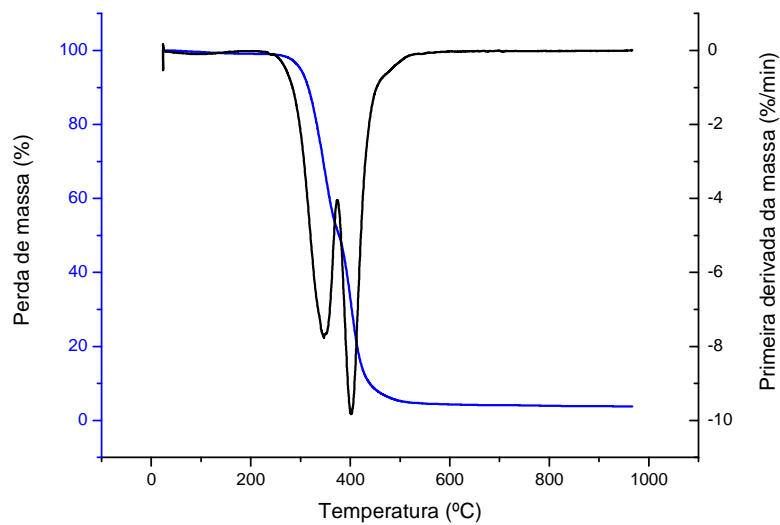


Figura 15: Curva de TGA para TPU poliéter em atmosfera inerte

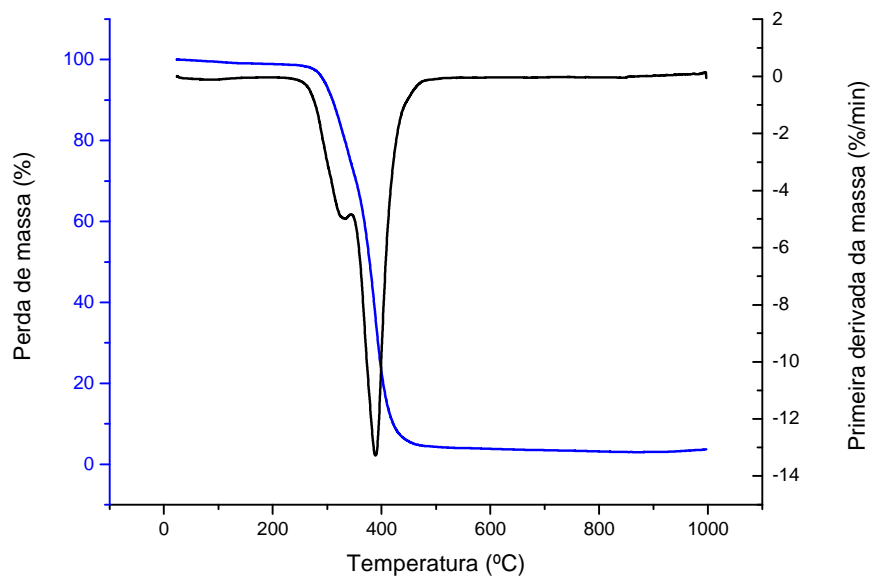


Figura 16: Curva de TGA para TPU poliéster em atmosfera inerte

Tabela 16: Propriedades térmicas dos poliuretanos em atmosfera de nitrogênio

Poliuretano	T <sub>1 onset</sub> inicial (°C)	T <sub>2 onset</sub> (°C)	T <sub>onset</sub> final (°C)	DTG (°C)	Resíduo (%)
Poliéster	298	371	415	331/390	3,70
Poliéter	310	388	430	346/403	3,75

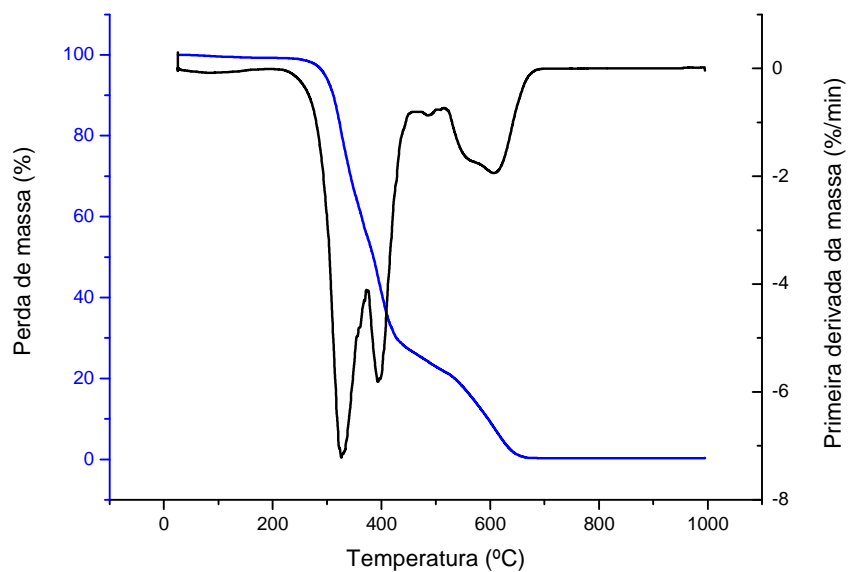


Figura 17: Curva de TGA para TPU poliéter em atmosfera oxidante

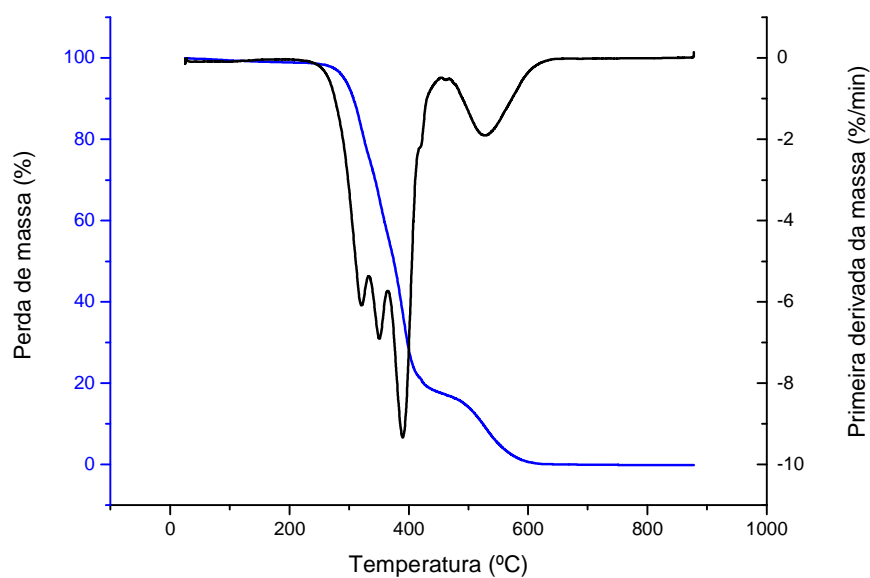


Figura 18: Curva de TGA para TPU poliéster em atmosfera oxidante

Tabela 17: Propriedades térmicas dos poliuretanos em atmosfera oxidante

Poliuretano	T <sub>1</sub> onset inicial (°C)	T <sub>2</sub> onset (°C)	T <sub>3</sub> onset (°C)	T <sub>4</sub> onset (°C)	DTG (°C)	Resíduo (%)
Poliéster	296	378	500	575	321/350/390/528	0,10
Poliéter	306	400	548	649	329/396/606	0,28

### 5.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho

Na Figura 19 é mostrado o espectro de infravermelho do TPU poliéter. É possível observar a presença da banda em  $3327\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento N-H, banda em  $2948$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$ , referentes ao estiramento  $\text{CH}_2$  do grupo alquila, da banda em  $1702\text{ cm}^{-1}$ , referente à carbonila (C=O) do grupo uretano, das bandas em  $1598$  e  $1532\text{ cm}^{-1}$  do grupo uretano e da banda  $1106\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento do C-O-C do grupo éter [60,61, 63-67].

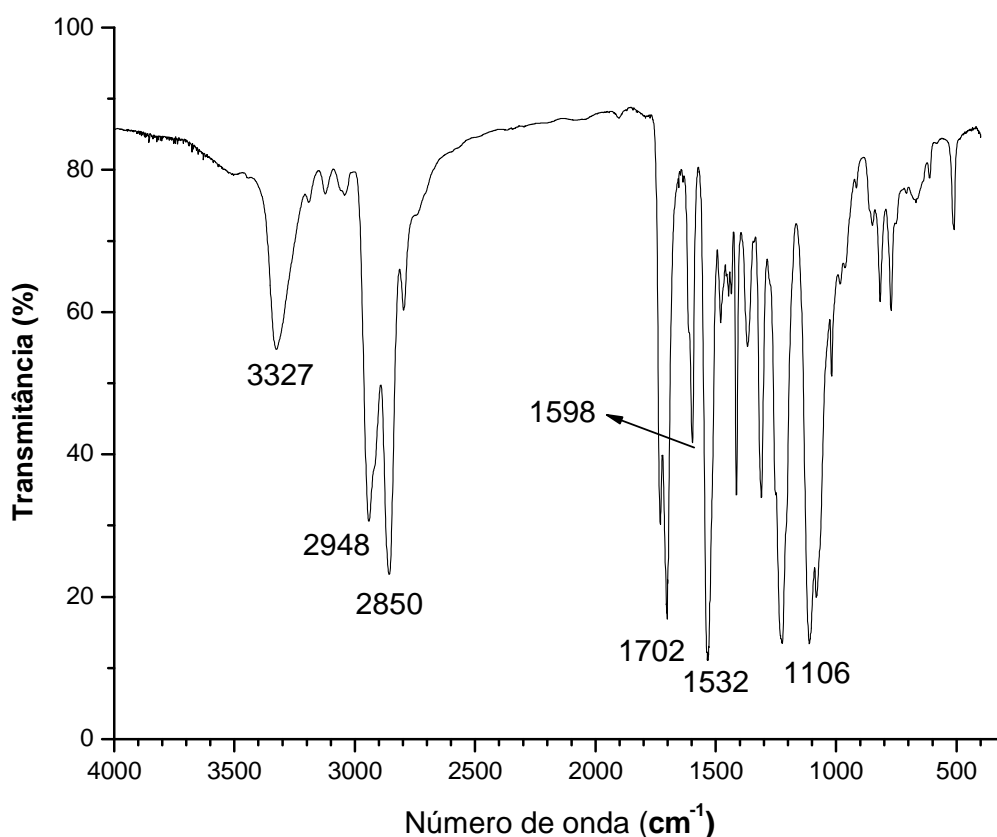


Figura 19: Espectro na região do Infravermelho do TPU poliéter

Na Figura 20 é mostrado o espectro de infravermelho do poliéster. É possível comprovar a estrutura do polímero pela presença das seguintes bandas: em  $3327\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento N-H; em  $2951\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento C-H do grupo alquila; em  $1734\text{ cm}^{-1}$ , referente à carbonila (C=O) do grupo uretano; em  $1526\text{ cm}^{-1}$  do grupamento uretano; em  $1083\text{ cm}^{-1}$  referente a ligação C-O do grupo éster [60,61,63-67].

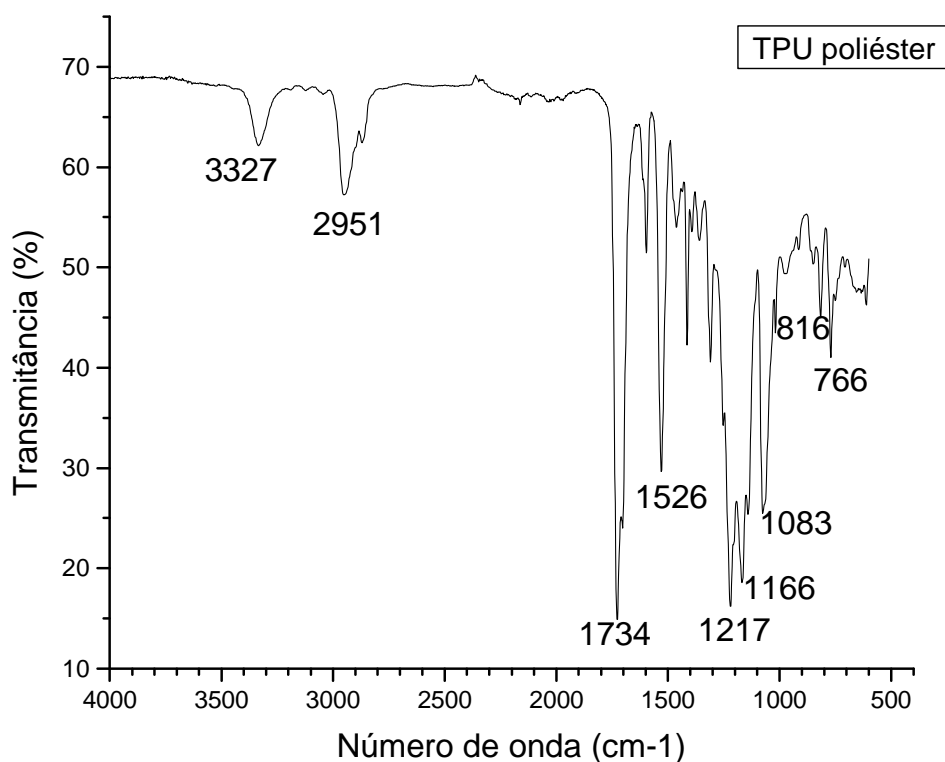


Figura 20: Espectro na região do Infravermelho do TPU poliéster

## 5.2.4 Espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN)

### 5.2.4.1 Poliéter

Na Figura 21 é mostrado o espectro de ressonância magnética nuclear de carbono  $^{13}\text{C}$ . O sinal em  $156,3\text{ ppm}$  é correspondente ao carbono do grupo uretano. Os sinais correspondentes aos carbonos aromáticos aparecem em  $140,5\text{ ppm}$ ;  $138,3\text{ ppm}$ ;  $131,7\text{ ppm}$  e  $120,8\text{ ppm}$ . Os sinais em  $73,2\text{ ppm}$ ,  $72,9\text{ ppm}$ ,  $66,5\text{ ppm}$  e  $66,2\text{ ppm}$  correspondem aos carbonos do grupo éter (C-O-C) e os sinais mais baixos em  $43,2\text{ ppm}$ ;  $29,5\text{ ppm}$ ;  $28,9\text{ ppm}$ ;  $28,6\text{ ppm}$  são referentes aos carbonos de cadeia



alifática, todos do segmento flexível [60,61]. Os sinais do solvente THF aparecem em 70,2 ppm e 28,3 ppm.

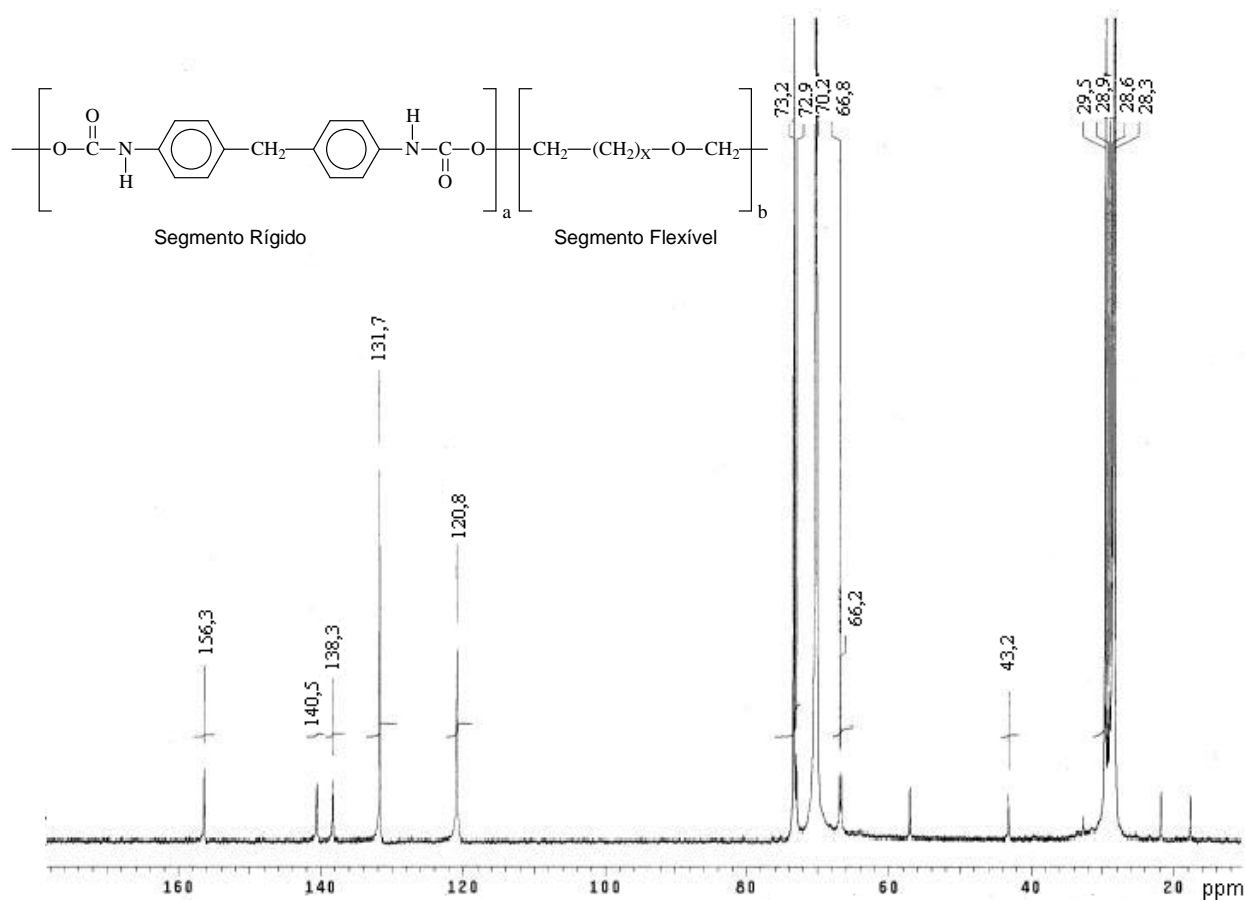


Figura 21: Espectro de RMN e estrutura do TPU poliéter

#### 5.2.4.2 Poliéster

Na Figura 22 é mostrado o espectro de ressonância magnética nuclear de carbono 13. O sinal em 175,1 ppm é correspondente ao carbono da carbonila do grupo éster, enquanto o sinal em 156,2 ppm é correspondente ao grupo uretano. Os sinais correspondentes aos carbonos aromáticos aparecem em 140,5 ppm ; 138,3 ppm; 131,7 ppm e 120,8 ppm. Os sinais em 66,8 ppm e 66,6 ppm são correspondentes aos carbonos do C-O e os sinais mais baixos em 43,2 ppm; 36,2 ppm; 31,9 ppm; 31,5 ppm; 27,2 ppm são correspondentes a cadeias alifáticas [59,60]. Os sinais do solvente THF aparecem em 70,2 ppm e 28,3 ppm.

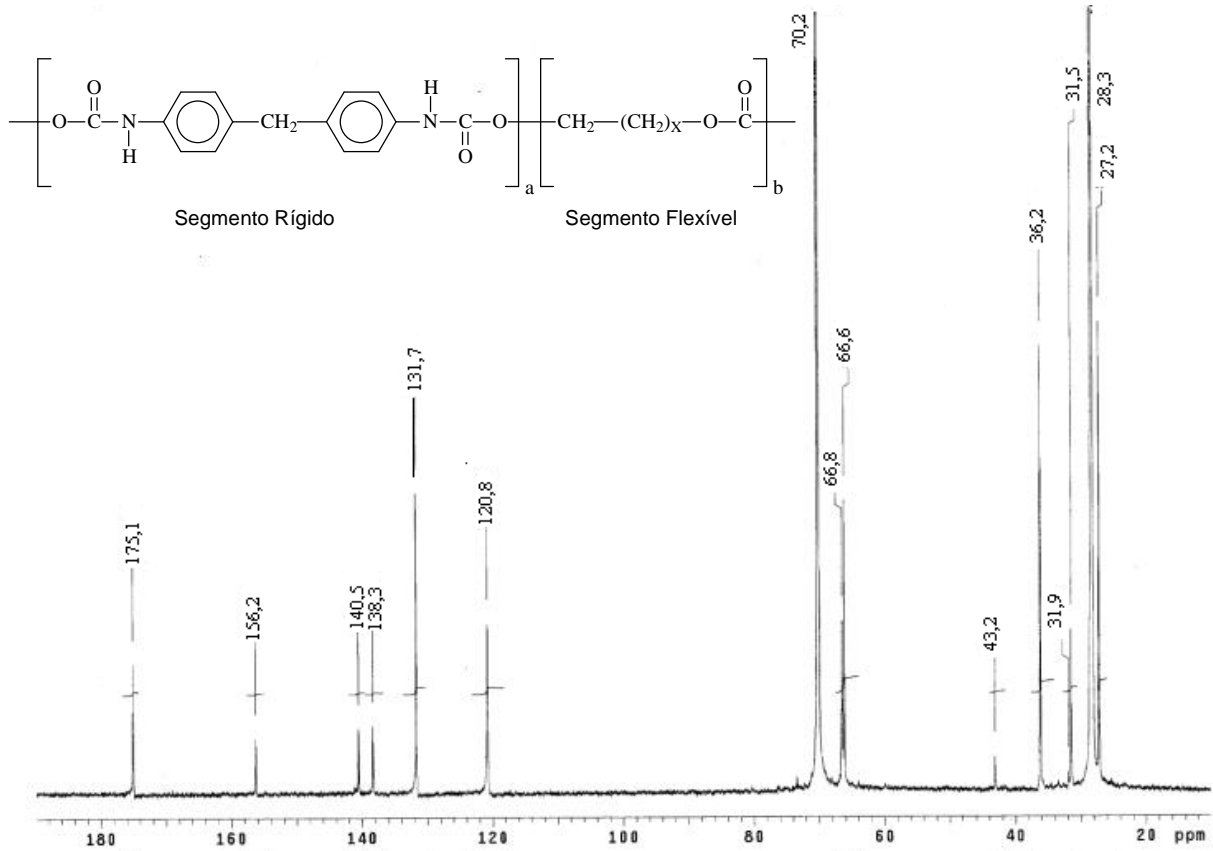


Figura 22: Espectro de RMN e estrutura do TPU poliéster

### 5.3 PROCESSABILIDADE DAS MISTURAS

A processabilidade dos compósitos foi estudada no reômetro de torque HAAKE acoplado a uma câmara de mistura. É um processamento caracterizado por baixo cisalhamento e foi escolhido nesta Tese para minimizar os efeitos causados por interações polímero-carga, que ocorrem em outros tipos de processamento como extrusão. Altos cisalhamentos também podem levar a degradação de cadeias, o que algumas vezes acontece em polímeros como o TPU [68].

No caso do reômetro de torque usado, há a possibilidade de se acompanhar, por um gráfico de torque *versus* tempo, os diferentes estágios da mistura até a homogeneização do compósito resultante.

Quando o polímero é introduzido na câmara de mistura, os grãos sólidos oferecem certa resistência para a rotação dos rotores e então o torque aumenta. Quando esta resistência é superada, o torque requerido para a rotação dos rotores a uma velocidade fixada decresce e alcança um estado constante depois de certo

tempo. Quando o calor transferido é suficiente para a homogeneização da composição o torque decresce e alcança novamente o regime estacionário. Este último torque pode ser considerado como um indicativo da viscosidade sob fusão (torque estacionário – TQ).

Através do gráfico torque *versus* tempo, mantendo constante a velocidade de processamento e a temperatura, são fornecidos os seguintes parâmetros: torque estabilizado (TQ), torque totalizado (TTQ), energia mecânica ( $E_M$ ) e energia específica ( $E_{ESP}$ ). A obtenção destes parâmetros está descrita no item 4.3.6. Os resultados de processabilidade para os TPUs (Tabelas 18 e 19) estimada a partir do torque estabilizado (TQ) mostram que a adição de mica decresce o torque. Como a mica é lamelar [28], sua forma cristalina pode facilitar o fluxo destes compósitos, agindo então como agente de processamento. Como consequência o torque totalizado, a energia mecânica e energia mecânica específica diminuem com o aumento do teor de mica. Estes resultados são importantes do ponto de vista tecnológico, pois grandes quantidades de compósitos podem ser produzidas por unidade de tempo.

Tabela 18: Parâmetros de Processabilidade dos compósitos de TPU poliéter-mica

Compósitos TPU/Mica (phr)	TQ (Nm)	TTQ (J x min)	$E_M$ (kJ)	$E_{ESP}$ (J/g)
100 / 0	2,31	137,0	51,6	954,2
100 / 5	2,16	112,6	42,4	762,5
100 / 10	1,65	110,6	41,7	728,7
100 / 15	1,40	107,0	40,3	687,4
100 / 20	1,00	98,0	36,9	614,8
100 / 5T*	0,047	68,3	25,8	462,6
100 / 10T*	0,045	50,4	19,0	332,5

\*mica tratada

Tabela 19: Parâmetros de Processabilidade dos compósitos TPU poliéster-mica

Compósitos TPU/Mica (phr)	TQ (Nm)	TTQ (J x min)	E <sub>M</sub> (kJ)	E <sub>ESP</sub> (J/g)
100 / 0	3,19	180,9	67,6	1176,6
100 / 5	3,14	143,4	54,0	914,6
100 / 10	0,90	115,0	43,3	714,7
100 / 15	0,98	113,8	43,0	690,6
100 / 20	0,87	111,7	42,1	662,3
100 / 5T*	0,049	69,7	26,3	444,8
100 / 10T*	0,047	68,4	25,7	423,7

\* mica tratada

A eficiência do tratamento feito na mica pôde ser comprovada, pois a composição com mica tratada (100/5T e 100/10T) tem os valores de TQ, TTQ, E<sub>M</sub> e E<sub>ESP</sub> menores quando comparados com as mesmas quantidades de mica sem tratamento e também da mica com os TPUs puro (100/0). Estes resultados são um indicativo de interação com o TPU e também pode estar relacionado à degradação da cadeia do TPU. Os valores de TQ são menores para as composições com TPU poliéster/mica até 5 phr de mica comparado ao TPU poliéster. Isto se deve a maior massa molar do poliéster. A partir de 10 phr se inverte e poliéster passa a ter TQ maior, o que mostra que no estado fundido e em maiores teores de mica, os valores independem da massa molar. No entanto, os valores de TTQ, E<sub>M</sub> e E<sub>ESP</sub> são maiores para o TPU poliéster quando comparado com o TPU poliéster devido a sua maior massa molar.

#### 5.4 PROPRIEDADES MECÂNICA E FÍSICO-MECÂNICAS

Os poliuretanos são compostos de segmentos rígidos e flexíveis. Os segmentos flexíveis são formados por longas cadeias de poliéter ou poliéster que sofrem cristalização induzida por tração. O segmento rígido é composto de isocianato e uma pequena cadeia de diol chamada de extensor de cadeia. Este segmento tem alta atração intramolecular devido as ligações hidrogênio entre os grupos uretanos.

Sólidos minerais, como a mica, têm alta energia superficial, devido à presença de grupos hidróxido [69] e os polímeros polares como o poliuretano são capazes de formar ligação hidrogênio as hidroxilas na superfície da carga [70].

A ligação hidrogênio pode ocorrer entre o oxigênio do siloxano da superfície da argila e o nitrogênio (segmento rígido) ou oxigênio (segmento flexível) do poliuretano [71].

O segmento rígido é mais polar que o segmento flexível devido à presença do grupo uretano, além disso, as ligações hidrogênio podem ocorrer também com a mica. Esta suposição gerará uma competição de interações no sistema entre as cadeias do poliuretano TPU e da mica, TPU-TPU e carga-carga. No entanto, o tipo de processamento também influencia nas propriedades do composto final. Em trabalho anterior foi mostrado que a adição de mica melhora a resistência à tração dos compósitos de TPU poliéter quando o processamento é por extrusão [72]. As Figuras 23 e 24 ilustram os resultados de tensão *versus* deformação para todas as composições e permitem analisar a orientação por tensão que se verifica entre 400% a 600% de deformação. Observa-se que a tensão na ruptura decresce com a adição de mica como consequência da influência na formação da orientação sob tração como visto na Tabela 20. O alongamento na ruptura para o TPU poliéter tem pequeno decréscimo com o teor de mica. Estes parâmetros são dependentes da orientação da cadeia e o processamento em câmara de mistura não favorece a orientação das cadeias.

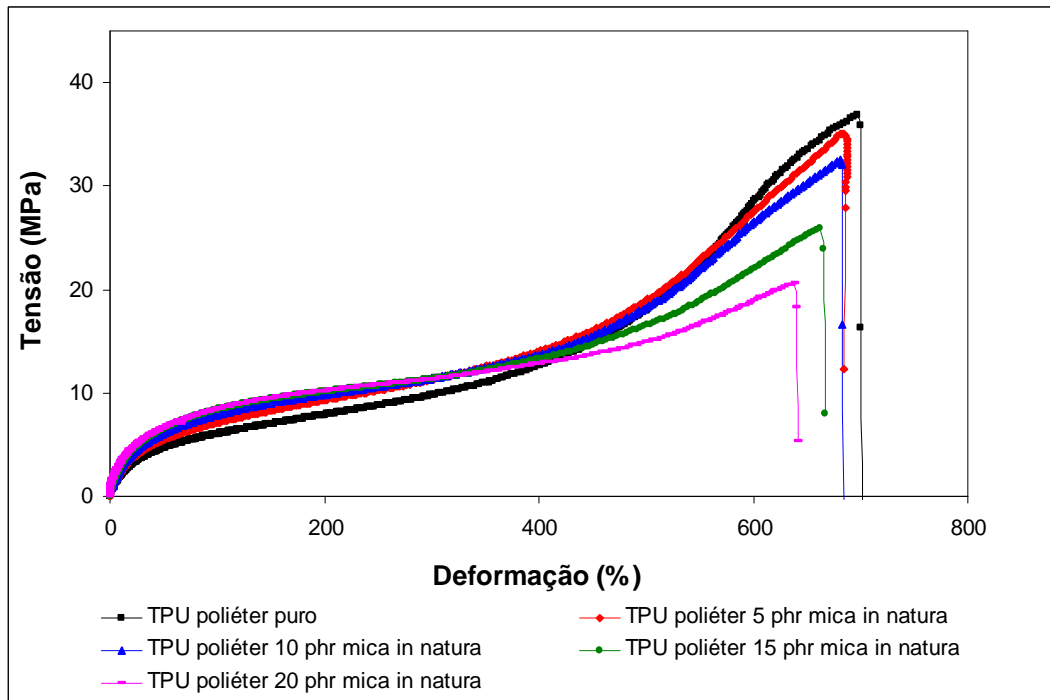


Figura 23: Curva de tensão x deformação dos compósitos TPU poliéster com mica *in natura*.

De acordo com Gan et al. [70] o efeito da carga na resistência à tração de compósitos poliméricos pode ser atribuído a dois fenômenos opostos: com o aumento no teor de carga aumenta a energia efetiva na superfície, entretanto, acima de uma certa quantidade de carga poderá também ocorrer maior formação de aglomerados de carga e o aumento do tamanho de vazios durante a deformação começa a ser o efeito predominante [69,73]. Com a adição de carga na matriz do polímero, as partículas que estão dispersas propagam a trinca ao longo da fratura (caminho), absorvendo uma porção de energia e aumentando a deformação plástica. Portanto, a energia na superfície de fratura aumenta e a resistência dos compósitos também aumenta [69]. Entretanto, o tamanho de vazios formados quando a carga é retirada da matriz durante o estiramento pode ser crítica, podendo iniciar a principal trinca [69]. Com isso, é inevitável o decréscimo da resistência mecânica devido a baixa resistência destes aglomerados [73]. Na Tabela 20 estão os resultados de energia de ruptura, que decresce com a quantidade de mica, que pode ser uma consequência da larga distribuição dos tamanhos de partículas (50 a 2  $\mu\text{m}$ ) possibilitando a formação de aglomerados. Estes aglomerados pode estar restringindo o segmento flexível da cadeia do TPU de orientar sob tração. Similar comportamento tem sido encontrado na literatura [74,75].

Tabela 20: Propriedades mecânicas dos compósitos de TPU poliéter com mica

Compósitos TPU/Mica (phr)	Tração na ruptura (MPa)	Energia de ruptura (N.m)	Alongamento na ruptura (%)	Perda por abrasão (mm <sup>3</sup> )	Dureza (Shore A)
100/0	36,88 ± 2,82	17,7	697 ± 66	14,3 ± 1,1	83 ± 1
100/5	35,11 ± 4,41	16,8	686 ± 62	24,4 ± 1,3	85 ± 1
100/10	32,51 ± 2,33	16,7	682 ± 40	35,1 ± 1,4	86 ± 2
100/15	25,86 ± 1,94	14,0	659 ± 25	46,2 ± 0,8	86 ± 2
100/20	20,61 ± 2,69	12,5	635 ± 69	56,4 ± 3,0	90 ± 1
100 /5T*	23,24 ± 1,68	16,8	817 ± 49	-	83 ± 2
100/10T*	15,15 ± 0,78	11,1	690 ± 40	-	87 ± 1

\* teor de mica tratada

A fricção e abrasão de materiais poliméricos é um processo complexo e dinâmico. Os TPUs são materiais com excelente resistência e alta resiliência. Como consequência destas propriedades, eles são usados na manufatura de tubulações. A resistência à abrasão dos compósitos de TPU poliéter decresce com o aumento de carga particulada, como mostrado na Tabela 20, devido à formação dos aglomerados de mica que são removidos da superfície do polímero durante o teste. Os resultados de módulos a diferentes deformações em função do teor mica são mostrados na Figura 24 para os compósitos de TPU poliéter. Em baixa deformação, o aumento no teor de mica causa aumento nas propriedades, como consequência das interações do TPU-mica. Estas interações embora não numerosas são suficientes para dar rigidez neste nível de deformação. Entretanto, a alta deformação (600%) estas interações não são mantidas devido ao tipo de processamento. Os resultados de dureza para todas as composições são mostrados na Tabela 20, esta propriedade aumenta com a adição de mica, como consequência da rigidez molecular corroborando o módulo a baixa deformação. O módulo (Figura 24) a 400 e 500 % dos compósitos de TPU poliéter com 5 phr de mica aumentam comparado a 100/0 que mostra que em baixo teor de mica e em deformações intermediárias a cristalização não é dificultada, devido possivelmente à pequena formação de

aglomerados.

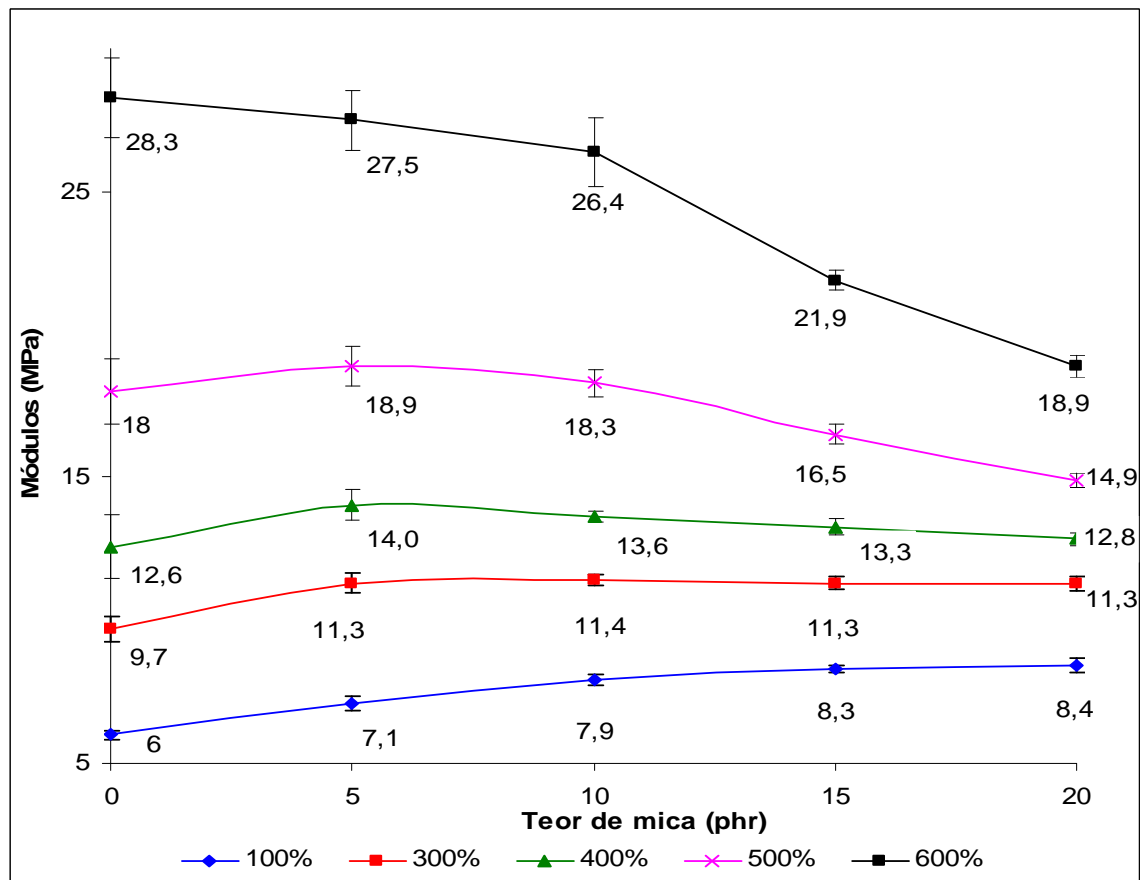


Figura 24: Módulos sob tração a diferentes deformações dos compósitos TPU poliéster com mica *in natura*.

Com o tratamento da mica com brometo de cetil trimetil amônio os resultados de tração na ruptura para os compósitos de TPU poliéster diminuem mais acentuadamente quando comparados com os compósitos de mica com o mesmo teor de 5 e 10 phr como mostrado na Figura 25 e Tabela 21. Segundo Zeng et al [71], a morfologia do TPU com argila orgânica torna-se ainda mais complexa, porque não depende somente da quantidade e da heterogeneidade química do segmento rígido e flexível, mas também da complexidade das interações da superfície e do surfactante da argila orgânica. Na mistura entre TPU e argila orgânica pode ocorrer interações de van der Waals entre a cadeia alquil do surfactante e o segmento flexível do TPU. No entanto, Tien e Wei [76] sugerem que o grupo hidróxido da argila orgânica reage facilmente com o grupo isocianato do TPU e então as ligações hidrogênio podem ser formadas entre o uretano do segmento rígido e o grupo hidróxido da superfície da argila. Além de aumentar as possibilidades de interações,



aumenta também a de aglomerados, devido à incorporação de mais um componente na mistura.

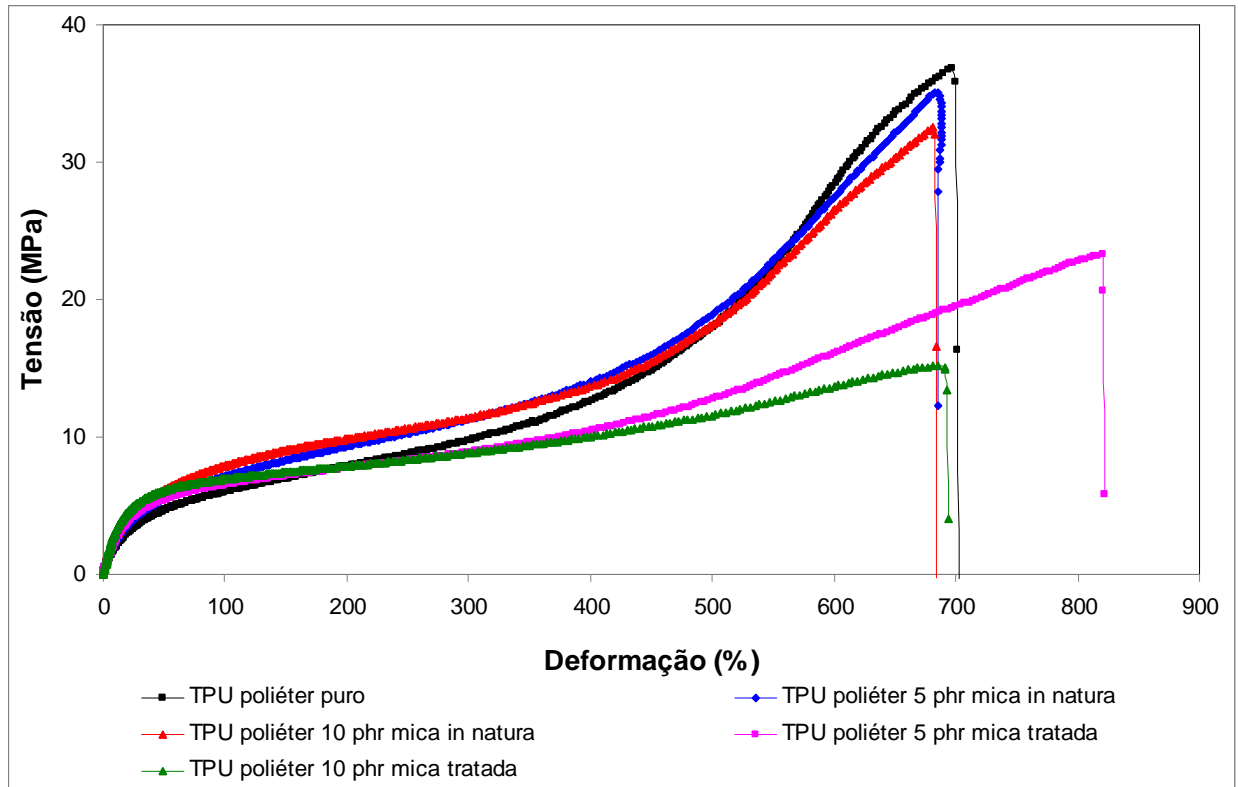


Figura 25: Curva de tensão x deformação dos compósitos TPU poliéster com mica *in natura* e tratada.

Os resultados de módulo a diferentes deformações para os compósitos de TPU poliéster com mica *in natura* e tratada são mostrados na Tabela 21. Os valores de módulo diminuem quando comparados com o mesmo teor de mica *in natura*. Isto se deve muito provavelmente a presença do surfactante que favorece uma maior formação de aglomerados neste tipo de processamento em câmara de mistura.

Tabela 21: Módulos a diferentes deformações dos compósitos de TPU poliéster com mica *in natura* e tratada

Compósitos TPU/Mica (phr)	Módulo a 100% (MPa)	Módulo a 300% (MPa)	Módulo a 400% (MPa)	Módulo a 500% (MPa)	Módulo a 600% (MPa)
100/0	6,01 ± 0,18	9,73 ± 0,46	12,57 ± 1,12	17,99 ± 3,04	38,26 ± 3,50
100/5	7,12 ± 0,29	11,28 ± 0,40	14,04 ± 0,52	18,88 ± 0,71	27,53 ± 1,03
100/10	7,89 ± 0,20	11,40 ± 0,21	13,64 ± 0,18	18,28 ± 0,47	26,40 ± 1,22
100 /5T*	6,53 ± 0,24	8,88 ± 0,39	10,42 ± 0,49	12,77 ± 0,60	16,10 ± 0,83
100/10T*	6,94 ± 0,10	8,83 ± 0,22	10,02 ± 0,38	11,58 ± 1,46	13,69 ± 0,54

\*teor de mica tratada

Para o TPU poliéster, o decréscimo na tração na ruptura (Tabela 22) segue a mesma tendência do TPU poliéster, com exceção da composição com 5 phr de mica que tem praticamente o mesmo valor, devido também à formação de aglomerados. Já o alongamento tem pequeno aumento com a adição crescente de mica. O mesmo ocorre para a energia de ruptura até 10 phr de mica. Tal fato se deve provavelmente a maior polaridade do segmento flexível do poliéster comparado ao TPU poliéster.

A curva de tensão x deformação para estes compósitos é mostrada na Figura 26 e afeta similarmente o poliéster comparado ao poliéster.

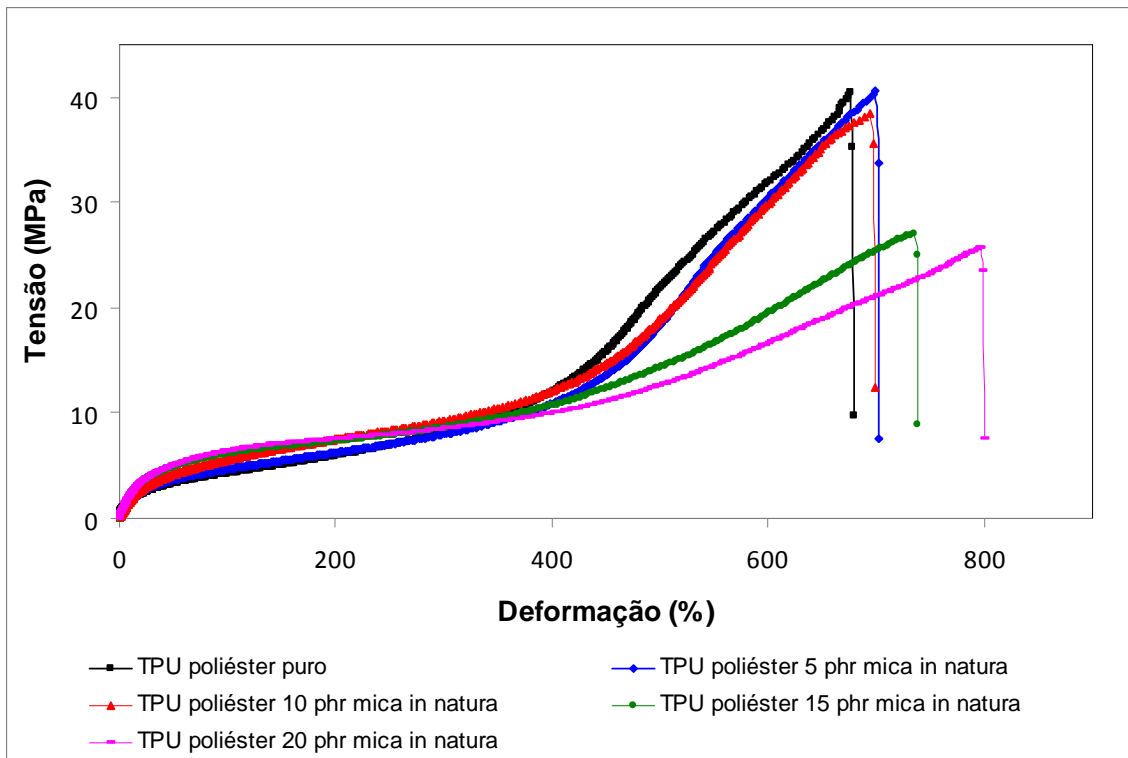


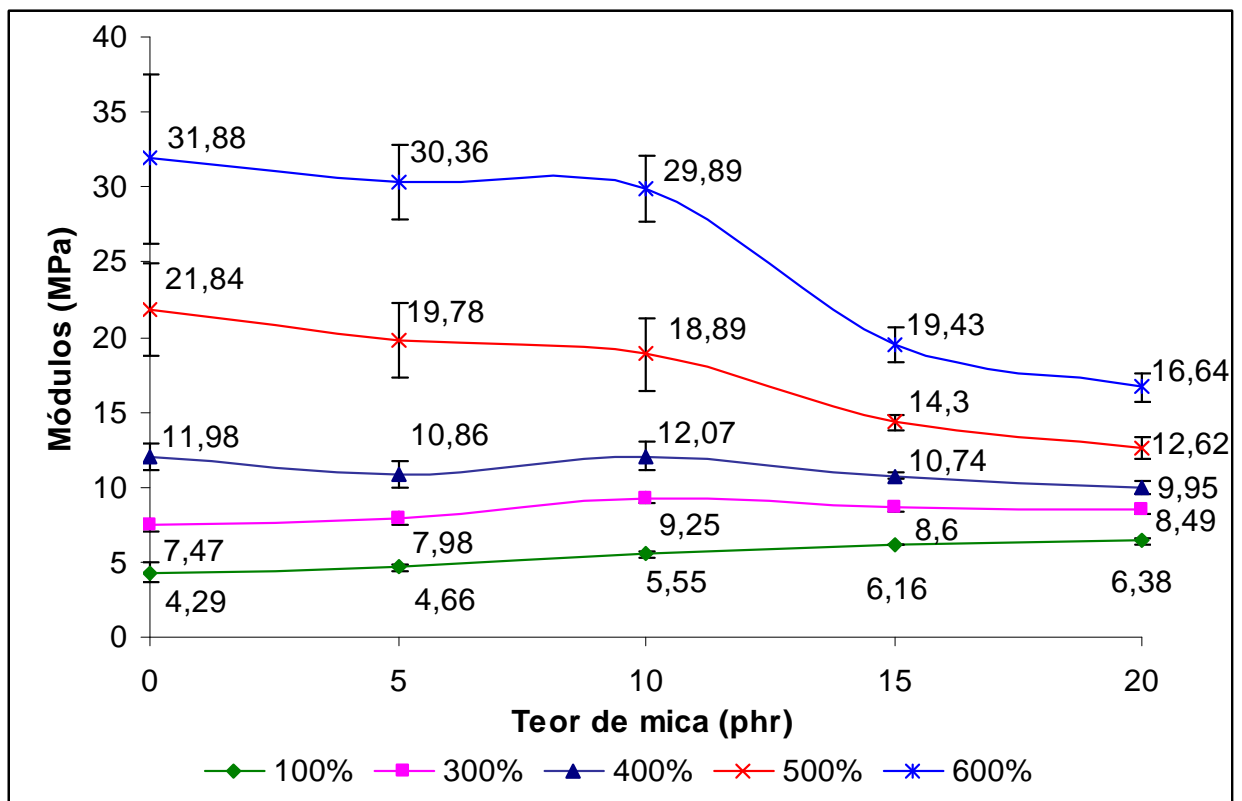
Figura 26: Curva de tensão x deformação dos compósitos TPU poliéster com mica *in natura*.

A resistência à abrasão dos compósitos de TPU poliéster decresce com o aumento da mica como mostrado na Tabela 22, similarmente ao poliéster. Os resultados de módulos a diferentes deformações em função do teor mica são mostrados na Figura 27 para os compósitos de TPU poliéster. Para os compósitos de TPU poliéster com mica os valores de módulo para a composição com até 10 phr de mica apresentam melhores resultados a baixas deformações (300 e 400%) quando comparado com o polímero puro (Tabela 23)

Tabela 22: Propriedades mecânicas dos compósitos de TPU poliéster com mica

Compósitos TPU/Mica (phr)	Tração na ruptura (MPa)	Energia de ruptura (N.m)	Alongamento na ruptura (%)	Perda por abrasão (mm <sup>3</sup> )	Dureza (Shore A)
100/0	40,47 ± 2,59	16,3	674 ± 36	16,2 ± 0,6	81 ± 1
100/5	40,61 ± 2,74	16,7	697 ± 60	19,6 ± 1,4	82 ± 1
100/10	38,41 ± 4,55	17,0	689 ± 60	35,1 ± 0,7	83 ± 1
100/15	27,00 ± 1,52	14,4	732 ± 29	53,3 ± 2,3	85 ± 1
100/20	25,75 ± 2,52	16,1	795 ± 50	67,0 ± 3,4	85 ± 1
100/5T*	23,37 ± 1,35	11,2	647 ± 53,70	-	82 ± 1
100/10T*	22,34 ± 0,64	12,4	703 ± 43,64	-	84 ± 1

\* teor de mica tratada

Figura 27: Módulos sob tração a diferentes deformações dos compósitos TPU poliéster com mica *in natura*.

Os resultados de módulo a diferentes deformações para os compósitos de TPU poliéster com mica *in natura* e tratada são mostrados na Tabela 23. Os valores de módulo com 5 phr de mica tratada apresentam melhores resultados a baixas deformações (100 e 300 %) quando comparado com o mesmo teor de

mica e o TPU puro. Este valor se deve as pequenas interações que ocorrem entre as cadeias do poliéster e a mica organofílica (tratada).

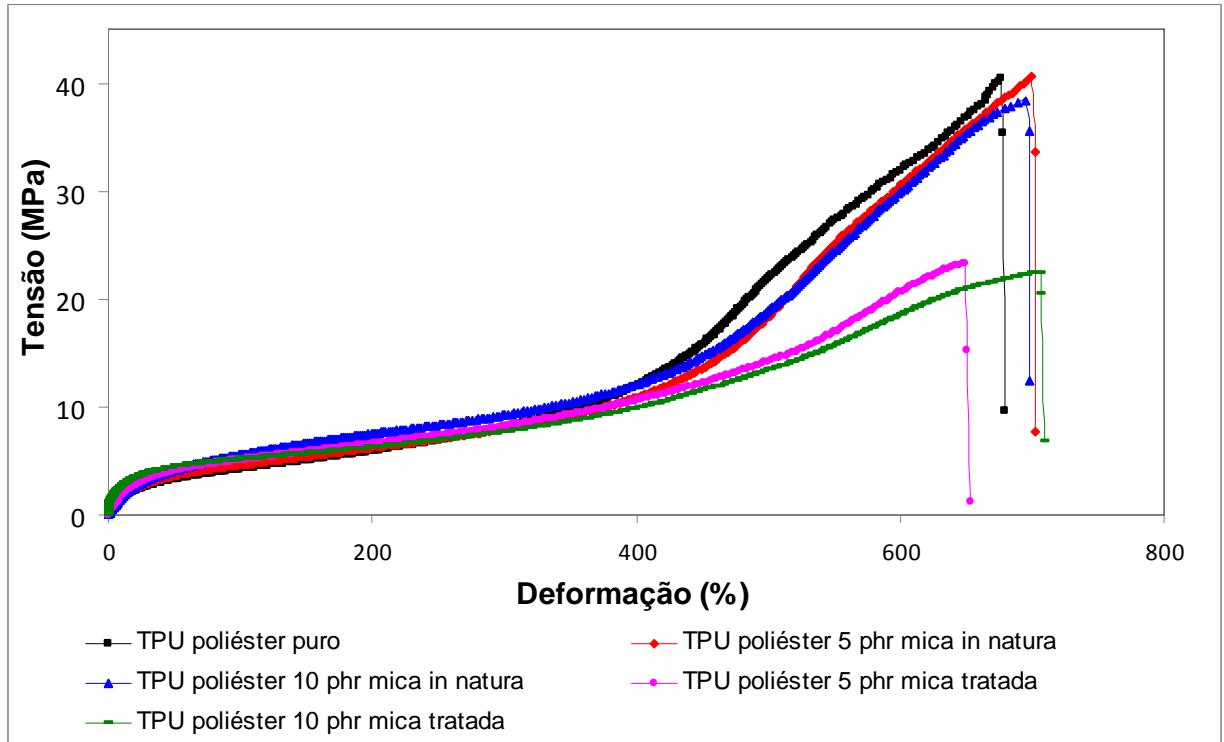


Figura 28: Curva de tensão x deformação dos compósitos TPU poliéster com mica *in natura* e tratada.

Tabela 23: Módulos a diferentes deformações dos compósitos de TPU poliéster com mica *in natura* e tratada

Compósitos TPU/Mica (phr)	Módulo a 100% (MPa)	Módulo a 300% (MPa)	Módulo a 400% (MPa)	Módulo a 500% (MPa)	Módulo a 600% (MPa)
100/0	4,29 ± 0,68	7,47 ± 0,51	11,98 ± 0,86	21,84 ± 3,05	31,88 ± 5,64
100/5	4,66 ± 0,22	7,98 ± 0,44	10,86 ± 0,86	19,78 ± 2,42	30,36 ± 2,46
100/10	5,55 ± 0,23	9,25 ± 0,38	12,07 ± 0,94	18,89 ± 2,42	29,89 ± 2,13
100 /5T*	5,11 ± 0,18	8,23 ± 0,29	10,63 ± 0,33	14,23 ± 0,58	20,58 ± 0,85
100/10T*	5,17 ± 0,29	7,68 ± 0,29	9,88 ± 0,40	13,41 ± 0,58	18,51 ± 0,89

\*mica tratada

Na literatura no processamento em extrusão para os compósitos TPU poliéster e mica [72], o resultado da tração na ruptura para o TPU puro é 26,03 MPa e com

a adição de 20 phr de mica é 47,30 MPa. Com isso, podemos concluir, comparando os resultados obtidos nesta tese, em relação às propriedades mecânicas para todos os compósitos, que o processamento em câmara de mistura favorece a formação da ligação pseudo cruzada entre o segmento rígido. Esta conclusão se deve ao alto valor obtido para o TPU poliéter puro (36,88 MPa) e para o TPU poliéster puro (40,47 MPa).

O decréscimo na tração na ruptura para os diferentes TPUs com a adição de mica *in natura* e tratada pode estar relacionado também a degradação das cadeias.

Na extrusão o processamento é com alto cisalhamento e pode ocorrer mais provavelmente o rompimento das interações intramoleculares e o favorecimento das interações polímero-carga.

Os maiores valores de tração na ruptura encontrados para o TPU poliéster comparado ao TPU poliéter é devido à sua maior massa molar (item 5.2.1-Tabela 15).

A densidade dos compósitos é mostrada na Tabela 24. Os valores aumentam com a adição de mica, uma vez que a mica tem maior densidade do que o TPU.

Tabela 24: Densidade dos compósitos TPU com mica

Compósitos	Densidade	Densidade
TPU / Mica	experimental do poliéter (g/cm <sup>3</sup> )	experimental do poliéster (g/cm <sup>3</sup> )
100 / 0	1,09 ± 0,0004	1,15 ± 0,0012
100 / 5	1,12 ± 0,0004	1,18 ± 0,0021
100 / 10	1,16 ± 0,0014	1,21 ± 0,0003
100 / 15	1,19 ± 0,0004	1,24 ± 0,0002
100 / 20	1,21 ± 0,0014	1,28 ± 0,0002
100 / 5T*	1,13 ± 0,0016	1,19 ± 0,0060
100 / 10T*	1,16 ± 0,0241	1,22 ± 0,0267

\*mica tratada

## 5.5 PROPRIEDADES TÉRMICAS

### 5.5.1 Análise termogravimétrica (TGA)

As características da estabilidade térmica dos compósitos dos TPUs com mica foram analisadas por termogravimetria (TGA), visando verificar as possíveis modificações de comportamento ocorridas pela adição da mica *in natura* e tratada no polímero.

A derivada da curva de perda de massa conhecida como termogravimetria derivativa (DTG) é usada para melhor determinar as temperaturas de decomposição do compósito e seus constituintes. Cada etapa de perda de massa corresponde a um pico na curva de DTG [77]. Na Figura 29 é mostrado o mecanismo de degradação do TPU.

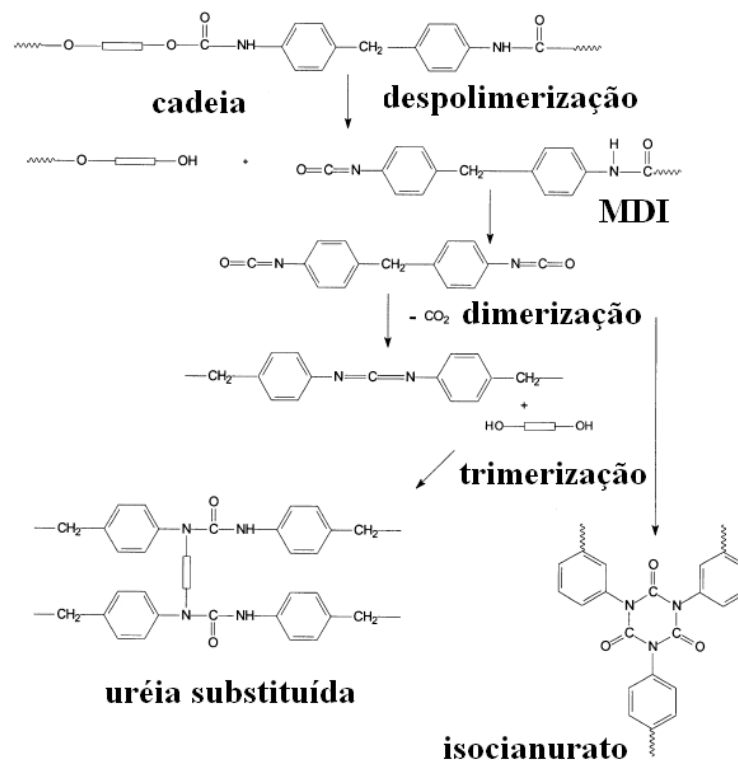


Figura 29: Mecanismo de degradação do TPU [78]

A decomposição do TPU é complexa, porque na degradação há formação de uma variedade de produtos gasosos, justificando as várias etapas encontradas. Segundo a literatura [77] a degradação do TPU ocorre em duas ou três principais etapas. A primeira etapa é devido à degradação do segmento rígido que resulta na dissociação de álcoois e grupos isocianatos [77,79], com formação de aminas

primária e secundárias, olefinas e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). A segunda e terceira etapas correspondem à degradação do segmento flexível. Depois da primeira etapa de decomposição, quando as ligações fracas já foram quebradas, a segunda e terceira etapas são mais lentas e dependem da estrutura do segmento flexível [77,80].

Segundo a literatura a degradação do uretano ocorre na faixa de temperatura de 300-350°C [36]. Este segmento geralmente exhibe grau de ordem ou estrutura semi-cristalina [77]. Em relação ao segmento flexível, a composição química e a massa molar deste segmento influenciam na estabilidade do TPU [77,81].

A incorporação de cargas pode aumentar a estabilidade do TPU dependendo do tamanho, forma, natureza, dispersão, quantidade de carga e do grau de interação entre a carga inorgânica e a matriz do TPU. Em geral, tamanhos menores de partícula e o aumento da razão de aspecto de carga contribuem para maior estabilidade do polímero.

As curvas de decomposição em nitrogênio dos diferentes compósitos TPU poliéter são mostradas na Figura 30. É possível observar que o perfil das curvas é semelhante e característico de mais de uma etapa de degradação, como reportado na literatura [77,81]. Observa-se que a adição de mica desloca o início de degradação, que está relacionado com a decomposição do grupamento uretano, para mais baixas temperaturas, confirmado pelos valores de  $T_1$  onset (Tabela 25). Este comportamento em função da presença da mica, poderá estar influenciando na ligação pseudo-cruzada que resulta da agregação do segmento rígido que é responsável pelo reforço no TPU [77,81]. No entanto, entre as temperaturas 362-377 °C ocorre uma inversão. Neste caso, a composição com 20 phr de mica é deslocada sensivelmente para temperaturas um pouco mais altas, devido provavelmente à presença de resíduo ('char') formado na última etapa de degradação [82,83], relacionado à maior quantidade de mica, como mostrado na Tabela 25.

Observa-se uma maior variação no primeiro pico (Tabela 25), que pode estar relacionado às interações que ocorrem entre este segmento e a mica. O segmento flexível degrada em temperaturas mais altas, e praticamente não sofre influência com a presença da mica.

Pelos resultados de DTG<sub>1</sub> (Tabela 25) a adição de mica pouco altera a velocidade de degradação, sendo de  $\pm 4$  °C a diferença entre os valores. O  $T_2$  onset é pouco influenciado, e está relacionado ao começo da degradação do segmento



flexível. Os valores de  $DTG_2$  (Tabela 25) praticamente não se alteram indicando que a mica não influencia a velocidade de degradação do segundo segmento.

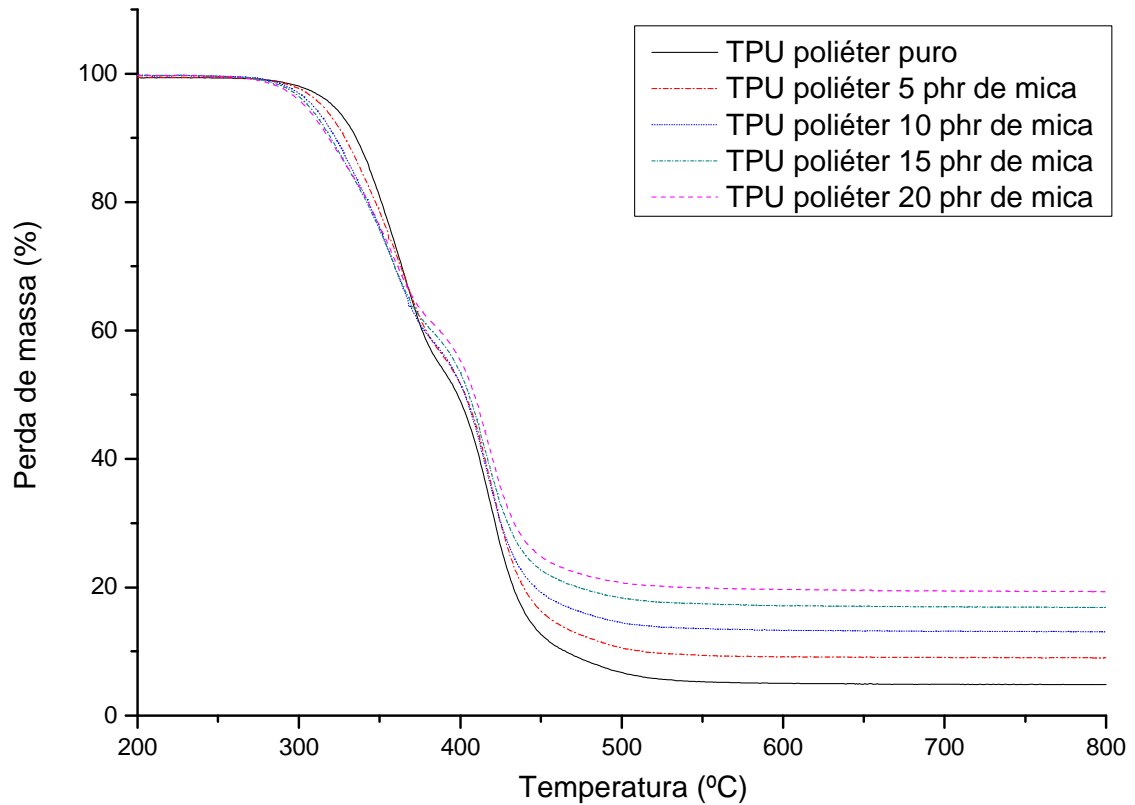


Figura 30: Curva de degradação para os compostos de TPU poliéster com mica *in natura* em atmosfera inerte ( $N_2$ ).

Tabela 25: Resultados do processo de degradação dos compostos de TPU poliéster em nitrogênio

Composição (TPU poliéster /mica)	Porcentagem de resíduo (%)	$T_1$ onset (°C)	$T_2$ onset (°C)	$T_3$ onset ** (°C)	$DTG_1$ (%/min)	$DTG_2$ (%/min)
100/0	4,80	330	404	448	364	418
100/5	9,02	325	406	448	366	420
100/10	13,08	315	404	445	364	420
100/15	16,84	310	402	445	362	420
100/20	19,30	308	408	447	366	420
100/5T*	8,57	310	401	446	352	409
100/10T*	12,15	298	402	445	312	410

\*mica tratada, \*\* Temperatura final de degradação

A adição de organoargila aumenta a estabilidade porque age como isolante térmico e uma barreira para o transporte de gases resultantes dos produtos voláteis gerados durante a decomposição [77]. A organoargila minimiza a permeabilidade de voláteis que são produtos de degradação do TPU. No entanto a presença de argila organofílica também pode catalisar a degradação dos materiais. Neste caso, a incorporação da mica tratada também deslocou o  $T_1$  onset para temperaturas menores, além de ter influenciado a velocidade de degradação. Já a mica tratada (organofílica) acelerou o processo de degradação e as interações que ocorreram podem ter influenciado os resultados. Outro fato é que os valores foram mais pronunciados no primeiro estágio de degradação, relacionado ao segmento rígido. As curvas de degradação da mica tratada são mostradas na Figura 31.

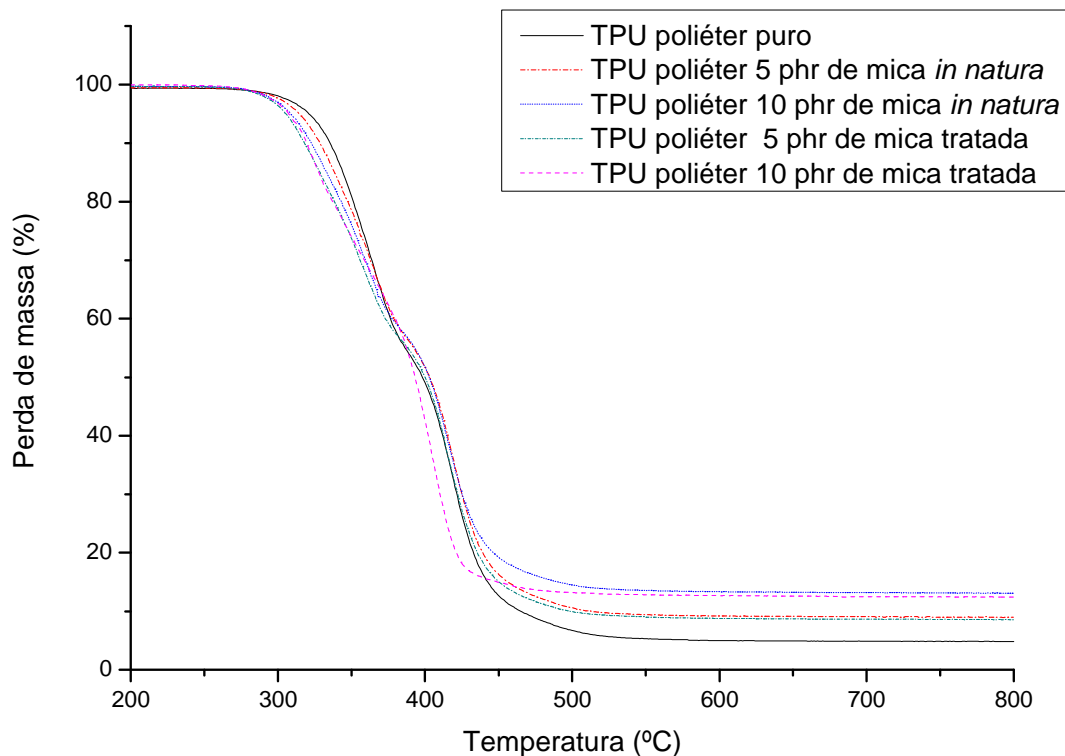


Figura 31: Curva de degradação para os compósitos de TPU poliéster com mica *in natura* e tratada em atmosfera inerte ( $N_2$ ).

Em relação às composições com TPU poliéster (Figuras 32 e 33, Tabela 26), observa-se um pico de degradação mais evidente e em alguns compósitos um pequeno pico ou pequeno “ombro”, como mostrado na Tabela 26 e nas curvas de DTG no anexo com mica *in natura*. Como mostrado no item 5.2.1 Tabela 15, a massa molar do poliéster é maior do que o poliéster, e como dito anteriormente a

massa molar e as interações influenciam na degradação do TPU. É provável que por conta do processamento, interações e da massa molar, a decomposição do segmento rígido tenha ocorrido em temperaturas ligeiramente maiores na presença de nitrogênio como confirmado no  $T_1$  onset. A  $T_2$  onset e o  $DTG_2$  são um pouco mais influenciados pela presença da mica do que em relação ao poliéster o que pode ser devido à maior polaridade de segmento flexível do poliéster. A degradação do segmento flexível ocorre em temperaturas menores em relação ao poliéster. Em relação às composições tratadas, o primeiro pico pode também estar relacionado à decomposição do brometo de cetil trimetil amônio e é igualmente influenciado nos dois TPUs.

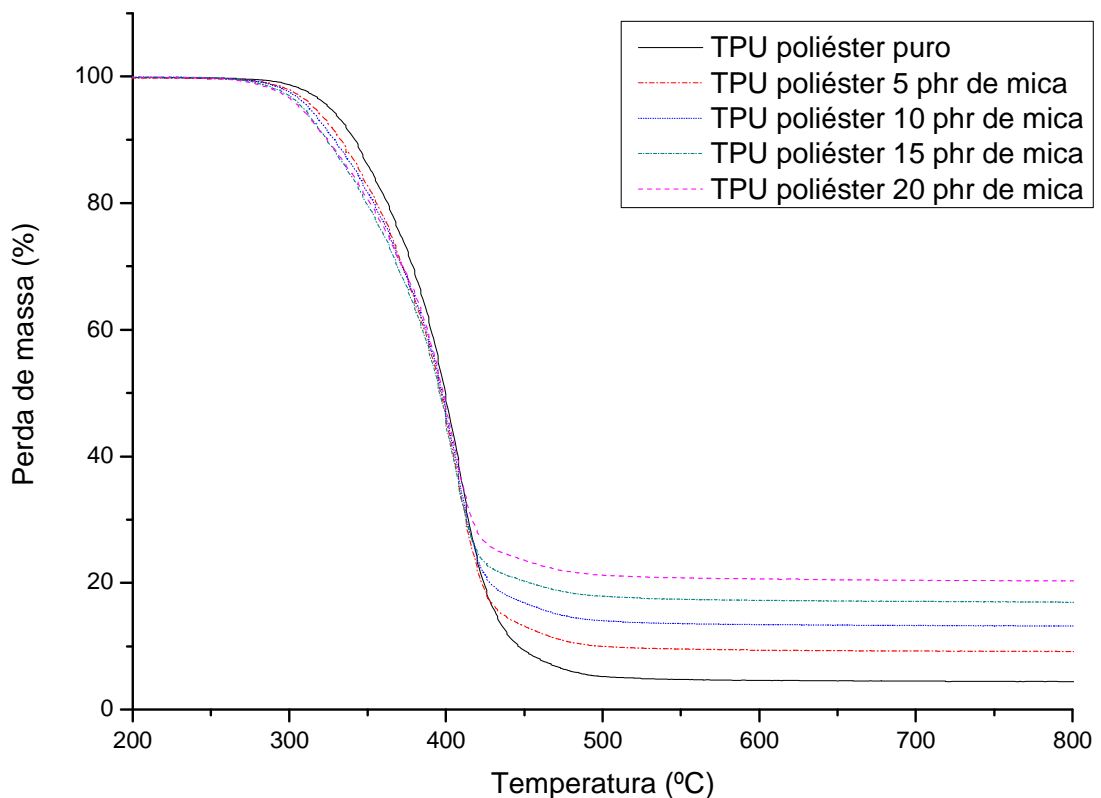


Figura 32: Curva de degradação para os compostos de TPU poliéster com mica *in natura* em atmosfera inerte ( $N_2$ ).

Tabela 26: Resultados do processo de degradação dos compósitos de TPU poliéster em nitrogênio

Composição (TPU poliéster/Mica)	Porcentagem de resíduo (%)	T <sub>1</sub> onset (°C)	T <sub>2</sub> onset (°C)	T <sub>3</sub> onset** (°C)	DTG <sub>1</sub> (%/min)	DTG <sub>2</sub> (%/min)
100/0	4,42	335	385	435	370 ***	410
100/5	9,18	330	380	430	372 ****	410
100/10	13,15	324	388	429	371 ****	412
100/15	16,92	322	384	428	370***	406
100/20	20,30	312	389	428	368***	408
100/5T*	8,62	312	385	434	332	408
100/10T*	12,45	304	384	426	326	406

\*mica tratada, \*\* Temperatura final de degradação, \*\*\* pequeno ombro, \*\*\*\*pequeno pico

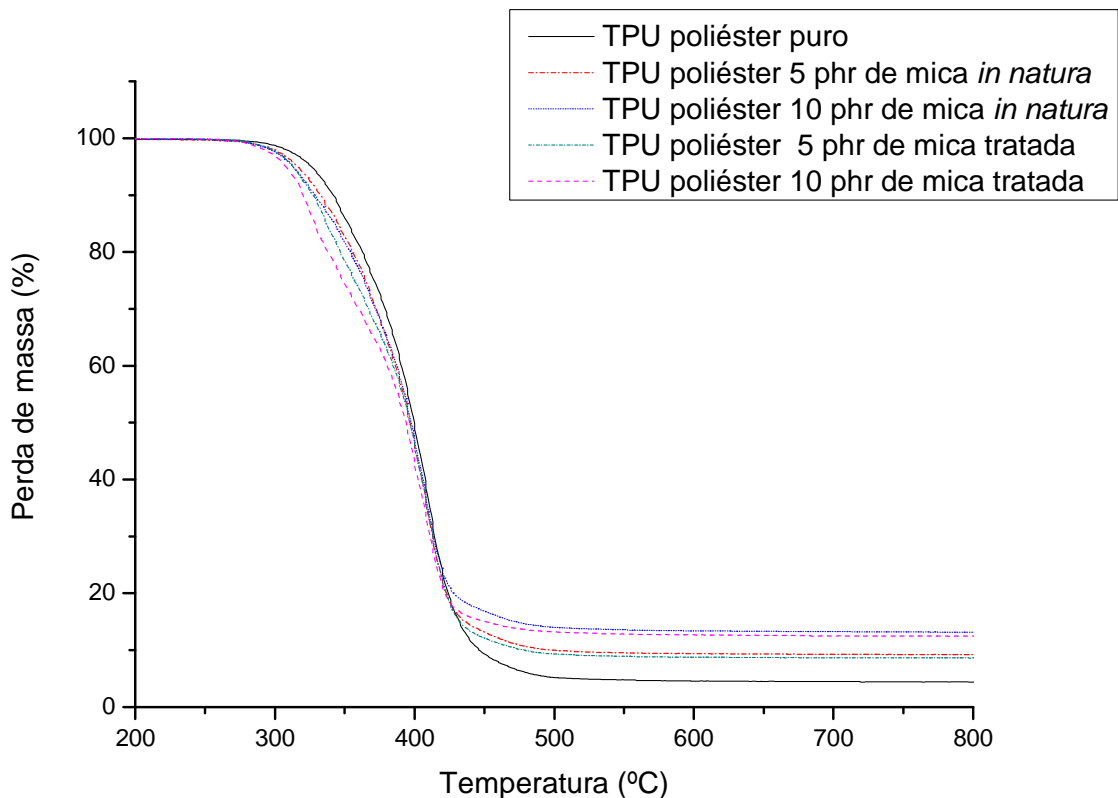


Figura 33: Curva de degradação para os compósitos de TPU poliéster com mica *in natura* e tratada em atmosfera inerte (N<sub>2</sub>).

Na degradação oxidativa, os radicais livres ( $R\cdot$ ) são produzidos e rapidamente reagem com o oxigênio molecular formando radicais peróxidos ( $ROO\cdot$ ). O radical peróxido reage com a cadeia de TPU e forma hidroperóxidos ( $ROOH$ ). Em presença de calor, os hidroperóxidos se decompõem e produzem mais radicais que podem reiniciar a decomposição do TPU [77,81]. As curvas de decomposição dos diferentes compósitos de TPU poliéter em atmosfera oxidante são mostradas nas Figuras 34 e 35 respectivamente, onde se constatam também semelhança nos perfis obtidos. Observa-se que a adição de mica *in natura* e tratada desloca o início de degradação da curva para mais baixas temperaturas confirmado pelos valores de  $T_1$  onset (Tabela 27) como ocorre em atmosfera inerte.

O  $DTG_1$  também é influenciado pela adição de mica, deslocando para temperaturas menores. Nesta condição, a mica *in natura* e tratada influenciam na velocidade de degradação. No entanto, em relação ao segundo estágio de degradação, a adição de mica desloca o início da degradação para temperaturas maiores comparado ao TPU puro, mas não altera a velocidade de degradação ( $DTG_2$ ) o que pode ser um indício de interação. Como dito anteriormente, na literatura a ligação hidrogênio pode ocorrer tanto entre o oxigênio do siloxano ( $SiO_2$ ) da carga mineral, com o nitrogênio do segmento rígido ou com o oxigênio do segmento flexível. Outro fato é que segmento flexível é mais propenso à degradação oxidativa do que o segmento rígido [77], mas a sua degradação começa em temperaturas maiores ( $T_2$  onset, Tabela 27) quando comparado com o mesmo  $T_2$  onset em atmosfera inerte (Tabela 25). Nos compósitos é possível observar que o resíduo do TPU puro é próximo de 0% (Tabela 27) e um terceiro pico que é referente à oxidação da cinza (char) (curva no anexo) [80].

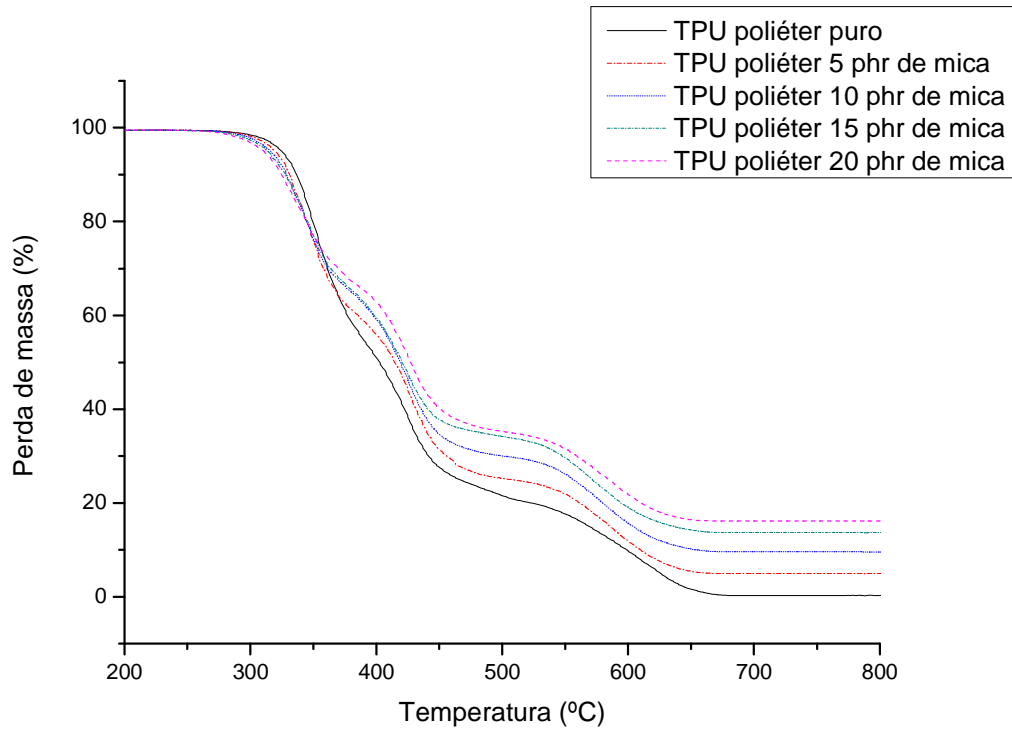


Figura 34: Curva de degradação para os compósitos de TPU poliéster com mica *in natura* em atmosfera oxidante (ar).

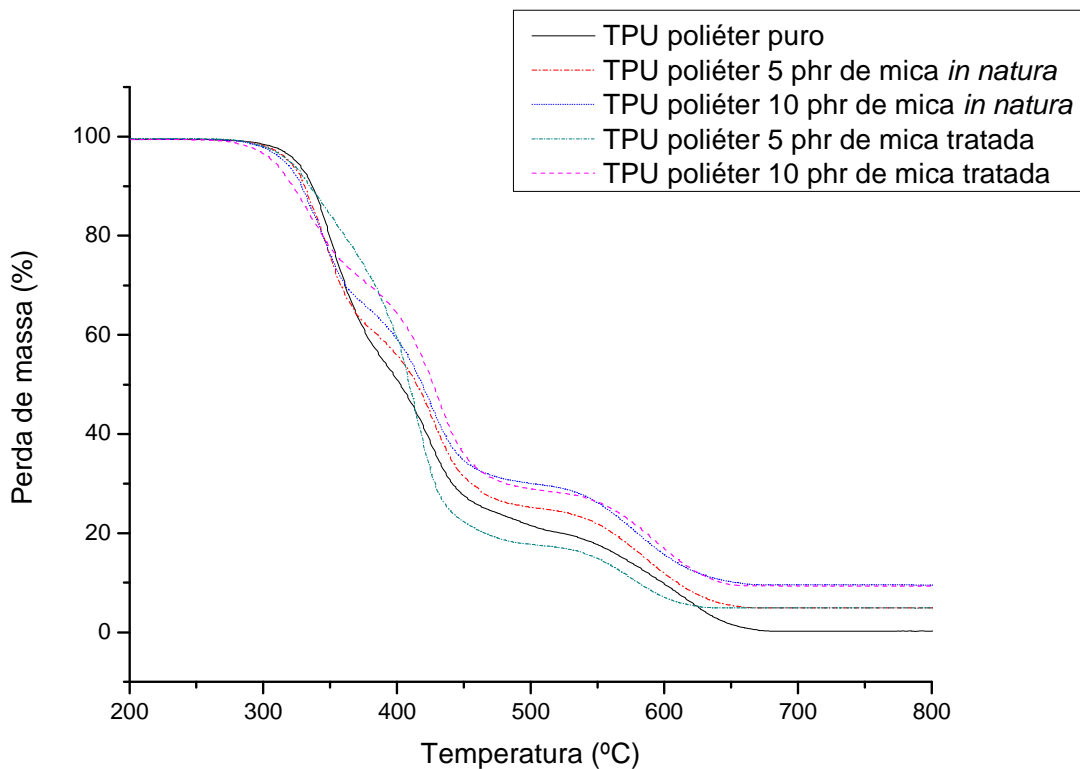


Figura 35: Curva de degradação para os compósitos de TPU poliéster com mica *in natura* e tratada em atmosfera oxidante (ar).

Tabela 27: Resultados do processo de degradação dos compósitos de TPU poliéster em ar

Composição (TPU /mica)	Porcentagem de resíduo (%)	T <sub>1</sub> onset (°C)	T <sub>2</sub> onset (°C)	T <sub>3</sub> onset (°C)	T <sub>4</sub> onset ** (°C)	DTG <sub>1</sub> (%/min)	DTG <sub>2</sub> (%/min)	DTG <sub>3</sub> (%/min)
100/0	0,26	332	402	563	650	356	425	625
100/5	4,95	325	413	546	632	350	425	583
100/10	9,57	325	413	542	625	345	425	578
100/15	13,70	323	410	538	625	340	424	575
100/20	16,11	313	406	538	628	340	425	577
100/5T*	4,83	313	413	538	629	344	426	593
100/10T*	9,34	303	413	554	632	331	426	593

\*mica tratada, \*\* Temperatura final de degradação

Pelos resultados de TGA, a mica altera a estabilidade térmica do TPU e a velocidade de degradação do segmento rígido é influenciada pela presença da mica nas diferentes atmosferas, o que pode ser indício de interações entre a mica e o TPU. A complexidade da estrutura do TPU e a possibilidade de interações intra e inter moleculares podem estar sendo responsáveis pelos resultados obtidos.

Para os compósitos de TPU poliéster com mica, observa-se que a adição de 5 phr de mica *in natura*, não afeta o início da degradação como mostrado na Figura 36 e na Tabela 28 no valor de T<sub>1</sub> onset. Em relação ao T<sub>2</sub> onset observa-se que a adição de mica *in natura* e tratada desloca o início da degradação para temperaturas maiores. No entanto, a velocidade de degradação dos picos DTG<sub>1</sub> tem ligeiro decréscimo enquanto que DTG<sub>2</sub> praticamente não se altera. Todos os valores obtidos mostram que a mica altera a estabilidade do TPU poliéster em atmosfera oxidante. A adição de 5 phr de mica melhora a estabilidade térmica do TPU comparado aos outros compósitos, o que pode ser um indício de melhor dispersão da mica *in natura* devido a maior polaridade do segmento flexível do poliéster.

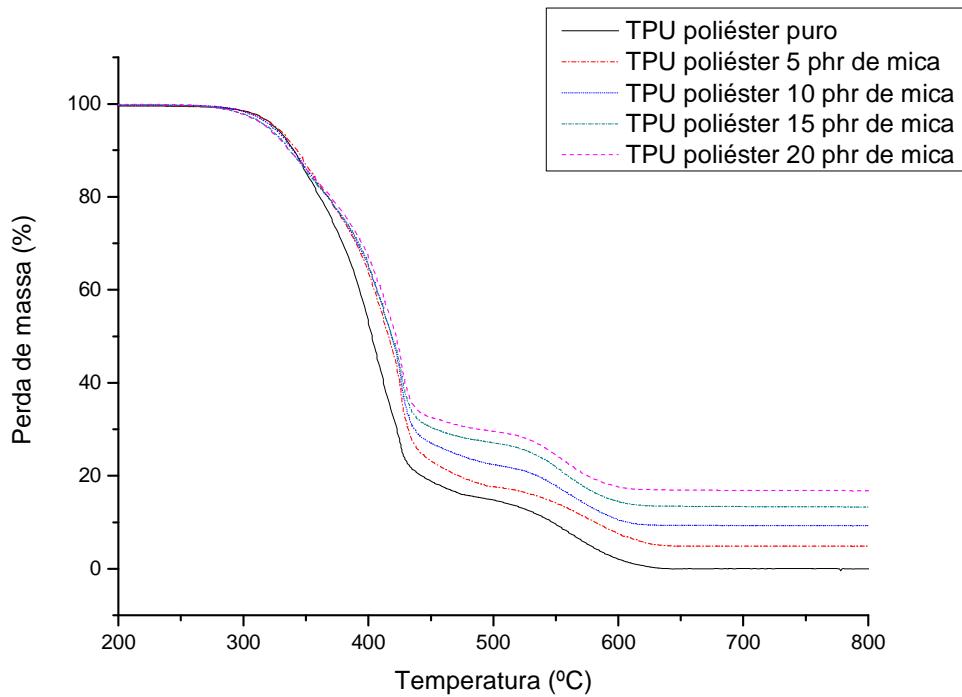


Figura 36: Curva de degradação para os compósitos de TPU poliéster com mica *in natura* em atmosfera oxidante (ar).

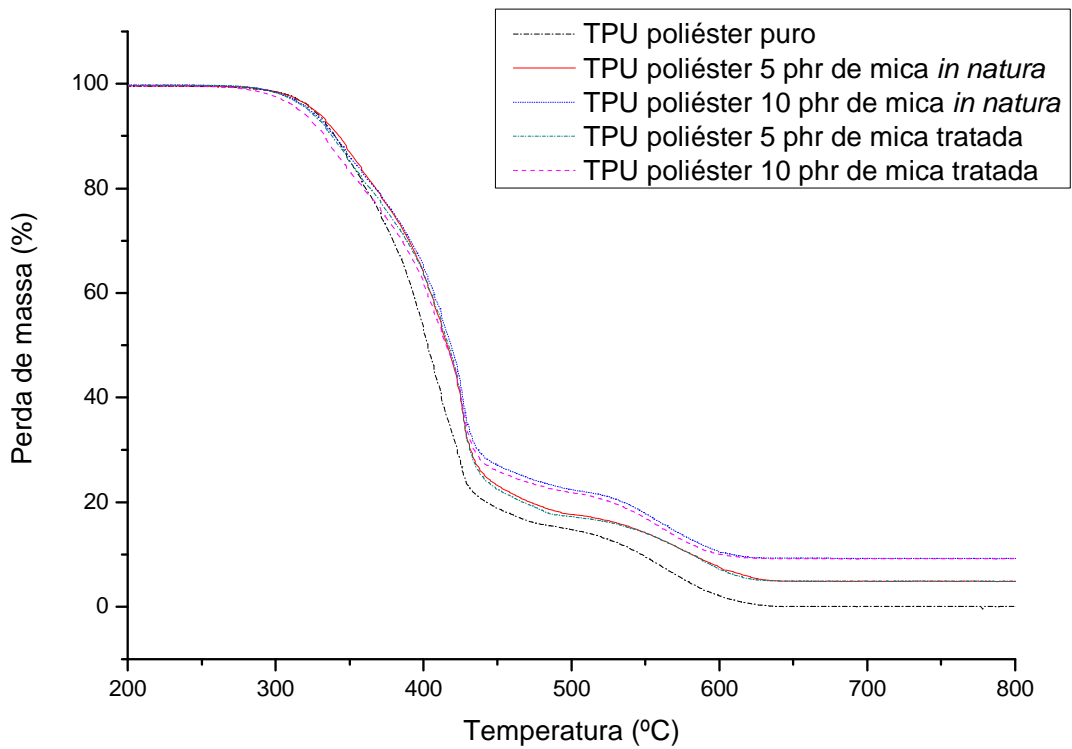


Figura 37: Curva de degradação para os compósitos de TPU poliéster com mica *in natura* e tratada em atmosfera oxidante (ar).



Tabela 28: Resultados do processo de degradação dos compósitos de TPU poliéster em ar

Composição (TPU /mica)	Porcentagem de resíduo (%)	T <sub>1</sub> onset (°C)	T <sub>2</sub> onset (°C)	T <sub>3</sub> onset (°C)	T <sub>4</sub> onset ** (°C)	DTG <sub>1</sub> (%/min)	DTG <sub>2</sub> (%/min)	DTG <sub>3</sub> (%/min)
100/0	0,09	325	387	528	613	346	414	570
100/5	4,88	325	396	531	616	346	413	563
100/10	9,27	316	395	535	602	344	414	562
100/15	13,30	315	395	528	600	344	413	563
100/20	16,78	310	387	528	588	343	413	556
100/5T*	4,90	319	394	538	613	340	419	578
100/10T*	9,22	313	390	531	600	337	413	575

\*mica tratada, \*\* Temperatura final de degradação

### 5.5.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As Figuras 38, 39, 40 e 41 e Tabelas 29 e 30 mostram os valores da temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) dos segmentos flexíveis (obtidas pelas curvas de DSC) das composições de TPU em função do teor de mica. A T<sub>g</sub> depende da flexibilidade da cadeia, atração intermolecular, efeito estérico, massa molar, entre outras. Quando a flexibilidade da cadeia do polímero aumenta, a T<sub>g</sub> do polímero decresce [84]. Neste caso, a T<sub>g</sub> do compósito TPU poliéster/mica *in natura* e tratada (Figuras 38, 39 e Tabela 29) tem um pequeno decréscimo linear com a adição de mica, com o coeficiente de correlação 0,99 e 0,98. Como dito no item 5.4, as hidroxilas da superfície da mica podem interagir mais facilmente com o grupo uretano presente no segmento rígido que é mais polar do que com o segmento flexível. Estas interações desenvolvidas podem causar em parte a flexibilidade da cadeia contribuindo para formação de volumes livres, causando o decréscimo da atração intramolecular. Com isso facilita a movimentação do segmento flexível e conseqüentemente o decréscimo da T<sub>g</sub>. Este comportamento é mais pronunciado para as composições de mica tratada.

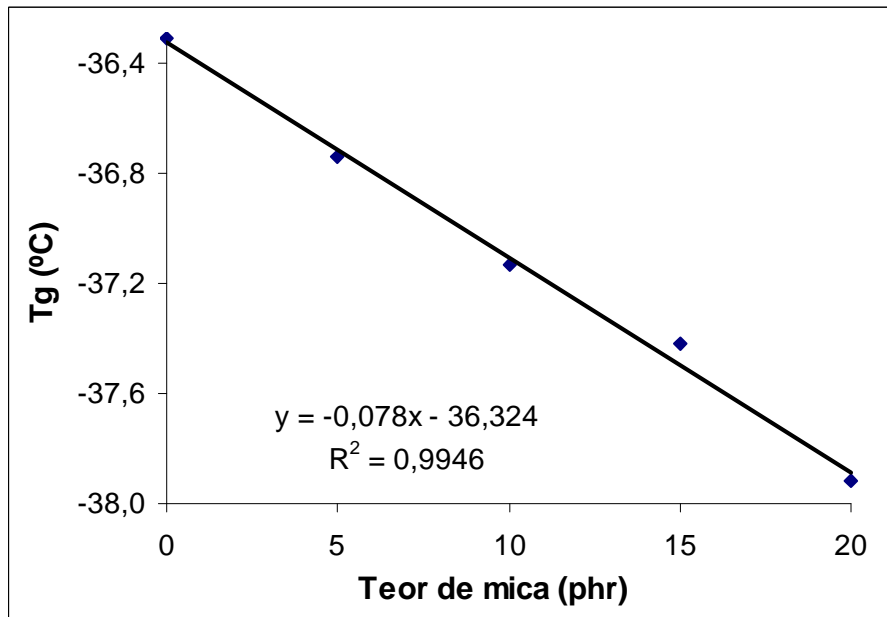


Figura 38: Resultados da Tg por DSC dos compósitos TPU poliéter mica *in natura*

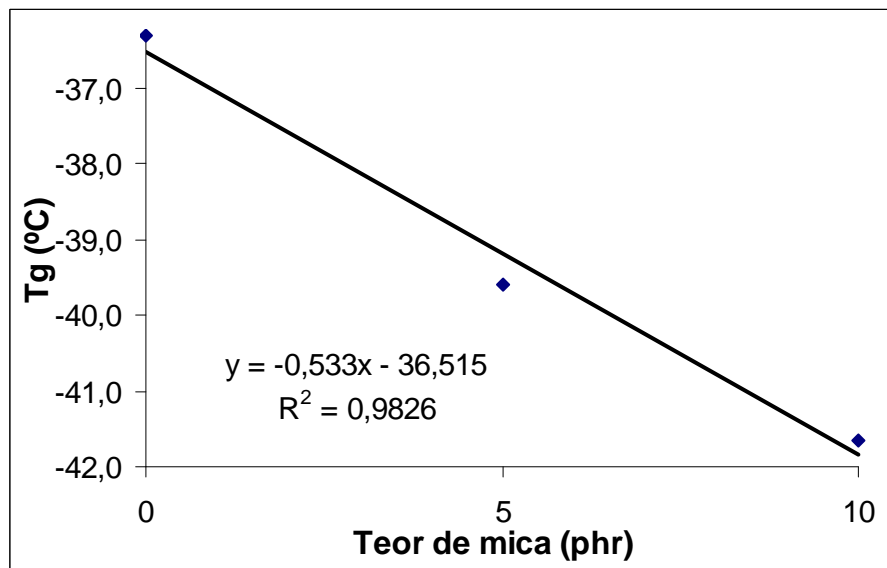


Figura 39: Resultados da Tg por DSC dos compósitos TPU poliéter mica tratada

Tabela 29: Resultados de temperatura de transição vítrea do poliéter por DSC

TPU/Mica	Temperatura de Transição vítrea - Tg (°C)
100/0	-36,3
100/5	-36,7
100/10	-37,1
100/15	-37,4
100/20	-37,9
100/5*	-39,6
100/10*	-41,6

\*Mica tratada

Este comportamento não é observado para os compósitos de TPU poliéster com mica *in natura*. Observa-se que o valor da Tg aumenta com baixos teores de mica (Figura 40 e Tabela 30). Neste caso o segmento flexível é mais polar que o mesmo segmento do poliéster. Em baixos teores em nível molecular a mica deve dispersar mais facilmente no segmento flexível diminuindo a mobilidade da cadeia. Em altos teores de mica tal efeito não é observado. Para as composições do TPU poliéster com mica tratada segue o mesmo comportamento que o poliéster (Figura 41).

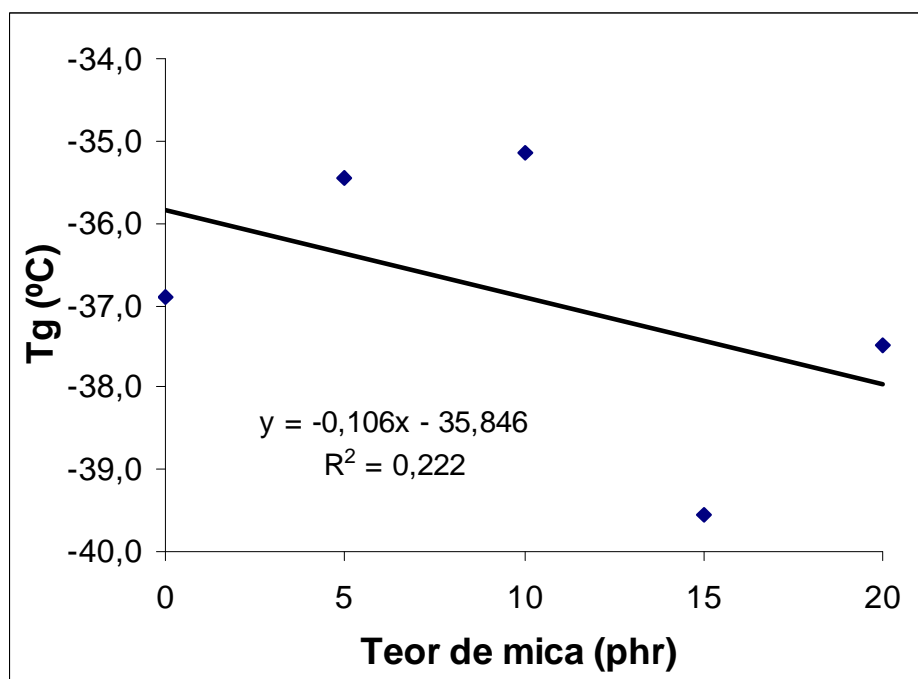


Figura 40: Resultados da Tg por DSC dos compósitos TPU poliéster mica *in natura*

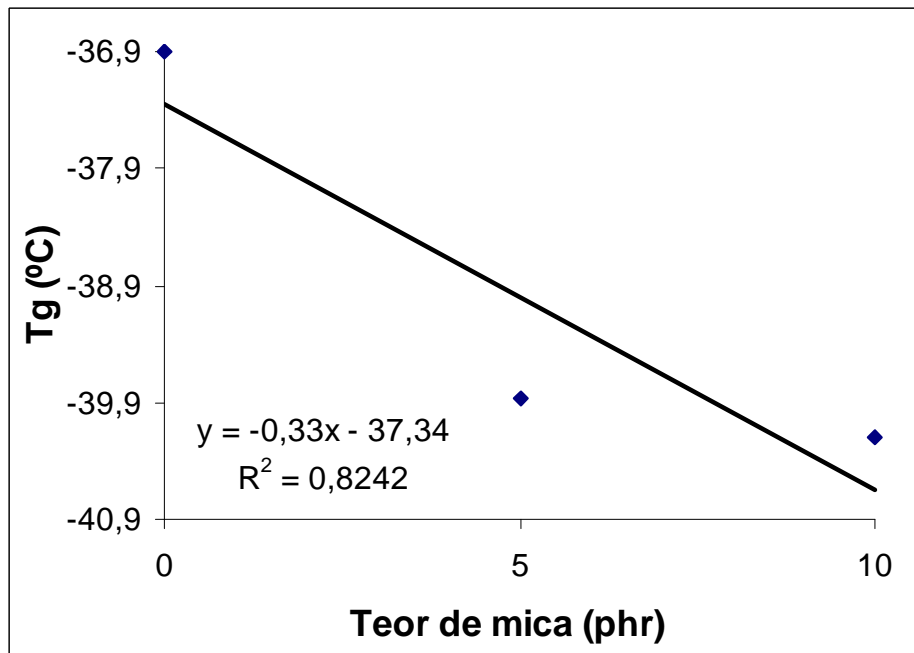


Figura 41: Resultados da Tg por DSC dos compósitos TPU poliéster mica tratada

Tabela 30: Resultados de temperatura de transição vítrea do poliéster por DSC

TPU/Mica	Temperatura de Transição vítrea -Tg (°C)
100/0	-36,9
100/5	-35,4
100/10	-35,1
100/15	-39,6
100/20	-37,5
100/5*	-39,9
100/10*	-40,2

\*Mica tratada

### 5.5.3 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica permite investigar o comportamento de materiais sujeitos a solicitações mecânicas. Sua importância implica na ligação direta do experimento à solicitação mecânica da amostra. A dificuldade desta técnica se encontra no entendimento de uma medida macroscópica em função da sua origem microscópica, ou seja, correlacionar às respostas macroscópicas às deformações das ligações microscópicas e às modificações de conformação molecular. As propriedades mecânicas são fortemente dependentes da temperatura, frequência, presença de cargas e da deformação [85,86]. A Figura 42 mostra os resultados de módulo elástico do TPU poliéster com mica *in natura* e tratada.

Observa-se o aumento do módulo com a adição de mica em baixas temperaturas na região vítrea devido a maior rigidez das composições com a adição de mica. Com o aumento da temperatura os movimentos poliméricos segmentares aumentam e o módulo decresce, passando por regiões de transição e borrachosa, com similaridade para as composições desenvolvidas. Quando a temperatura alcança certo grau, há a expansão volumétrica das moléculas, facilitando o movimento dos segmentos. A partir desse ponto, o qual é conhecido como temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), a viscosidade do polímero diminui rapidamente e os ajustes das cadeias ocorrem mais facilmente, de forma que o módulo elástico diminui [87]. Na Figura 42 observa-se que, em comparação ao TPU puro, o módulo na região borrachosa aumenta com a adição de mica *in natura* e mica tratada. Estes resultados são mostrados na Tabela 31 referentes a 25°C. Estas análises foram feitas em baixas deformações no modo de tração corroborando os resultados de módulo em baixas deformações obtidos na resistência à tração (Figura 24). Em relação às composições com mica tratada o módulo é maior do que as composições com mesma quantidade com mica *in natura*. Nesta deformação e temperatura o tratamento realizado contribuiu para maior rigidez.

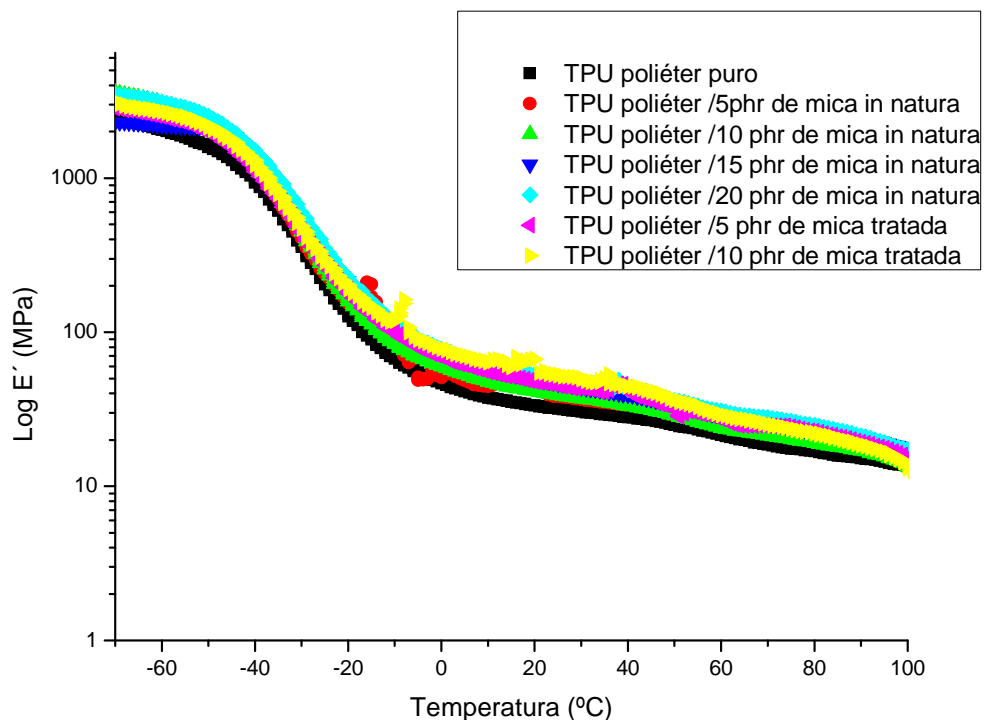


Figura 42: Módulo elástico dos compósitos TPU poliéter com mica *in natura* e tratada por DMA.

O pico da Tg desloca-se para mais baixas temperaturas com adição de mica *in natura* e tratada como mostrado na Figura 43. Os valores são mostrados na Tabela 31. O valor da Tg para o TPU puro é  $-23,7^{\circ}\text{C}$  e observa-se que a tendência é semelhante a Tg obtida pelo DSC que diminui com a adição de mica *in natura* e tratada. No entanto, a Tg obtida por DSC teve maior resolução, este resultado está relacionado com a forma de obtenção dos valores, sendo o DSC um sistema estático e o DMA dinâmico.

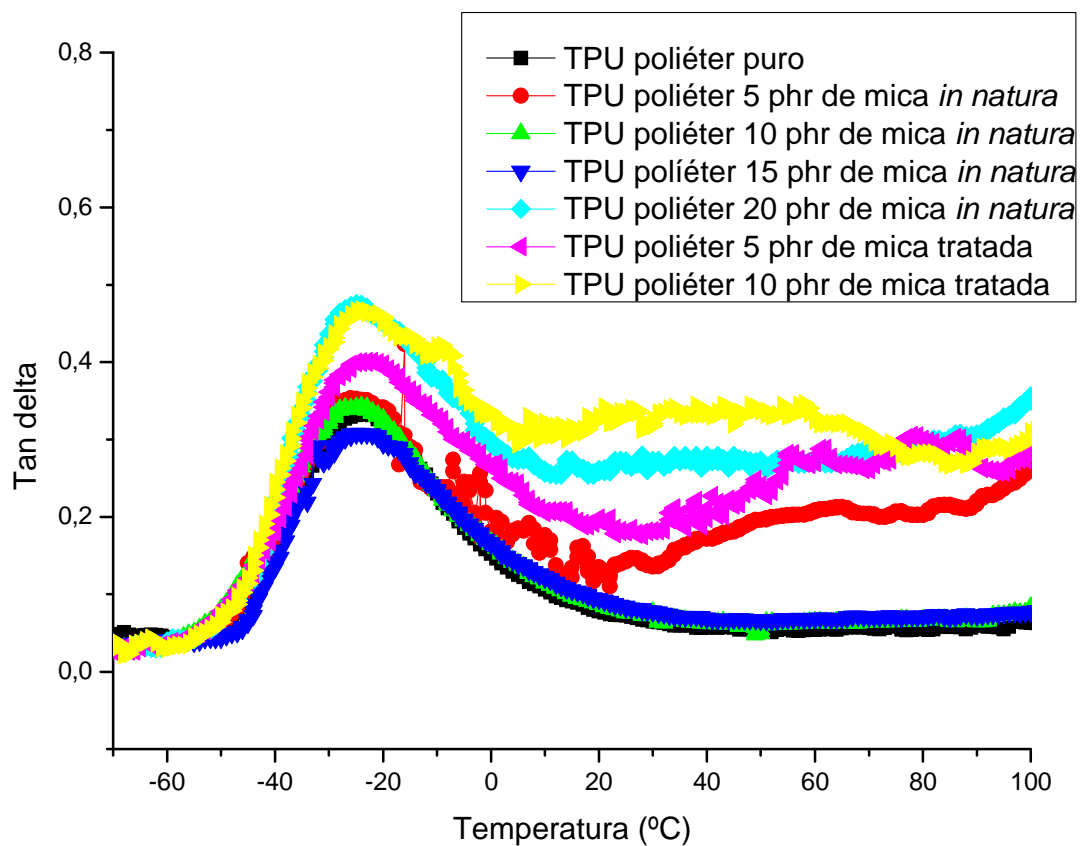


Figura 43: Tan delta ( $\delta$ ) dos compósitos TPU poliéster com mica *in natura* e tratada por DMA.

Como a  $\text{Tan } \delta$  é a razão  $E''/E'$ , o aumento de  $E'$  com a adição crescente de mica deveria ocorrer a diminuição da  $\text{Tan } \delta$ . No entanto, ocorre um ligeiro aumento com exceção da composição com 15 phr de mica. As composições com mica tratada possuem  $\text{Tan } \delta$  maior quando comparada com as mesmas composições com mica *in natura* e TPU puro. O valor do módulo elástico mostrado foi obtido na temperatura

de 25°C, o que pode justificar o fato de não seguir a tendência, já que a  $\text{Tan } \delta$  foi obtida na  $T_g$ .

A maior largura do pico da tan delta para os compósitos com 20 phr de mica *in natura*, 5 e 10 phr de mica tratada pode estar relacionada a maior desorganização molecular.

Tabela 31: Parâmetros obtidos da análise dinâmico-mecânica (DMA) para os compósitos de TPU poliéster.

TPU Poliéster/mica	$T_g$ (°C)	$\text{Tan } \delta$ na $T_g$	$E'$ (MPa) a 25°C
100/0	-23,7	0,34	31,9
100/5	-23,7	0,37	39,3
100/10	-24,5	0,36	39,0
100/15	-25,3	0,31	46,1
100/20	-25,2	0,49	49,9
100/5T	-24,5	0,41	45,6
100/10T	-24,5	0,48	53,9

Para as composições de TPU poliéster com mica, o módulo elástico mostrado na Figura 44 segue a mesma tendência que as composições do TPU poliéster, com a adição de mica o módulo aumenta na região borrachosa.

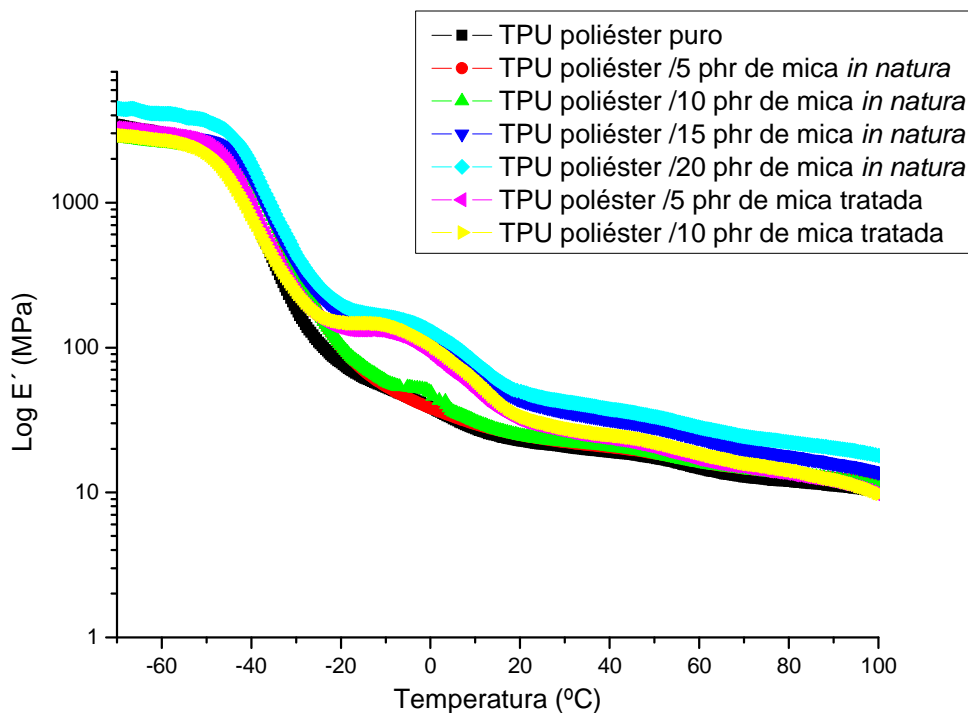


Figura 44: Módulo elástico dos compósitos TPU poliéster com mica *in natura* e tratada por DMA.

A variação da  $T_g$  é ilustrada na Figura 45 para as composições do TPU poliéster com mica *in natura* e tratada e os valores estão mostrados na Tabela 32. O valor da  $T_g$  para o TPU puro é  $-29,8^\circ\text{C}$ ; observa-se que a  $T_g$  aumenta em baixos teores de mica e diminui com a adição de 15 phr de mica *in natura* e tratada. A tendência também é semelhante à  $T_g$  obtida pelo DSC com exceção da composição com 20 phr de mica. A inflexão na curva do módulo elástico dos compósitos TPU poliéster com mica (Figura 44), que ocorre na faixa de temperatura entre  $-20$  a  $20^\circ\text{C}$  pode ser um indício de interação com o segmento flexível.

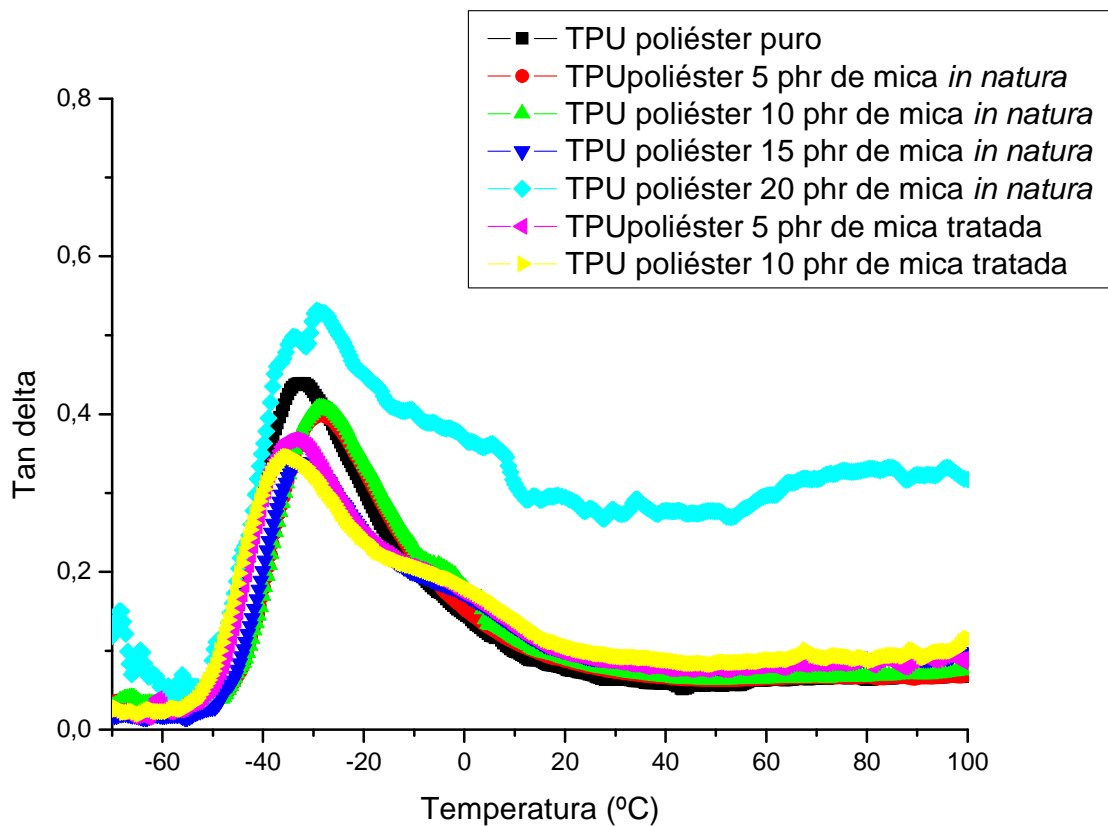


Figura 45:  $\text{Tan } \delta$  dos compósitos TPU poliéster com mica *in natura* e tratada por DMA.

Tabela 32: Parâmetros obtidos da análise dinâmico-mecânica (DMA) para os compósitos de TPU poliéster

TPU Poliéster/mica	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\text{Tan } \delta$ na $T_g$	$E'$ (MPa) a $25^\circ\text{C}$
100/0	-29,8	0,45	21,5
100/5	-28,8	0,40	23,3
100/10	-28,8	0,42	23,2
100/15	-31,7	0,34	39,4
100/20	-28,8	0,54	44,9
100/5T	-30,2	0,37	28,4
100/10T	-30,9	0,35	30,1



Os valores da  $\tan \delta$  seguem a mesma tendência que a do poliéster mostrando que as diferentes estruturas e a massa molar não influenciaram no comportamento dos TPU's.

A maior largura do pico também é observada para os compósitos de TPU poliéster com mica *in natura* e tratada e mais pronunciadamente para a composição com 20 phr de mica devido à desorganização molecular.

## 5.6 MORFOLOGIA

### 5.6.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na análise das superfícies de fratura de corpos de prova rompidos em ensaios mecânicos (tração, impacto, rasgo etc.), procura-se identificar os aspectos topográficos das suas superfícies de fratura sob influência do teor e tipo de mica usados. A análise desses aspectos visa obter informações sobre o comportamento mecânico do material e sobre o mecanismo de fratura que ocasionou a falha do material. A maior ou menor rugosidade superficial das superfícies de fratura está relacionada com a maior ou menor plasticidade e/ou tenacidade apresentada pelo material. Estas propriedades são medidas, respectivamente, pelo alongamento e pela resistência ao impacto. A análise fractográfica estuda as características topográficas, macroscópicas e microscópicas, das superfícies de fratura [88,89].

Com relação aos materiais poliméricos, foi observado que a fratura ocorre, normalmente, em níveis de tensão relativamente baixos, inferiores ao limite de resistência. Isto ocorre devido a dois fatores: existência de defeitos internos no material, provocados durante o processamento, e no decorrer da sua utilização. Estes defeitos vão crescendo, levando a peça à fratura; e influência do ambiente, que promove modificações em sua estrutura através da absorção de umidade, radiação térmica e irradiação ionizante [88,89].

O MEV é utilizado para avaliar fatores como tamanho, distribuição e adesão das partículas de carga na matriz polimérica e ainda relacionar o comportamento mecânico do material com a sua estrutura. A análise fractográfica por MEV teve como finalidade a determinação dos mecanismos de fratura dos TPU's e das respectivas misturas com mica, bem como verificar se os resultados do ensaio de tração estão coerentes com os mecanismos de fratura das composições estudadas, com o seu

comportamento mecânico. O exame foi realizado em um microscópio eletrônico de varredura observando-se diretamente as superfícies de fratura de corpos de prova ensaiados em tração, para cada uma das composições estudadas. As superfícies de fratura, antes do exame microscópico, foram recobertas com ouro em uma câmara à vácuo.

Microfotografias típicas obtidas por SEM das superfícies de fratura de corpos de prova de tração dos TPU's puros e de seus compósitos são mostradas nas Figuras 46 a 49.

Verifica-se que os TPU's puros (Figuras 46 a) e 48 a)), independentemente do tipo, apresentam aspectos topográficos bastante semelhantes, com superfícies lisas de fratura que são características da fratura por tração em materiais elastoméricos puros.

Como mostrado nas Figuras 46 a 49, observa-se que a adição de mica produz significantes modificações no aspecto da superfície de fratura dos TPU's. A superfície que é completamente lisa nos TPU's puros de natureza borrachosa, passa a apresentar, com a adição de mica, um aspecto rugoso típico de uma fratura plástica, indicando a ocorrência de uma transição no mecanismo de fratura dos TPU's. A ocorrência de diferentes mecanismos de fratura mostra, ainda, que a adição de mica altera o comportamento mecânico dos TPU's, confirmando a variação de resultados observada no ensaio de tração.

Uma superfície de fratura mais rugosa indica um material mais plástico e/ou mais tenaz, isto é, um material com maior alongamento e/ou boa resistência ao impacto, e vice-versa. A formação de vazios observada nas microfotografias com mica corrobora os resultados de tração na ruptura.

A maior rugosidade superficial observada nos compósitos TPU/mica indica, também, que estes materiais deveriam ter, em relação aos TPU's puros, um maior alongamento. Todavia, verifica-se, pelos resultados do ensaio de tração, que o alongamento do compósito à base de TPU poliéster cresce com o aumento do teor de mica, enquanto o inverso ocorre no compósito de TPU poliéter (item 5.4). Estas observações mostram que os compósitos à base de TPU poliéster comportaram-se como esperado, enquanto que os a base de TPU poliéter apresentaram um

comportamento atípico. As fraturas das superfícies com mica tratada seguem o mesmo comportamento dos compósitos com mica *in natura*.

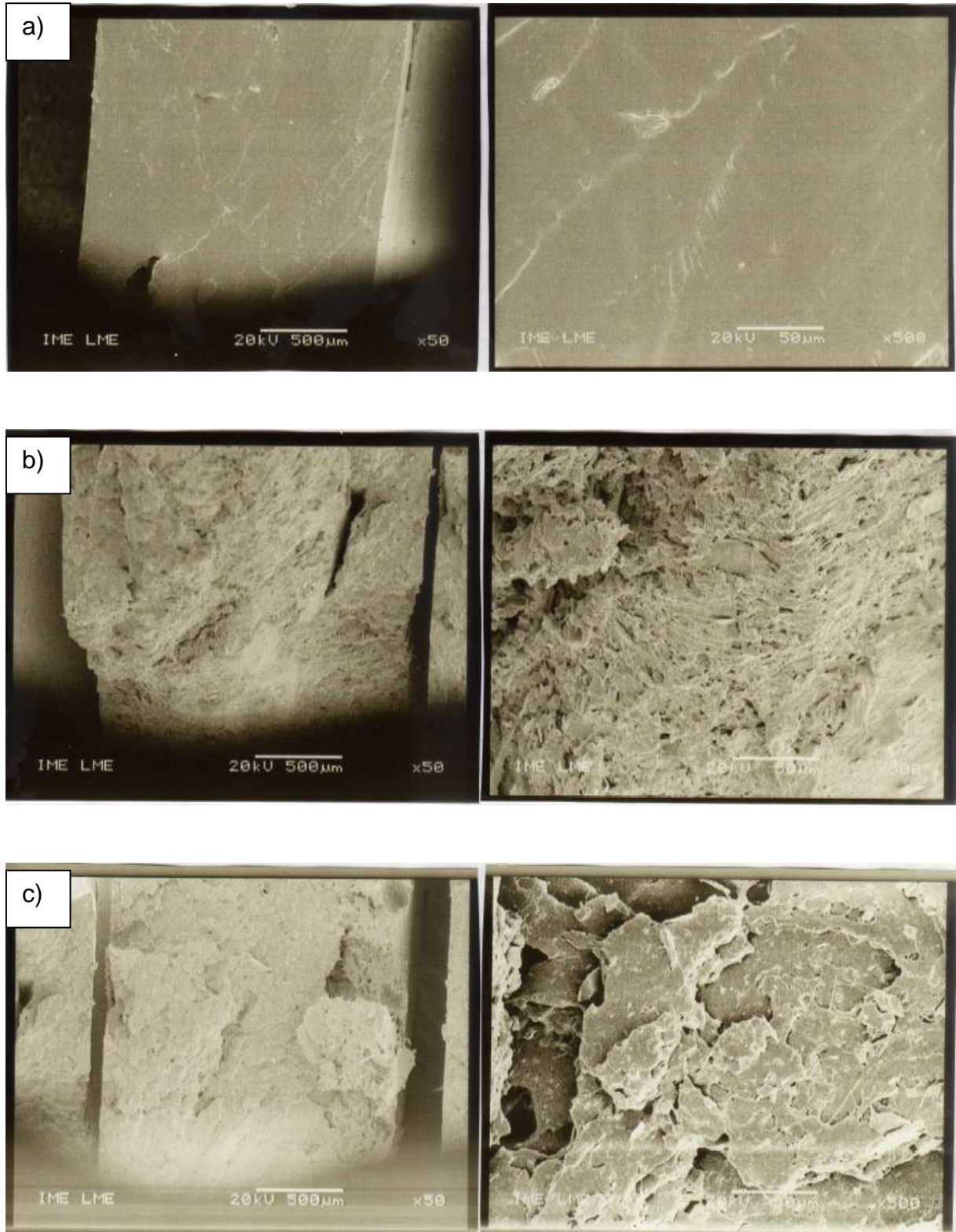
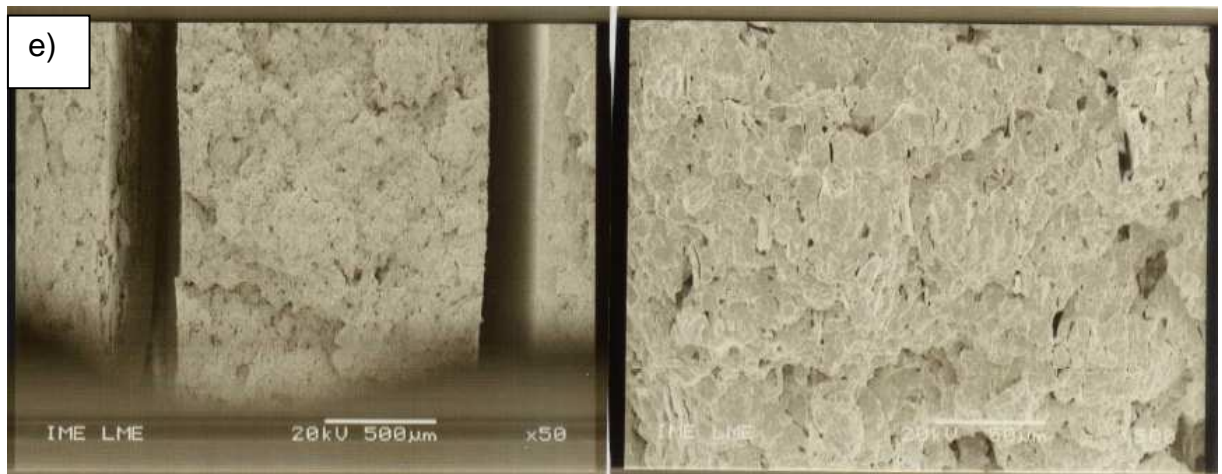
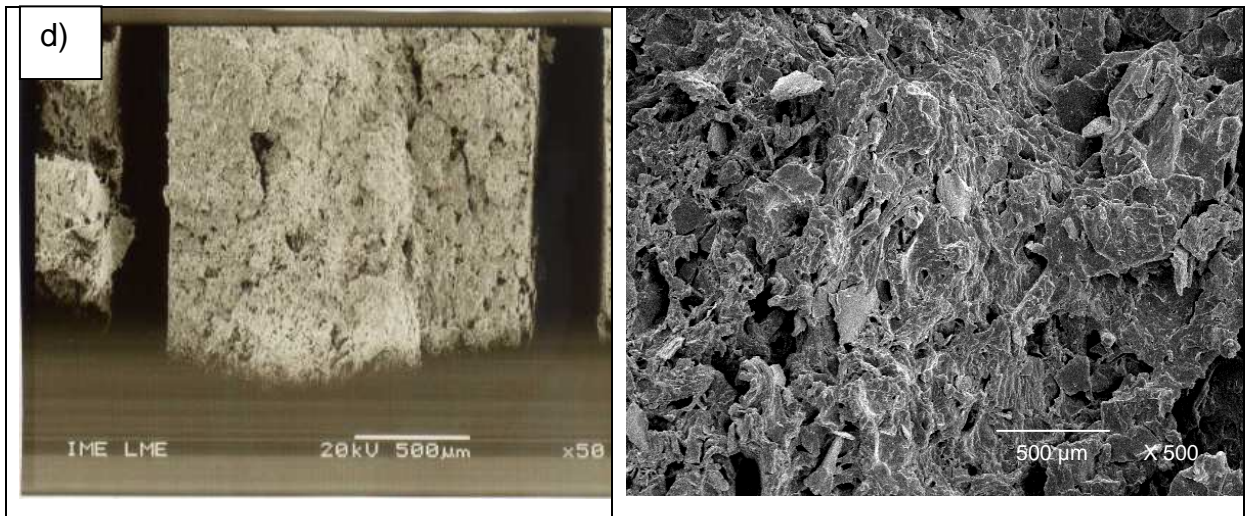


Figura 46: Microfotografias das composições TPU poliéter com mica *in natura* com aumento de 50 e 500 vezes. a) puro, b) 5 phr de mica, c) 10 phr de mica, d) 15 phr, e) 20 phr de mica.

Continuação Figura 46





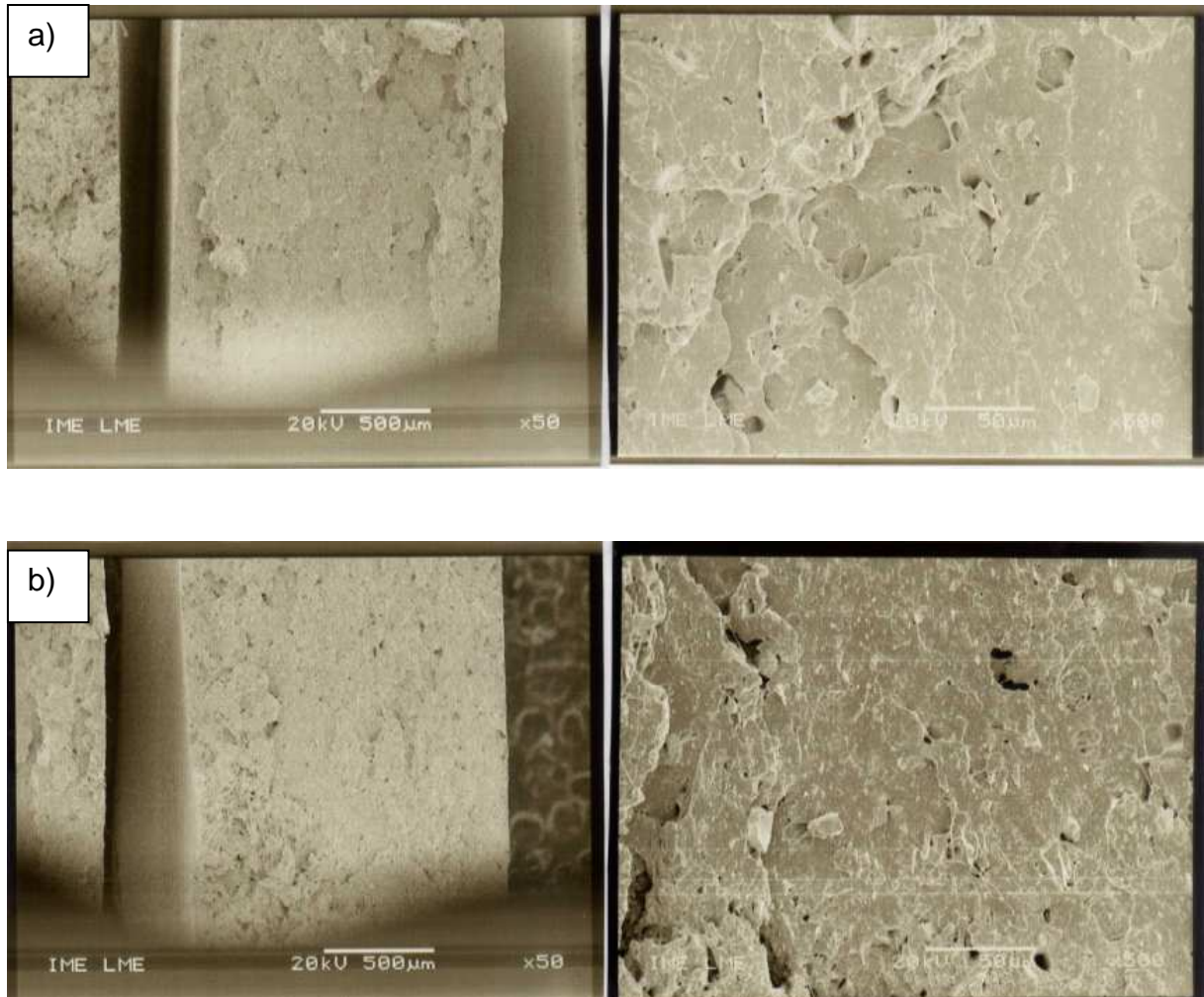


Figura 47: Microfotografias das composições TPU poliéter com mica tratada, aumento de 50 e 500 vezes. a) 5 phr de mica b) 10 phr de mica.

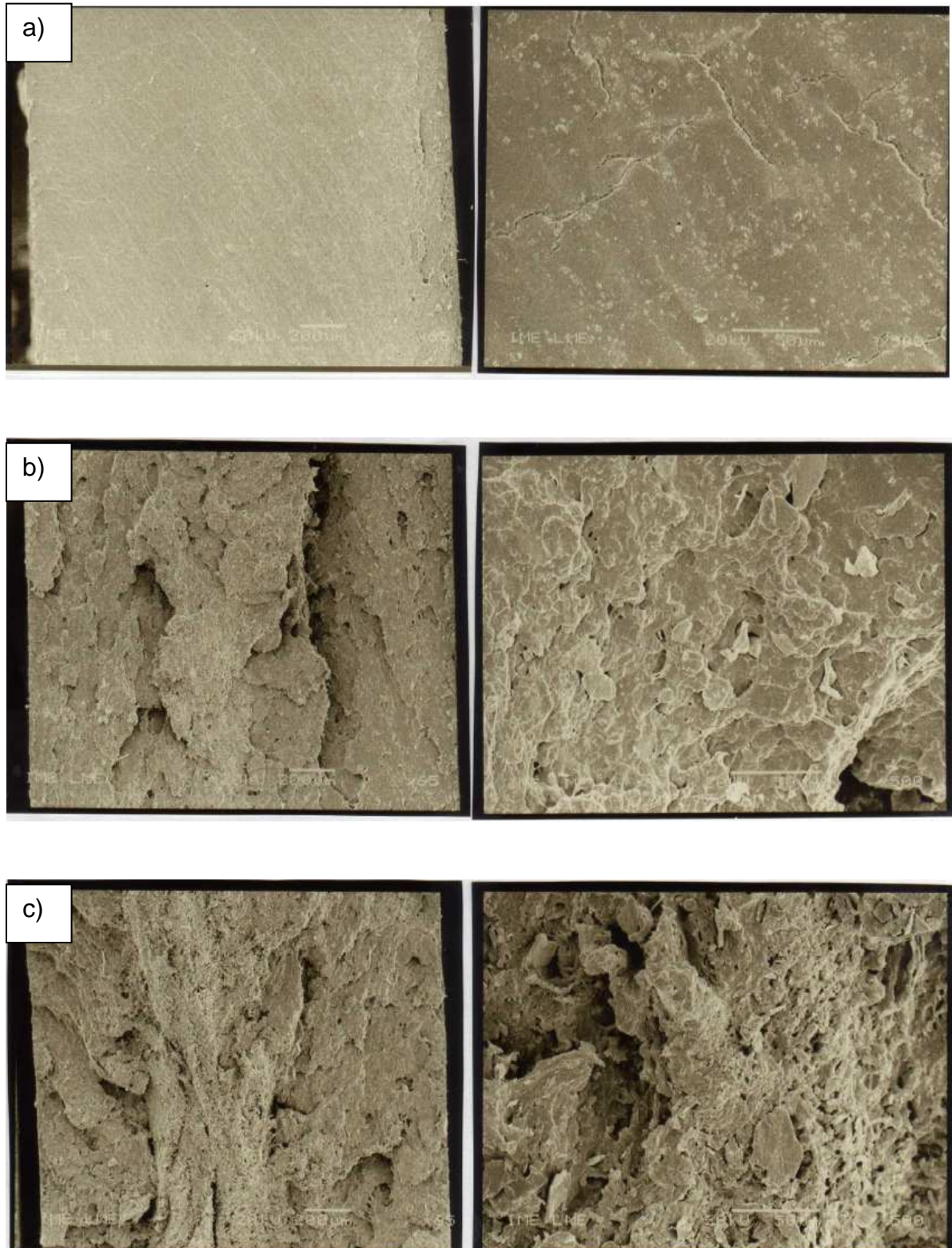
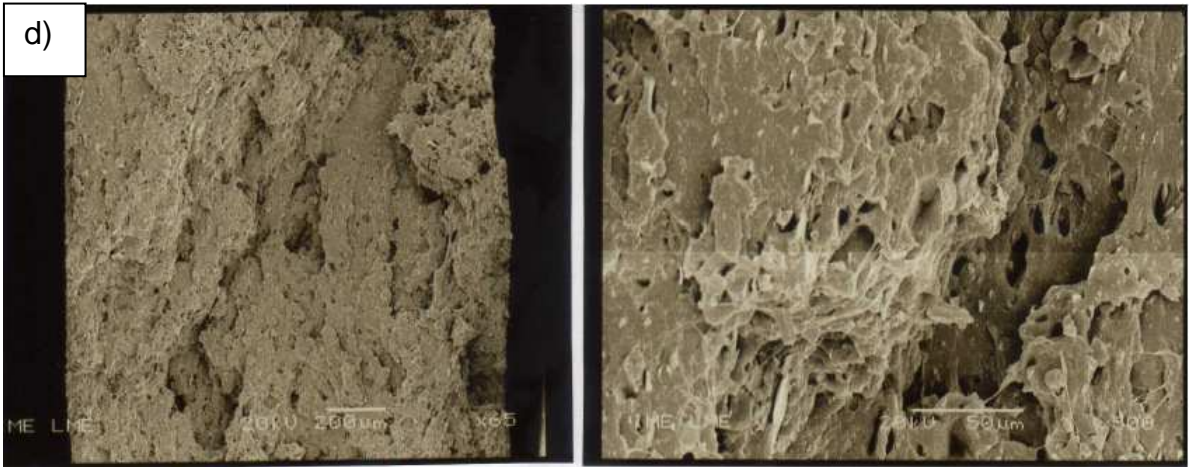


Figura 48: Fotomicrografias das composições TPU poliéster com mica *in natura*, aumento de 65 e 500 vezes. a) TPU poliéster puro, b) TPU poliéster 5 phr de mica, c) TPU poliéster 10 phr de mica, d) TPU poliéster 15 phr de mica, e) TPU poliéster 20 phr de mica.



Continuação Figura 48



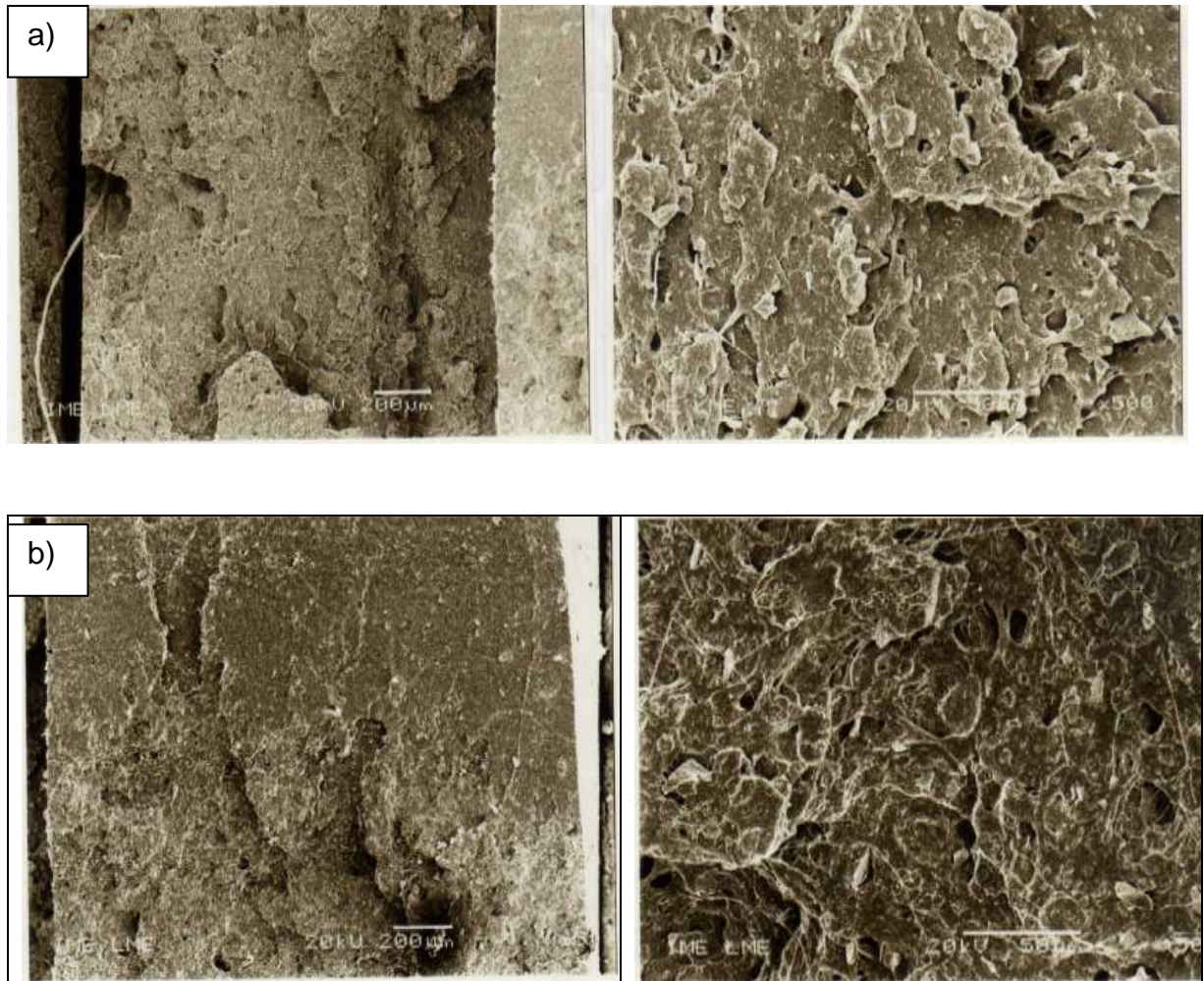


Figura 49: Fotomicrografias das composições TPU poliéster com mica tratada, aumento de 65 e 500 vezes a)TPU poliéster 5 phr de mica tratada, b) TPU poliéster 10 phr de mica tratada.

### 5.6.2 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Nas Figuras 50 até 57 são mostradas as microfotografias dos compósitos de TPU com mica *in natura* e tratada. A dispersão da mica na matriz foi observada em todas as composições em diferentes escalas (1 e 2  $\mu\text{m}$  /200 e 500 nm). A mica usada tem uma larga distribuição de tamanho de partícula mica *in natura* (50 a 0,2  $\mu\text{m}$ ) e mica tratada (50-17  $\mu\text{m}$ ) e vários tamanhos de partículas podem ser observados nos compósitos. Estas imagens só foram obtidas até 500 nm e para se caracterizar um nanocompósito pelo menos uma das dimensões tem que estar distribuída até 100 nm. Neste caso, não pode caracterizar um nanocompósito. Observa-se também que os tamanhos das partículas da mica se mantêm com a



incorporação na matriz do TPU em câmara de mistura sob baixo cisalhamento. Estas microfotografias mostram que há partículas bem dispersas na matriz do TPU.

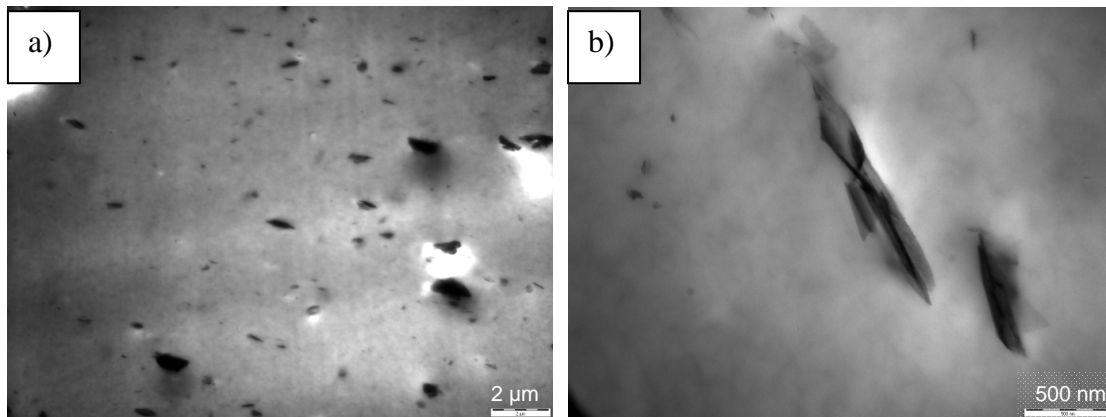


Figura 50: Microfotografias de TEM para a composição de TPU poliéter com 5 phr de mica *in natura* a) 2 µm b) 500 nm

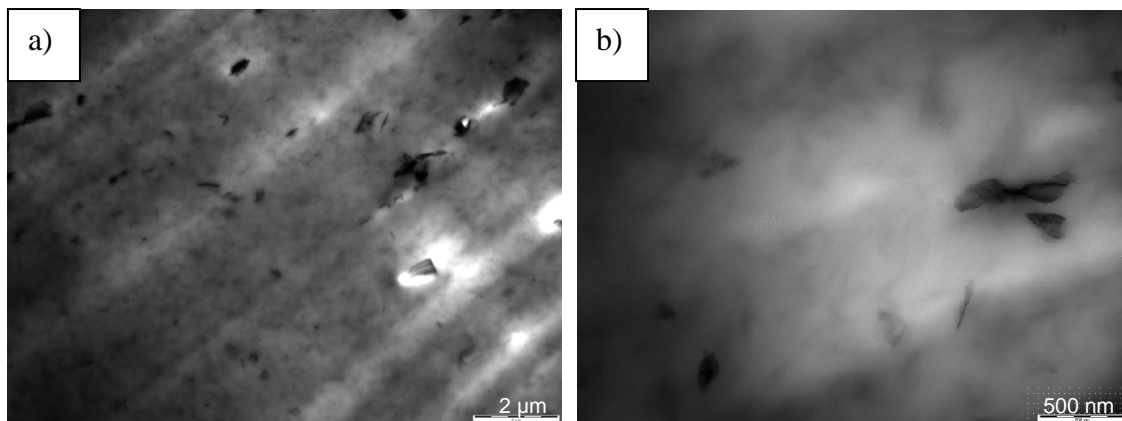


Figura 51: Microfotografias de TEM para a composição de TPU poliéter com 5 phr de mica tratada a) 2 µm b) 500 nm

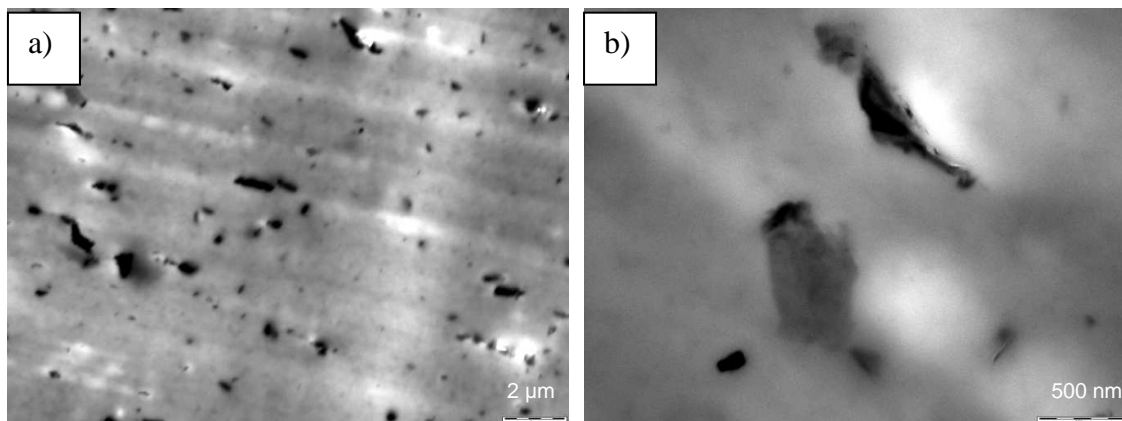


Figura 52: Microfotografias de TEM para a composição de TPU poliéter com 10 phr de mica *in natura* a) 2 µm b) 500 nm

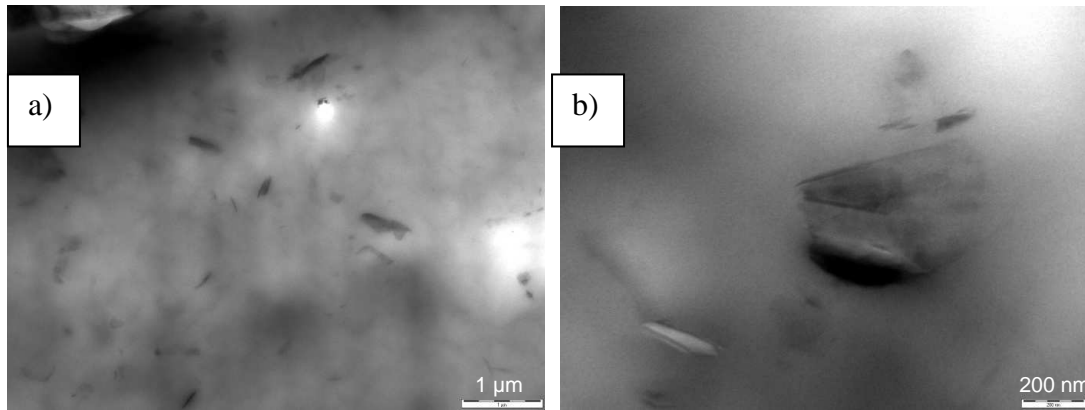


Figura 53: Microfotografias de TEM para a composição de TPU poliéster com 10 phr de mica tratada a) 1 µm b) 200 nm

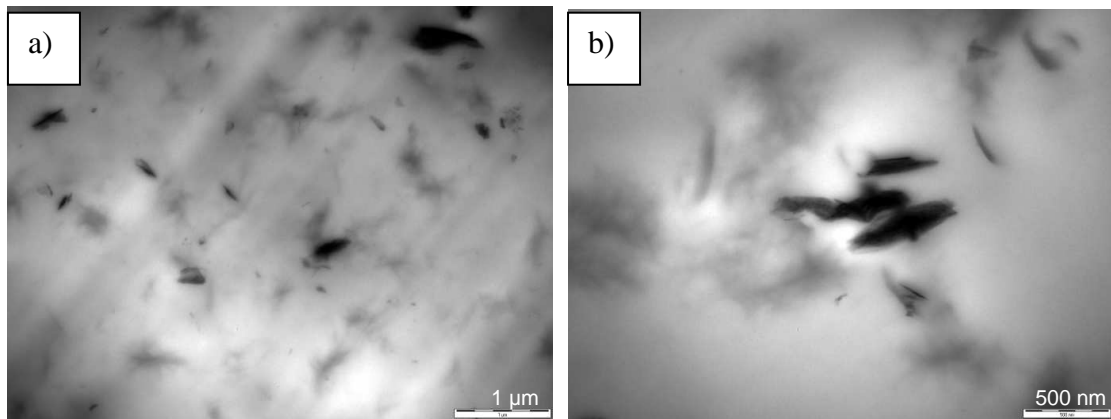


Figura 54: Microfotografias de TEM para a composição de TPU poliéster com 5 phr de mica *in natura* a) 1 µm b) 500 nm

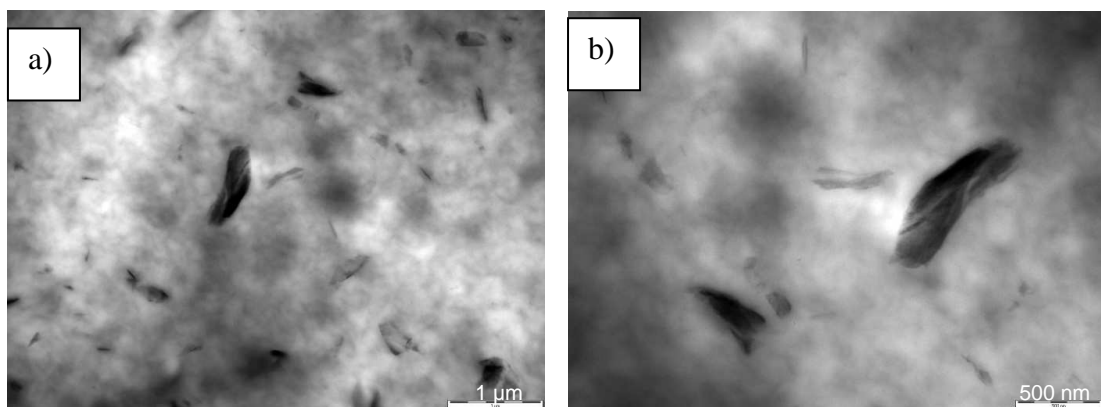


Figura 55: Microfotografias de TEM para a composição de TPU poliéster com 5 phr de mica tratada a) 1 µm b) 500 nm

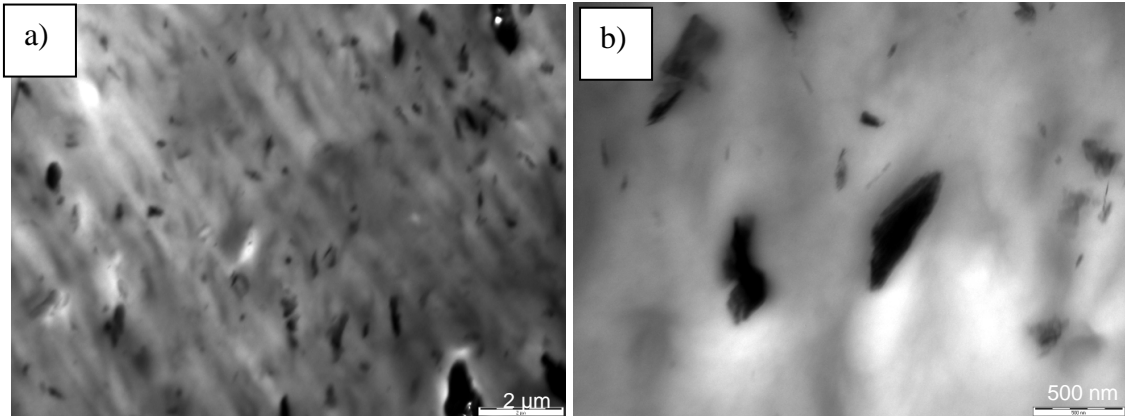


Figura 56: Microfotografias de TEM para a composição de TPU poliéster com 10 phr de mica *in natura* a) 2 µm b) 500 nm

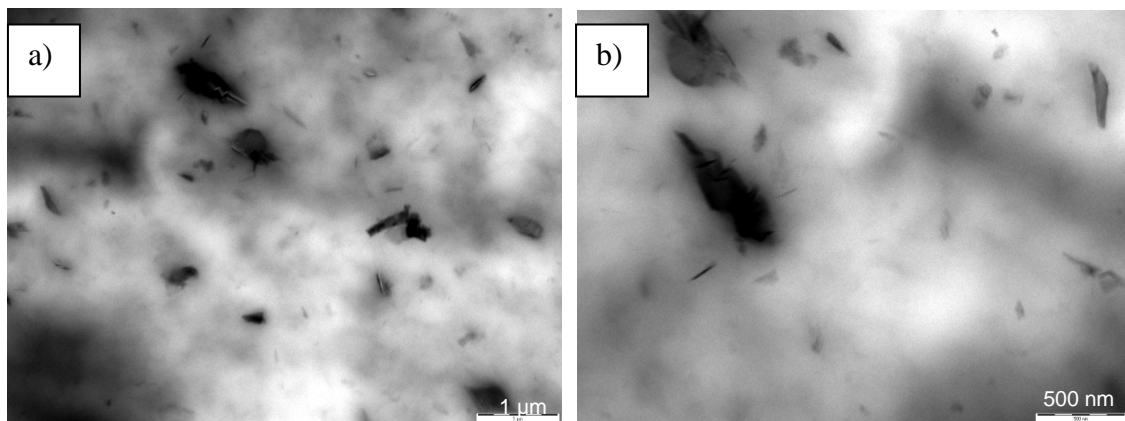


Figura 57: Microfotografias de TEM para a composição de TPU poliéster com 10 phr de mica tratada a) 1 µm b) 500 nm

## 5.7 ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A ALTOS ÂNGULOS (WAXS)

O WAXS é uma técnica poderosa para se observar o grau de dispersão da argila e também o grau de desordem da estruturada argila em nanocompósitos de poliuretano dentre outros polímeros. Geralmente reflexões intensas na faixa de  $2\theta = 3-10^\circ$  indicam um sistema intercalado ordenado com camadas alternadas polímero/silicato. Por outro lado, quando se alcança a esfoliação, isto é, quando camadas individuais de silicato (1 nm de espessura) estão dispersas homogeneamente na matriz, os difratogramas de WAXS não apresentam picos para valores de  $2\theta$  nesta mesma faixa de ângulo devido a perda da identidade estrutural da argila. Experimentos de WAXS para nanocompósitos poliméricos envolvem também o acompanhamento da variação do espaçamento basal da argila ( $d_{001}$ ) na

região de ângulos  $2\theta = 2$  a  $40^\circ$ , calculado através da lei de Bragg, como medida da eficiência da intercalação do polímero entre as camadas da argila [66].

Neste estudo, os difratogramas foram analisados quanto à distância interplanar da mica muscovita *in natura* e tratada nas composições de TPU poliéster e poliéster.

As Figuras 58 e 59 mostram os difratogramas dos TPUs puros e dos compósitos contendo mica. Observa-se que os TPUs são amorfos e com a adição de mica aparecem alguns picos de cristalinidade devido às características da mica.

As Tabelas 33 e 34 mostram que não houve variação significativa na distância interplanar do plano (001) da mica nos compósitos. O cisalhamento em câmara de mistura não provocou 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.

Em relação às composições com mica tratada observa-se que não houve intercalação das lâminas de mica entre as cadeias do TPU para os dois tipos de poliuretano, ou seja, não foi possível obter um nanocompósito.

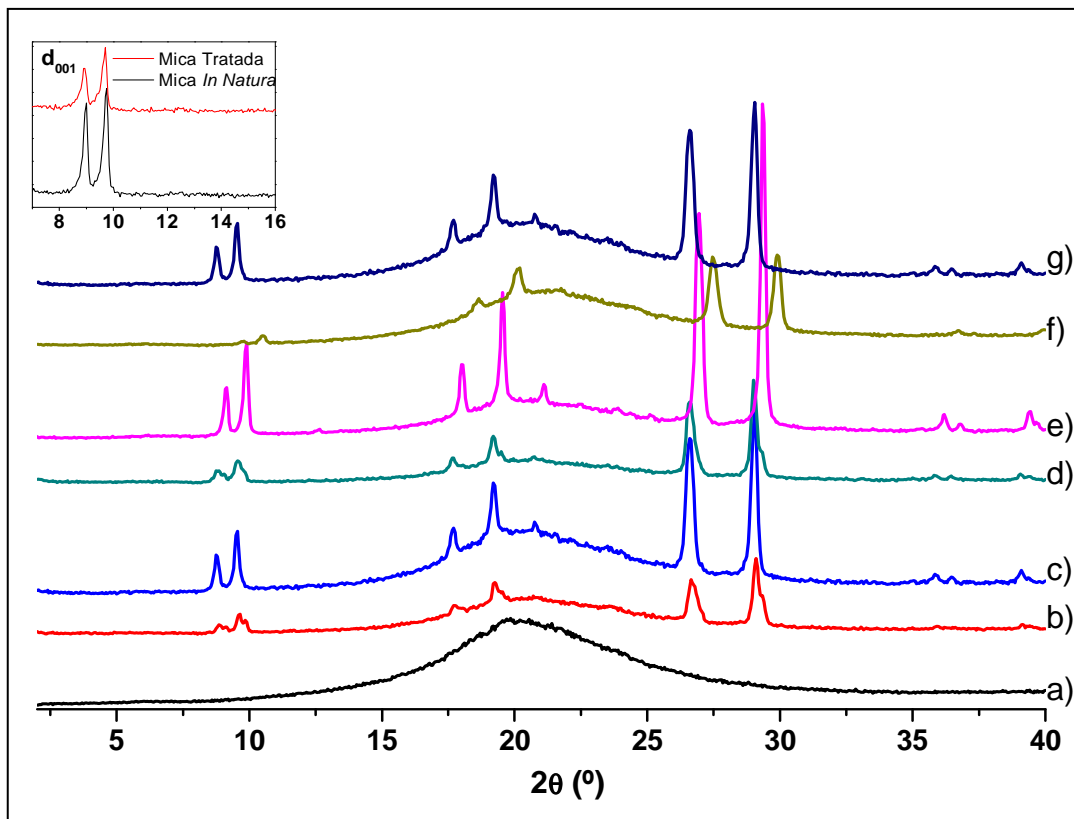


Figura 58: Curvas de WAXS dos compósitos de TPU poliéster com mica *in natura* e tratada. a) puro, b) 5 phr de mica *in natura*, c) 10 phr de mica *in natura*, d) 15 phr de mica *in natura*, e) 20 phr de mica *in natura*, f) 5 phr de mica tratada e g) 10 phr de mica tratada.

Tabela 33: Dados cristalográficos da mica dos compósitos TPU poliéster com mica

TPU poliéster/mica	$2\theta$ (graus)	Distância interplanar (Å)
100/0	-	-
100/5	8,73	10,12
100/10	9,59	9,21
100/15	8,89	9,94
100/20	8,81	10,02
100/5T*	8,73	10,12
100/10T*	8,65	10,21

\*Mica tratada

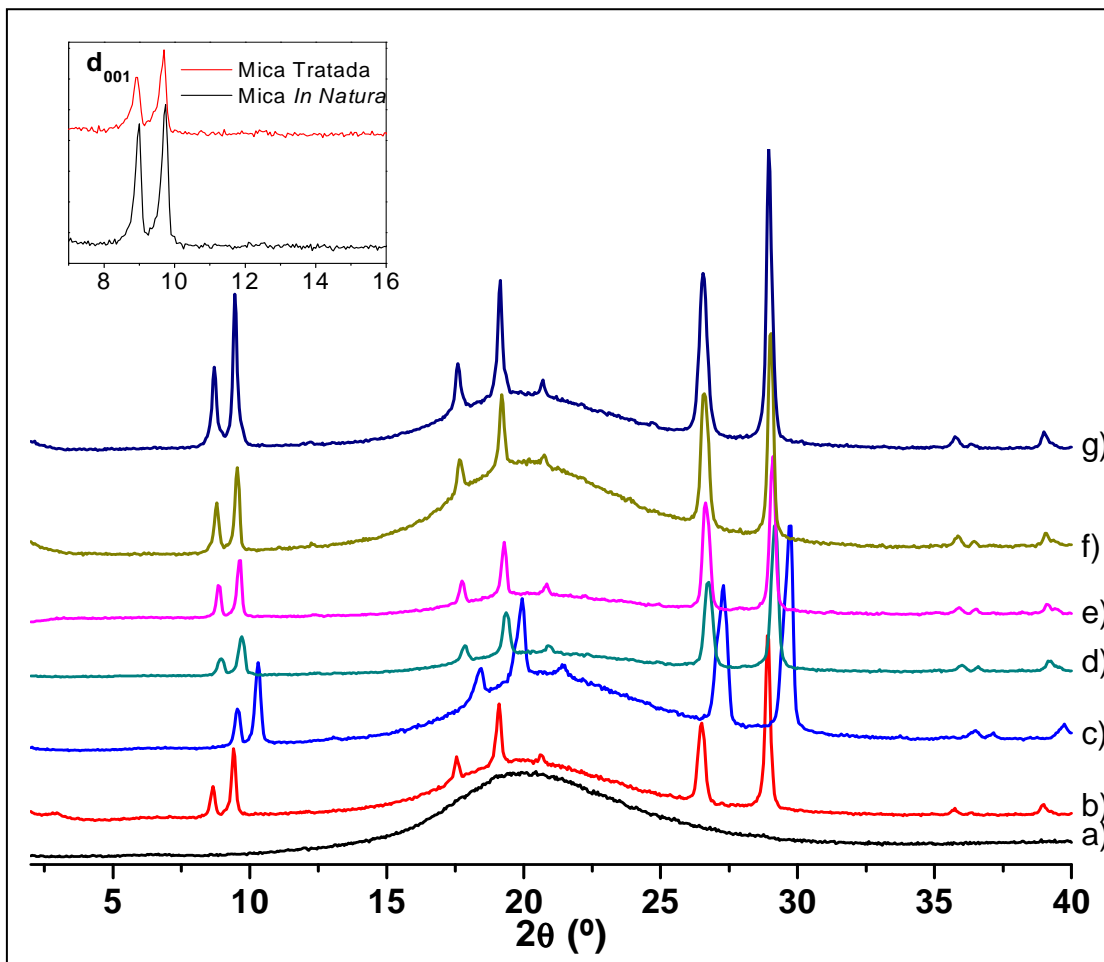


Figura 59: Curvas de WAXS das composições de TPU poliéster com mica *in natura* e tratada. a) puro, b) 5 phr de mica *in natura*, c) 10 phr de mica *in natura*, d) 15 phr de mica *in natura*, e) 20 phr de mica *in natura*, f) 5 phr de mica tratada e g) 10 phr de mica tratada.

Tabela 34: Dados cristalográficos da mica dos compósitos TPU poliéster com mica

TPU poliéster/mica	2 $\theta$ (graus)	Distância interplanar (Å)
100/0	-	-
100/5	8,89	9,94
100/10	8,81	10,02
100/15	8,81	10,02
100/20	9,07	9,74
100/5T*	9,77	9,04
100/10T*	8,73	10,12

\*Mica tratada

## 5.8 REOLOGIA

O conhecimento do comportamento dos polímeros sob escoamento é determinante para a seleção deste para uma determinada aplicação e ou processo [68]. As propriedades reológicas dos compósitos foram determinadas em um reômetro de placas paralelas. As análises foram feitas na temperatura de 200°C e nas seguintes condições: varredura de taxa de cisalhamento (0,1 a 1200 1/s). Quando a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento, o polímero apresenta comportamento pseudoplástico. Este comportamento pseudoplástico é o mais comum em polímeros fundidos e é consequência do desenovelamento promovido pelas taxas de cisalhamento aplicadas. Quando essas taxas são baixas, o gradiente de velocidade não é forte o suficiente para desenovelar as macromoléculas e a viscosidade é elevada; quando essas taxas aumentam, as macromoléculas começam a desfazer os nós entre elas diminuindo a viscosidade [90,91]. Na Figura 60 é mostrada a viscosidade das composições de TPU poliéster com mica *in natura* e tratada em função da taxa de cisalhamento. Observa-se que com a adição de mica as viscosidades são menores comparadas com o TPU puro. Com a adição de 10 e 15 phr de mica *in natura* ocorre a orientação das macromoléculas no sentido do fluxo e com o teor de 20 phr de mica *in natura*, 5 e 10 phr de mica tratada a viscosidade são bem menores com altas taxas de cisalhamento, o que pode ser devido a uma alta desorganização da macromolécula.

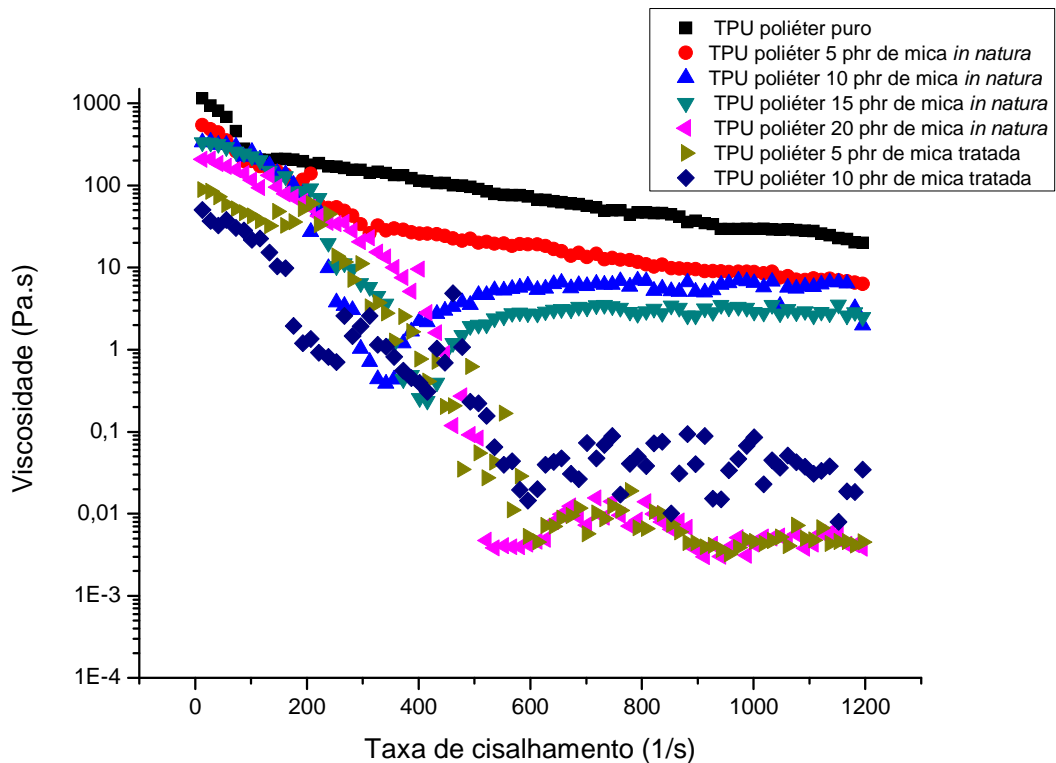


Figura 60: Viscosidade das composições de TPU poliéster com mica *in natura* e tratada em função da taxa de cisalhamento

Na Figura 61 é mostrada a viscosidade das composições de TPU poliéster com mica *in natura* e tratada em função da taxa de cisalhamento. Observa-se que com a adição de 5 phr de mica *in natura* a viscosidade quase não se altera comparada ao TPU puro, enquanto que com os demais teores as viscosidades, são menores em relação ao TPU puro e a desorganização macromolecular já ocorre com 15 phr de mica. A mica atua como agente de processamento principalmente quando é tratada superficialmente com cetremide (brometo de cetil trimetil amônio). Estes resultados corroboram os resultados encontrados na processabilidade obtida em reômetro de torque.

Os resultados obtidos para as composições com mais altos teores de mica *in natura* e tratada corroboram os resultados obtidos do DMA pelo alargamento do pico da  $\tan \delta$ .

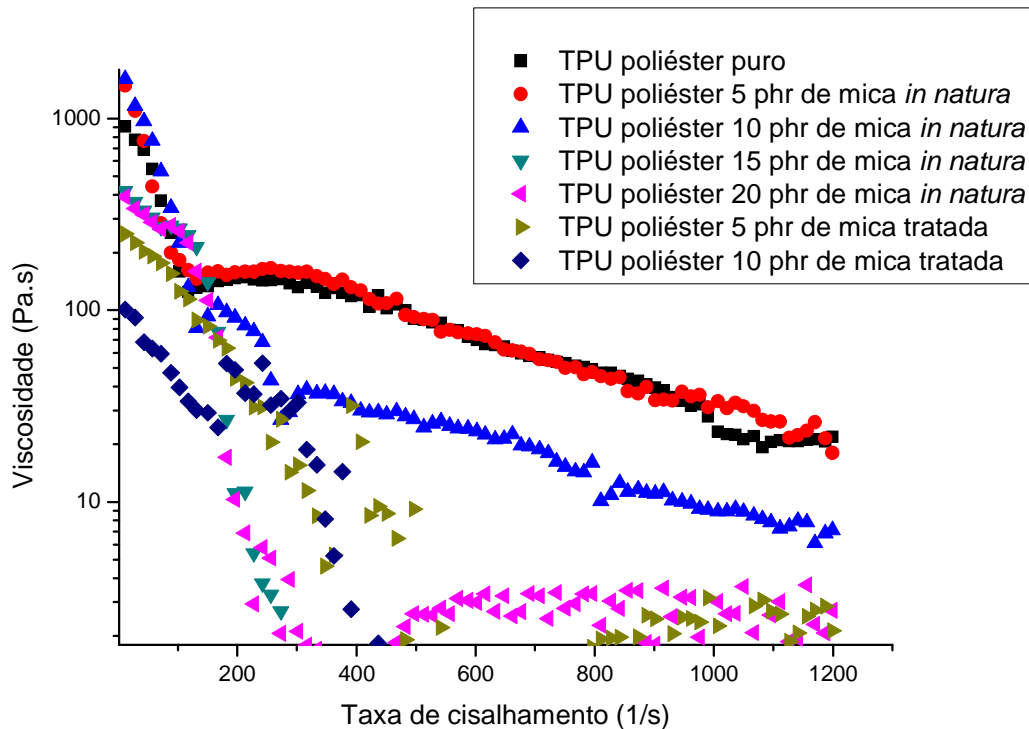


Figura 61: Viscosidade das composições de TPU poliéster com mica *in natura* e tratada em função da taxa de cisalhamento

Como os polímeros fundidos são viscoelásticos (possuem uma resposta composta de uma parte elástica e outra viscosa), primeiramente foi feita a varredura de deformação no regime oscilatório de  $G'$  para se escolher a amplitude correta dentro do regime de viscoelasticidade linear. Nas Figuras 62 e 63 são mostrados o módulo elástico dos diferentes compósitos em função da deformação. Observa-se que o TPU possui uma ampla faixa de viscoelasticidade linear para os diferentes compósitos e TPU independente da sua estrutura. A deformação escolhida foi 5 %.



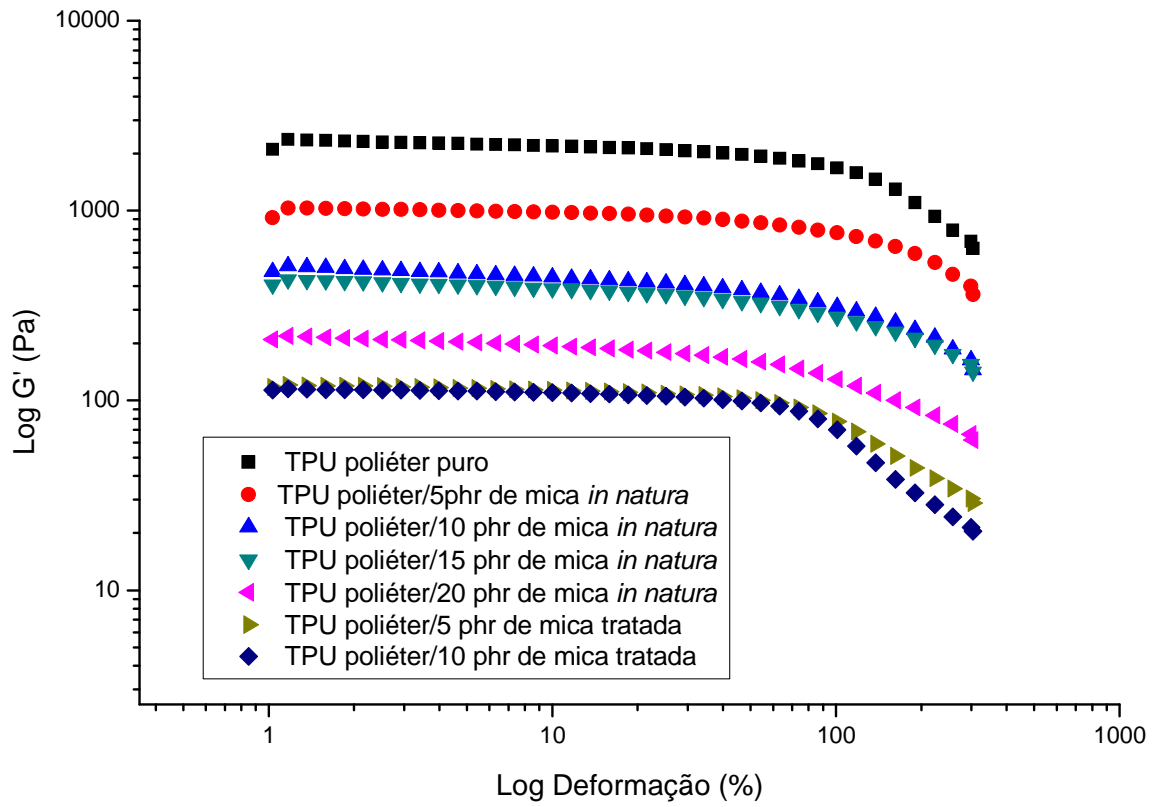


Figura 62: Módulo Elástico das composições de TPU poliéter com mica *in natura* e tratada em função da deformação

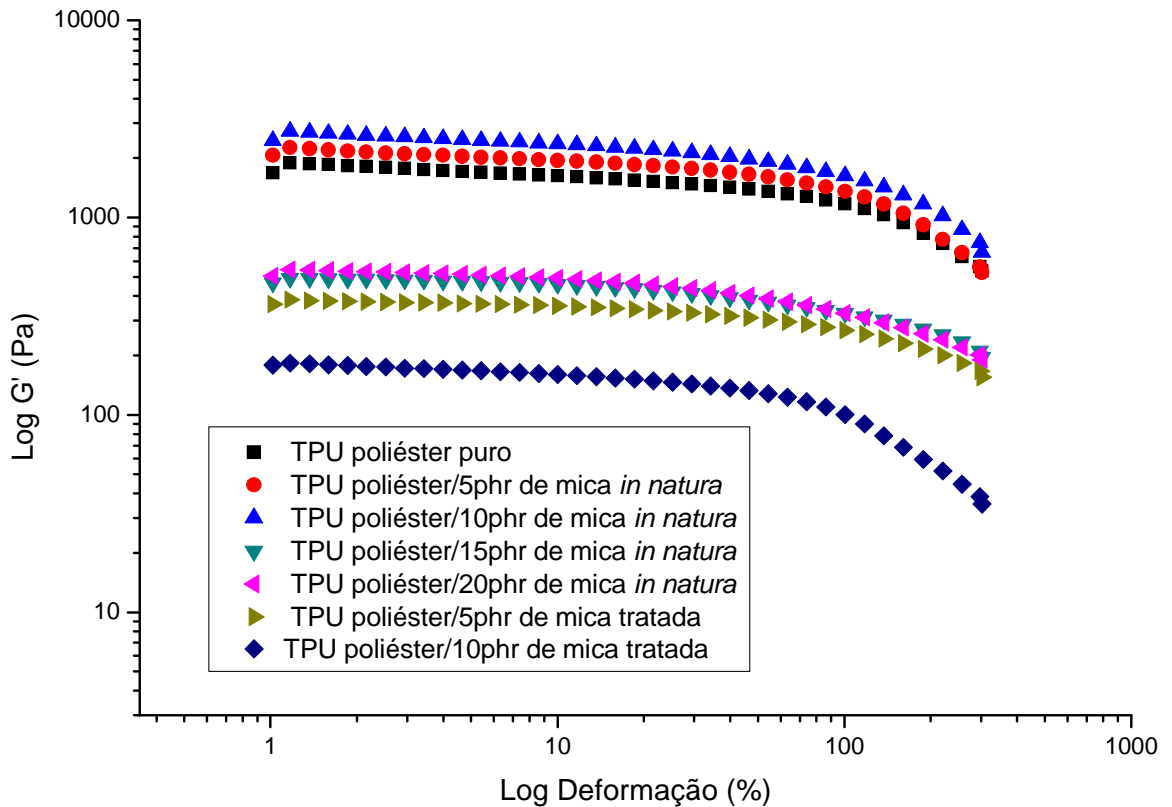


Figura 63: Módulo Elástico das composições de TPU poliéster com mica *in natura* e tratada em função da deformação

Segundo Cassu e Felisberti [92], o efeito da variação da frequência pode ser resumido da seguinte forma: em altas frequências, o polímero comporta-se como um material vítreo e, portanto, rígido pois os segmentos macromoleculares não podem se movimentar e responder tão rapidamente quanto a frequência aplicada nestas condições o módulo é alto. Em baixas frequências, os movimentos internos respondem à tensão aplicada, assim, o módulo é baixo. Este perfil de curvas é mantido com adição de mica *in natura* e tratada. Pelos resultados de módulo elástico com variação da frequência mostrados na Figura 64 é possível observar que a mica funciona como auxiliar de processamento pois o módulo elástico é menor para as composições TPU poliéster com mica *in natura*. Este efeito é mais pronunciado com mica tratada, o que corrobora os resultados de processabilidade. Isto se deve a natureza lamelar da mica que facilita a penetração entre as cadeias do TPU.

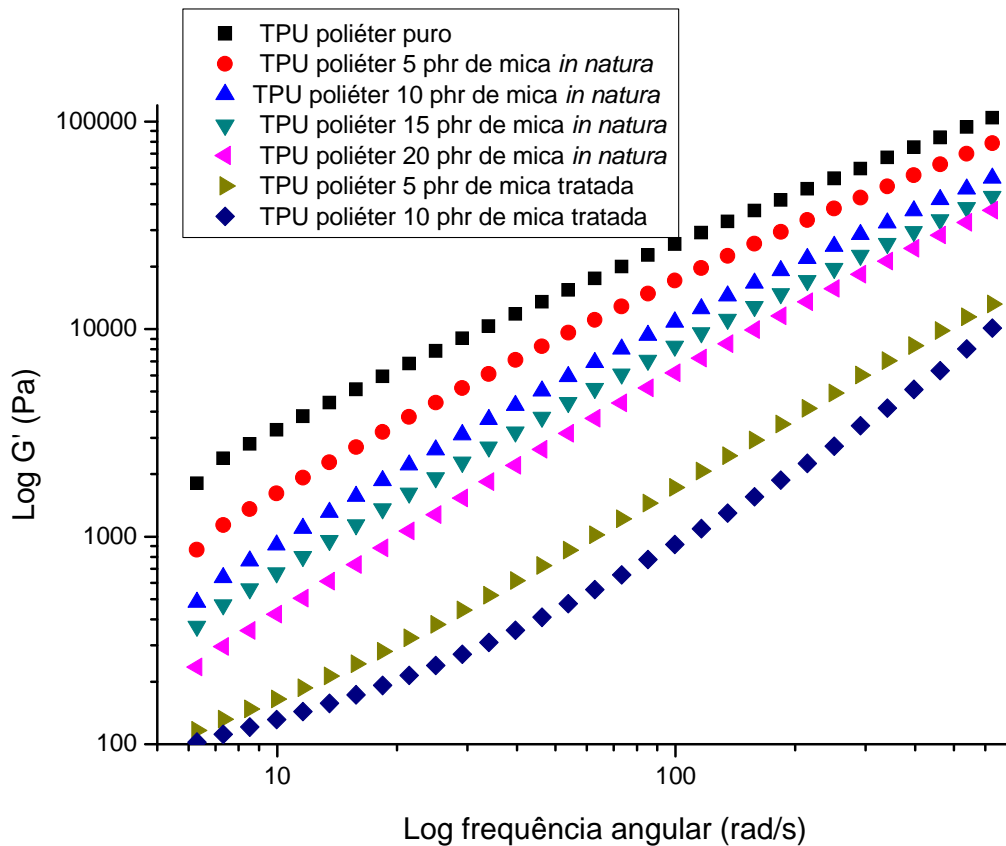


Figura 64: Módulo Elástico com varredura de frequência dos compostos de TPU poliéster com mica *in natura* e tratada.

Os resultados de módulo elástico do TPU poliéster com mica *in natura* e tratada com variação de frequência são mostrados na Figura 65. Observa-se que a adição de mica *in natura* aumenta ligeiramente o módulo elástico até 10 phr comparado ao TPU puro, isto possivelmente se deve a maior polaridade do TPU poliéster comparado ao poliéster favorecendo uma maior interação com a mica. As composições com mica tratada tiveram o mesmo comportamento que as composições com TPU poliéster. O efeito plastificante é mais pronunciado para a mica tratada pois a incorporação do íon alquil amônio na superfície da mica contribui mais efetivamente para o afastamento das cadeias dos TPUs.

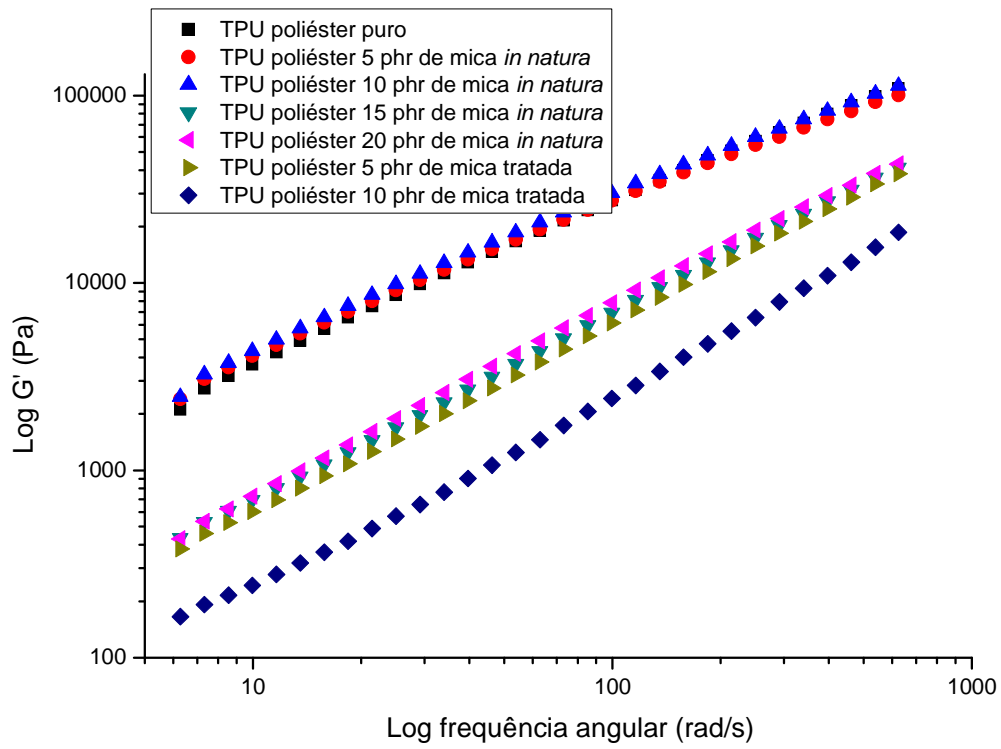


Figura 65: Módulo Elástico com varredura de frequência dos compósitos de TPU poliéster com mica *in natura* e tratada.

## 6 CONCLUSÕES

1. A modificação da mica quando tratada com sal de amônio pôde ser comprovada pelas diferentes caracterizações usadas (caracterização química, análise termogravimétrica, análise elementar e espectroscopia na região do infravermelho) tanto na mica pura quanto após sua incorporação nos diferentes compósitos.
2. A mica se comporta como agente de processamento, restringindo a cristalização sob tensão da cadeia macromolecular do TPU. Este comportamento, com base nos parâmetros de processabilidade e resistência à tração foi potencializado nos compósitos com mica tratada.
3. Foi escolhida com base na literatura, uma câmara de mistura, na obtenção dos diferentes compósitos, para minimizar os efeitos de processamento no estudo das interações polímero-carga e carga-carga. Os resultados de WAXS mostram que neste processamento não houve intercalação e/ou exfoliação das lâminas de mica.
4. A natureza química do poliuretano influenciou na sua interação com a mica. De maneira geral o TPU poliéster apresentou melhor resultado com a mica devido a maior polaridade do segmento flexível, em relação ao TPU poliéter.
5. Os resultados de módulo a baixas e intermediárias deformações puderam sugerir a existência das interações polímero-carga e carga-carga. A formação de aglomerados de carga foram os possíveis responsáveis pela diminuição da tração na ruptura e da cristalização sob tração.
6. As interações do TPU com mica ocorrem principalmente no segmento rígido, sendo sugeridas pelos resultados de propriedades térmicas.
7. Os resultados de reologia comprovaram o comportamento pseudoplástico de todas as composições, e mostraram que devido a maior polaridade do poliéster em relação ao poliéter houve interação até 10 phr de mica *in natura*, e que tanto a mica *in natura* quanto a tratada funcionam como auxiliar de processamento.

## **7 SUGESTÕES**

1. Fazer as misturas dos diferentes TPU<sub>s</sub> com mica in natura e tratada em extrusora.
2. Estudar as propriedades das composições, usando como carga a mica modificada com nitrato de lítio.
3. Estudar as propriedades elétricas das composições.

## REFERÊNCIAS

- 1 ROCHA, E.; LOVISON, V. M. H.; PIEROZAN, N. J. **Tecnologia de transformação dos elastômeros**. 2. ed. São Leopoldo: Centro Tecnológico de Polímeros SENAI, 2003.
- 2 SAUNDERS, J. H.; FRISH, K. C. **Polyurethanes Chemistry and Technology**. New York: John Wiley and Sons, 1978. p. 1-15.
- 3 YAMATOSO, T; Shibayama ; NAMURA, S. Structure and properties of fatigued segmented poly(urethaneurea)s. Quantitative analyses of hydrogen bond. **Polymer**, [S.I.], v. 21, n. 11, p. 825-903, 1989.
- 4 SILVA, M.T.M.B. **Misturas físicas de poliuretano elastomérico com resinas ABS**. 1992. Dissertação (Mestrado em ciência e tecnologia de polímeros), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1992.
- 5 CARVALHO, S. M. **Avaliação de propriedades e miscibilidade em misturas de poliuretanos com poli(metacrilato de metila)**. 1998. Dissertação (Mestrado em ciência e tecnologia de polímeros), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1998.
- 6 ESCÓCIO, V.A. **Nanocompósitos Poliméricos com Mica**. 2005. Seminário (Mestrado em ciência e tecnologia de polímeros), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- 7 FURTADO, C. R. G. **Substituição parcial de negro de fumo e sílica por mica em composições elastoméricas de SBR**. 1996. Tese (Doutorado em ciência e tecnologia de polímeros), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1996.
- 8 ENCICLOPÉDIA MIRADOR INTERNACIONAL. São Paulo: Enciclopédia Britânica do Brasil Publicações, 1995, v. 14, p. 7588-7589.
- 9 ESCÓCIO, V. A. **Híbridos de borracha natural com mica**. 2006. Dissertação (Mestrado em ciência e tecnologia de polímeros), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- 10 MAQUEDA, L. A. P.; BLANES, J. M.; PASCUAL, J.; RODRÍGUEZ, J. L. P. The influence of sonication on the thermal behavior of muscovite and biotite. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 2793-2801, 2004.
- 11 RODRÍGUEZ, J. L. P.; WIEWIÓRA, A.; DRAPALA, J. MAQUEDA, L. A. P. The effect of sonication on dioctahedral and trioctahedral micas. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 13, p.61-67, 2006.
- 12 OERTEL, G. **Polyurethane handbook: Chemistry – Raw Materials – Processing – Application – Properties**. Munich: Carl Hanser, 1985.

- 13 POLIURETANO. Disponível em: <<http://www.silaex.com.br/pu.htm>>. Acesso em: 1 fev. 2008.
- 14 VILAR, W. D. **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**. publicado por Vilar Consultoria Técnica LTDA., 1999.
- 15 WANG, Z.; SHI, L.; ZHANG, Z. Morphological structure and mechanical properties of polyurethane modified with methyl methacrylate. **Journal of Applied Polymer Science** v. 68, p. 1363-1369, 1998.
- 16 NING, L.; NING, W. D.; KANG, Y. S. Hydrogen bonding between urethane and urea: band assignment for the carbonyl region of F.T.I.R. spectrum. **Polymer** v. 37, n. 14, p. 3045-3047, 1996.
- 17 NING, L.; NING, W. D.; KANG, Y. S. Crystallinity and hydrogen bonding of segmented poly(urethane urea) copolymers. **Polymer**, v. 37, n. 16, p. 3577-3583, 1996.
- 18 MARTIN, D. J.; MEIJIS, G. F.; RENWICK, G. M.; McCARTHY, S. J.; GUNATILLAKE, P. A. The effect of average soft segment length on morphology and properties of a series of polyurethane elastomers. I. Characterization of the series. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 62, n. 9, p. 1377-1386, 1996.
- 19 ADSUAR, M.S.S.; MARTÍNEZ, J.M.M.; PAPON, E.; VILLENAVE, J.J. Analyse mécanique dynamique d'élastomères thermoplastiques Polyuréthane. **European Polymer Journal**, v. 34, n. 11, p. 1599-1609, 1998.
- 20 ADSUAR, M.S.S.; BLAS, M.M.P.; MACIÁ, R.T.; MARTÍNEZ, J.M.M. Relevance of polyurethane configuration on adhesion properties. **International Journal Adhesion and Adhesives**, v. 14, p. 193-200, 1994.
- 21 BARREIRO, M.F.; DIAS, R.C.S.; COSTA, M.R.N. Experimental determination of sequence length distribution of hard segments in polyester-urethanes. **Macromolecules**, v. 27, n. 26, p.7650-7653, 1994.
- 22 NAKAMAE, K.; NISHINO, T.; ASAOKA, S.; SUDARYANTO Microphase separation and surface properties of segmented polyurethane – Effect of hard segment content. **International Journal Adhesion and Adhesives**, v. 16, n. 4, p. 233-239, 1996.
- 23 BAKIROVA, I.N.; ZENITOVA, L.A.; MARKINA, S.M.; VASIN, V.P. Use of polyurethanes for the protection of fuel tanks from the effect of high-speed impact loads. **International Polymer Science and Technology** v. 24, n. 5, p. T/27-T/30, 1997.
- 24 SINO, M. A. Espumas de poliuretano se expandem pelo mundo. **Plástico Moderno**, [S.l.], ano 25, v. 258, p.10-18, 1995.



- 25 BASF S.A. Informações Técnicas. **Elastollan: propriedades**. Disponível em: <<http://www.basf.com.br/default.asp?id=3050>>. Acesso em: 10 jul. 2010.
- 26 TPU: mercado calçadista. Disponível em: <<http://www.tecnologiademateriais.com.br/consultas/tm/PDF/pu40/38-39.pdf>>. Acesso em: 16 jul. 2010.
- 27 HANCOCK, M.; ROTHON, R.N. Principal types of particulate fillers. In: ROTHON, R.N. (ed.). **Particulate-filled polymer composites**. Manchester: Westean Europe, 1995. Cap. 2, p. 47-87.
- 28 WYPYCH, G. Sources of fillers, their chemical composition, properties and morphology. In: Handbook of Fillers. 2 ed. New York: Chem Tec Publishig, 1999. Cap. 2, p. 112-115.
- 29 KODAMA, M.; YAMASHITA, J.; SONEDA, Y.; HATORI, H.; NISHIMURA, S.; KAMEGAWA, K. Structural characterization and electric double layer capacitance of template carbons. **Materials Science & Engineering B**, v. 108, p. 156-161, 2004.
- 30 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.
- 31 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.
- 32 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.
- 33 SENA, S. **Mica e o Agalmatolito**. Pesquisa Mineral – Lamil Lage Minérios Ltda., Junho 2007. Disponível em: <[http://www.paintshow.com.br/app/webroot/artigos/art\\_tec\\_mica.pdf](http://www.paintshow.com.br/app/webroot/artigos/art_tec_mica.pdf)>. Acesso em: 10 jul. 2010
- 34 CACOUTIS, S.; WOODHAMS, R.T.; VAN, P.G.K.P. High intensity compounding of mica-filled thermoplastic. *Polymer Composites*, v. 9, n. 1, p. 51-59, 1988. In: JORGE, R.M. **Mica em composições de borracha natural**. 2000. Dissertação (Mestrado em ciência e tecnologia de polímeros), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.

- 35 PINTO, U.A. **Retardância à chama em elastômero termoplástico de poliuretano**. 2000. Dissertação (Mestrado em ciência e tecnologia de polímeros), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.
- 36 BARAL, D.; DE, P.P., NANDO, G.B. Thermal characterization of mica-filled thermoplastic polyurethane composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 65, p. 47-51, 1999.
- 37 NUGAY, N.; KUSEFOGLU, S.; ERMAN, B. Swelling and static-dynamic mechanical behavior of mica-reinforced linear and star-branched polybutadiene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 66, p. 1943-1952, 1997.
- 38 FURTADO, C.R.G.; LEBLANC, J.L.; NUNES, R.C.R. Fatigue resistance of mica-carbon black-styrene butadiene rubber (SBR) compounds. **European Polymer Journal**, v. 35, p. 1320-1325, 1999.
- 39 WADDELL, W.H. Use of nonblack fillers in tire compounds. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 69, n. 3, p. 377-423, 1996.
- 40 OSMAR, M.A.; ATALLAH, A.; MULLER, M.; SUTER, U.W. Reinforcement of poly(dimethylsiloxane) networks by mica flakes. **Polymer**, v. 42, p. 6545-6556, 2001.
- 41 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.
- 42 DEBNATH, S.; DE, S.K.; KHASTGIR, D. Effects of silane coupling agents on mica-filled styrene-butadiene rubber; *Journal of Applied Polymer Science*, v. 37, p. 1449-1464, 1989. In: JORGE, R.M. **Mica em composições de borracha natural**. 2000. Dissertação (Mestrado em ciência e tecnologia de polímeros), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.
- 43 GENT, A.N.; HAMED, G.R. Adhesion and Bonding. In: **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, editado por MARK, H.; BIKALES, N.M.; OVERBERG, C.G.; MENGES, G. New York: John Wiley & Sons, 1985, vol. 1, p. 478-500.
- 44 WINGFIELD, J.R.J. Treatment of composite surfaces for adhesive bonding. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 13, p. 151-155, 1993.

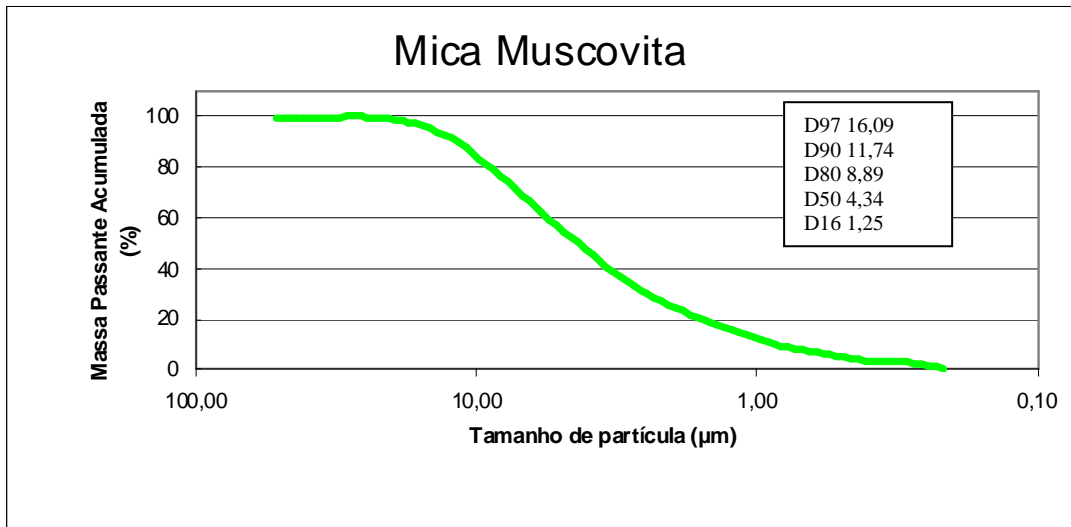
- 45 DONNET, J.B.; PARK, S.J.; BRENDLÉ, M. The effect of microwave plasma treatment on the surface energy of graphite as measured by inverse gas chromatography. **Carbon**, v. 20, p. 263-268, 1992.
- 46 FRYSZ, C.A.; CHUNG, D.D.L. Improving the electrochemical behavior of carbon black and carbon filaments by oxidation. **Carbon**, v. 35, p. 1111-1127, 1997.
- 47 PARK, S.J.; CHO, K.S.; RYU, S.K. Filler-elastomer: influence of oxygen plasma treatment on surface and mechanical properties of carbon black/rubber composites. **Carbon**, v. 41, p. 1437-1442, 2003.
- 48 PARK, S.J.; KIM, J.S. Influence of plasma treatment on microstructures and acid-base surface energetics of nanostructured carbon black: N<sub>2</sub> plasma environment. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 244, p. 336-341, 2001.
- 49 TRINCÁS, N.; BORRÓS, S.; SCHUSTER, R.H. **Carbon black modification by atmospheric pressure plasma**. In: DEUTSCHES INSTITUT FÜR KAUSCHUKTECHNOLOGIE, 2004, Hannover, Germany. **Annals...** Germany, 2004, p. 309-316.
- 50 TRINCÁS, N.; BORRÓS, S.; SCHUSTER, R.H. Carbon black surface chemical modification by atmospheric plasma. **Kautschuk Gummi Kunststoffe**, v. 58, p. 511-517, 2005.
- 51 BERGER, S.E.; PETTY, H.E. Coupling Agents. In: **Handbook of fillers for plastics**, editado por KATZ, H.S.; MILEWSKI, J.V. New York: Van Nostrand Reinhold, 1987, cap 3, p. 63-115.
- 52 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. 1637-1642, 1994.
- 53 DUCKER, W.A.; WANLESS, E.J. Adsorption of hexadecyltrimethylammonium bromide to mica: nanometer-scale study of binding-site competition effects. **Langmuir**, v. 15, n. 1, p. 160-168, 1999.
- 54 YAO, H.; MORITA, Y.; KIMURA, K. Effect of organic solvents on J aggregation of pseudoisocyanine dye at mica/water interfaces: morphological transition from three-dimension to two-dimension. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 318, p. 116-123, 2008.
- 55 SIRELLI, L. **Compósitos de poli(tereftalato de etileno) e mica muscovita: preparação, caracterização e propriedades**. 2008. Tese (Doutorado em ciência e tecnologia de polímeros), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

- 56 ALEXANDER, L. E. **X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science**. New York: Robert e Krieger Publishing Company Huntington, 1979.
- 57 BOUCHER, F. D.; ALVES, G. E. Mecânica dos fluidos e das partículas. In: **Manual de engenharia química**. Tradução de: MACEDO, H.; BARBOSA, L. M.; BARBOSA, P. E. F. Rio de Janeiro: Guanabara Dois S.A., 1980, seção 5, p. 1-61.
- 58 MAREL, H. W.; BEUTELSPACHER, H. **Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures**, Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1976.
- 59 SILVA, F.A.N.G. **Estudos de caracterização tecnológica e beneficiamento do caulim da região borborema-seridó (RN)**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Escola Politécnica, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
- 60 PRETSCH, E.; CLERC, T.; SEIBL, J.; SIMON, W. **Tablas para la Elucidacion Estructural de Compuestos Organicos por Metodos Espectroscópicos**. Madri: Alhambra Longman S.A., 1993.
- 61 SILVERSTEIN, R. M.; BAULER, G.C.; MORRIL, T. C. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 5 ed. New York: John Wiley & Sons, 1991.
- 62 LEITE, I.F.; RAPOSO, C.M.O.; CARVALHO, L.H.; SILVA, S.M.L. Efeitos de Diferentes Argilas Organofílicas nas Propriedades de Compósitos PET/Bentonita. **Revista Matéria**, v. 11, n. 2, p. 260-266, 2006.
- 63 MONTEIRO, E. E. C.; FONSECA, J. L. C. Phase Segregation and Viscoelastic Behavior of Poly(ether urethane urea)s. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 65, p. 227-2236, 1997.
- 64 MOON, S.-Y.; KIM, J.-K.; NAH, C.; LEE, Y.-S. Polyurethane/montmorillonite nanocomposites prepared from crystalline polyols, using 1,4-butanediol and organoclay hybrid as chain extenders. **European Polymer Journal**, v. 40, p. 1615-1621, 2004.
- 65 PATTANAYAK, A.; JANA, S. C. Thermoplastic polyurethane nanocomposites of reactive silicate clays: effects of soft segments on properties. **Polymer**, v. 46, p. 5183-5193, 2005.
- 66 AYRES, E.; ORÉFICE, R. L. Nanocompósitos Derivados de Dispersões Aquosas de Poliuretano e Argila: Influência da Argila na Morfologia e Propriedades Mecânicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, p. 339-345, 2007.
- 67 KUAN, H. -C.; CHUANG, W. -P.; MA, C.-C. M.; CHIANG, C.-L.; WU, H.-L. Synthesis and Characterization of a Clay/Waterborne Polyurethane Nanocomposite. **Journal of Materials Science**, v. 40, p. 179-185, 2005.

- 68 MANRICH, S. **Processamento de Termoplásticos**. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2005.
- 69 BERLIN, A.A.; VOLFSO, S.A.; ENIKOLOPIAN, N.S.; NEGMATOV, S.S. **Principles of Polymer Composites**. Berlin: Springer, 1986.
- 70 GAN, D.; LU, S.; SONG, C.; WANG, Z. Mechanical Properties and Frictional Behavior of a Mica-Filled poly(aryl ether ketone) Composite. **European Polymer Journal**, v. 37, p. 1359-1365, 2001.
- 71 ZENG, Q.; YU, A.; LU, G. M. Interfacial Interactions and Structure of Polyurethane Intercalated Nanocomposite. **Nanotechnology**, v. 16, p. 2757- 2763, 2005.
- 72 PINTO U. A.; VISCONTE, L.L.Y.; NUNES, R.C.R. Mechanical Properties of Thermoplastic Polyurethane Elastomers with Mica and Aluminum Trihydrate. **European Polymer Journal**, v. 37, p. 1935-1937, 2001.
- 73 NIELSEN, L.E. **Mechanical Properties of Polymers and Composites**. New York: Marcel Dekker, 1974.
- 74 NUNES, R.C.R.; FONSECA, J.L.C.; PEREIRA, M.R. Polymer-filler in interactions and mechanical properties of a polyurethane elastomer. **Polymer Testing**, v. 19, n. 11, p. 93-103, 2000.
- 75 NGUYEN, D.A.; LEE, Y.R.; RAGHU, A.V.; JEONG, H.M.; SHIN, C.M.; KIM, B.K. Morphological and Physical Properties of a Thermoplastic Polyurethane Reinforced with Functionalized Graphene Sheet. **Polymer International**, v. 58, p. 412-417, 2009.
- 76 TIEN, Y. I.; WEI, K.H. Hydrogen Bonding and Mechanical Properties in Segmented Montmorillonite/Polyurethane Nanocomposites of Different Hard segment ratios. **Polymer**, v. 42, p. 3213-3221, 2001.
- 77 CHATTOPADHYAY, D. K.; WEBSTER, D. C. Thermal Stability and Flame Retardancy. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 1-143, 2009.
- 78 BERTA, M.; LINDSAY, C.; PANS, G.; CAMINO, G. Effect of chemical structure on combustion and thermal behaviour of polyurethane elastomer layered silicate nanocompósitos. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 1179-1191, 2006.
- 79 YUBO, Z.; XIAOBIN, H.; YAMEN, H.; XIAOZHEN, T. Synthesis and Characterization of Novel Polyurethane Crosslinked by Linear Oligo[bis-(phenoxy)<sub>1.8</sub> (4-hydroxybutaneoxy)<sub>0.2</sub> Phosphazene]. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, p. 473-478, 2009.
- 80 BARICK, A. K.; TRIPATHY, D. K. Effect of Organoclay on the Morphology, Mechanical, Thermal, and Rheological Properties of Organophilic Montmorillonite Nanoclay Based Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites Prepared by Melt Blending. **Polymer Engineering Science**, v. 50, p. 484-498, 2010.

- 81 LEYCHIK, S. V.; WELL, E. D. Thermal Decomposition, Combustion and Fire-Retardancy of Polyurethanes: a review of the recent literature. **Polymer International**, v. 53, p. 1585-1610, 2004.
- 82 BARICK, A. K.; TRIPATHY, D. K. Thermal and Dynamic Mechanical Characterization of Thermoplastic Polyurethane/Organoclay Nanocomposites Prepared By Melt Compounding. **Materials Science Engineering A**, v. 527, p. 812- 823, 2010.
- 83 HERRERA, M.; MATUSCHEK, G.; KETTRUP, A. Main products and kinetics of the thermal degradation of polyamides. **Chemosphere**, v. 42, p. 601-607, 2001.
- 84 SEO, W. J.; SUNG, Y. T.; HAN, S. J.; KIM, Y. H.; RYU, O. H.; LEE, H. S.; KIM, W. N. Synthesis and properties of Polyurethane/clay nanocomposite by clay modified with polymeric methane diisocyanate. **Journal of Applied Polymer Science**, v.101, p. 2879, 2006.
- 85 KRAMER, O.; HVIDT, S.; FERRY, J.D. Dynamic Mechanical Properties. In: **Science and Technology of Rubber**. New York: Academic Press, 1994, p. 211-316.
- 86 WUNDERLICH, B. Thermomechanical Analysis and Dilatometry. In: **Thermal Analysis**. San Diego: Academic Press. Inc., 1990, p. 351-365.
- 87 AKLONIS, J.J.; MACKNIGHT, W.J. **Introduction to polymer viscoelasticity**. New York: John Wiley & Sons, 1983, p.7-77.
- 88 TURNER, S. Failure of Plastics; **Rapra Review Reports**, v. 4, n. 5, p.3-18, 1991.
- 89 BROSTOW, W.; FLEISSNER, M.; MÜLLER, W.F. Slow crack propagation in polyethylene determination and prediction. **Polymer**, v. 32, n. 3, p. 419-425, 1991.
- 90 PLUMMER, C. J.G.; RODLERT, M.; BUCAILLE, J.L.; GRÜNBAUER, H.J.M.; MANSON, J.A.E. Correlating the rheological and mechanical response of polyurethane nanocomposites containing hyperbranched polymers. **Polymer**, v. 46, p. 6543-6553, 2005.
- 91 BRETAS, R.E.S.; D'ÁVILA, M.A. **Reologia de polímeros fundidos**. 2. ed. São Carlos: Edfscar, 2005.
- 92 CASSU, S.N.; FELISBERTI, M.L. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 255-263.

## ANEXO A



Distribuição de tamanho de partícula da Amostra Mica Muscovita.

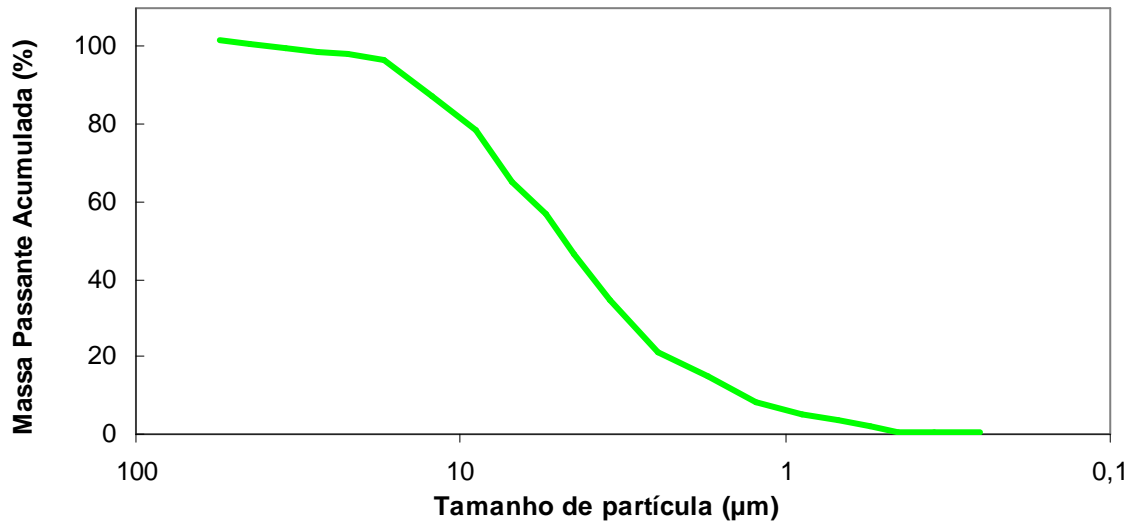
## ANEXO B

Tabela da distribuição de tamanhos de partícula da Amostra Mica Muscovita

Tamanho de partícula ( $\mu\text{m}$ )	Mica Muscovita
50,00	99,7
40,00	99,7
30,00	99,8
25,00	99,8
20,00	99,0
15,00	95,9
10,00	84,5
8,000	75,7
6,000	63,3
5,000	55,7
4,000	46,6
3,000	35,9
2,000	25,2
1,500	19,3
1,000	12,3
0,800	9,2
0,600	6,7
0,500	5,0
0,400	3,6
0,300	3,1
0,200	-0,7



## ANEXO C



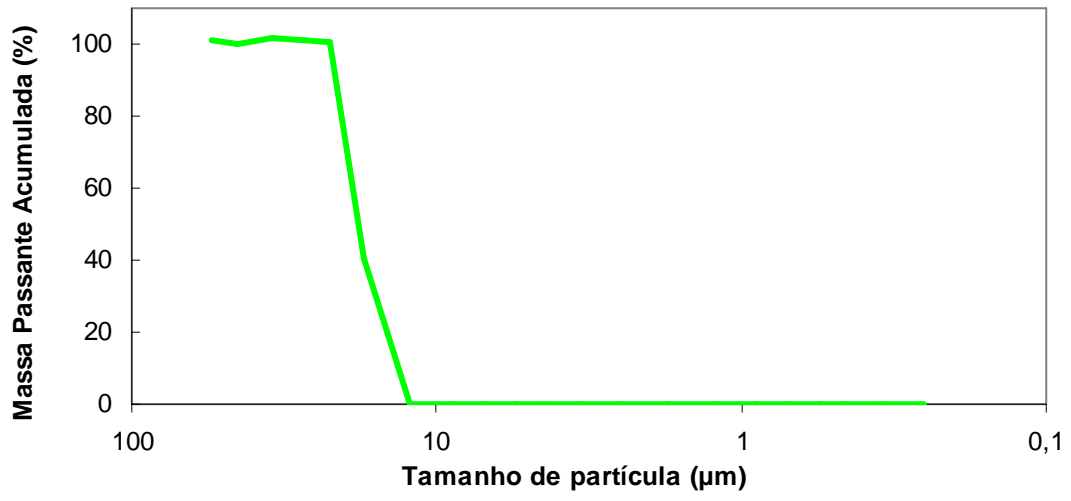
Distribuição de tamanho de partícula da Amostra Mica + LiNO<sub>3</sub>

## ANEXO D

Distribuição de tamanho de partícula da Amostra Mica + LiNO<sub>3</sub>

Tamanho de partícula (µm)	Mica +LiNO <sub>3</sub> (%)
54,77	101,6
44,72	100,9
34,64	99,5
27,39	98,6
22,36	98
17,32	96,6
12,25	87,1
8,94	78,3
6,93	64,9
5,48	56,6
4,47	46,6
3,46	34,8
2,45	21
1,73	15,2
1,23	8,1
0,89	5,4
0,69	3,4
0,55	2,1
0,45	0,6
0,35	0,4
0,25	0,6

## ANEXO E



Distribuição de tamanho de partícula da Amostra Mica tratada  $\text{LiNO}_3$  + brometo

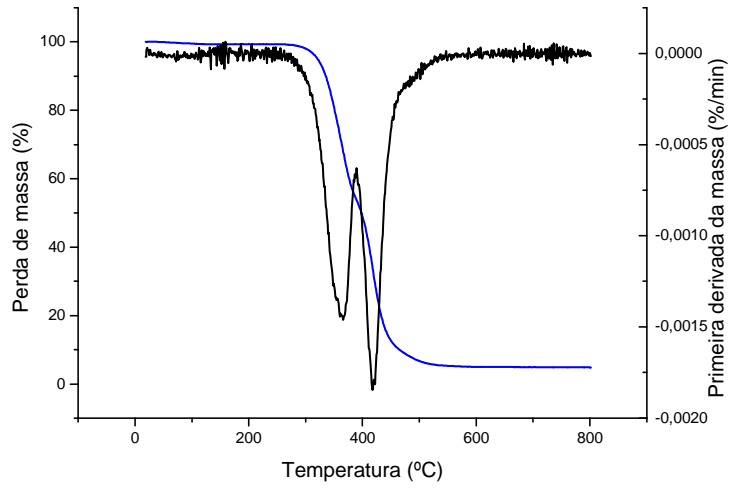
## ANEXO F

Distribuição de tamanho de partícula da Amostra Mica tratada  $\text{LiNO}_3$  + brometo

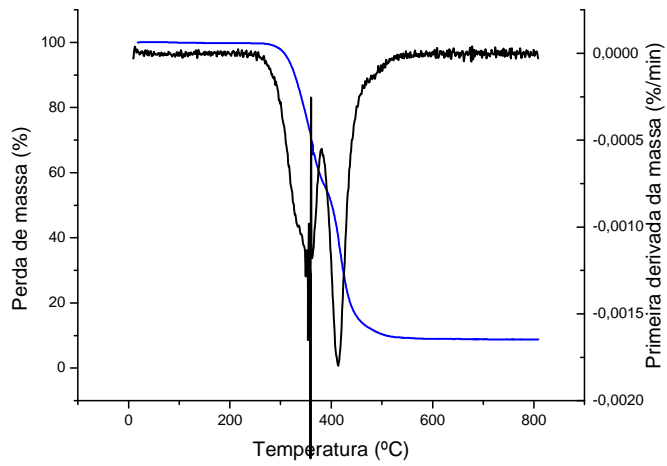
<b>Tamanho de partícula (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Mica tratada <math>\text{LiNO}_3</math> + brometo (%)</b>
54,77	101,2
44,72	100
34,64	101,8
27,39	101,1
22,36	100,6
17,32	40,3
12,25	0
8,94	0
6,93	0
5,48	0
4,47	0
3,46	0
2,45	0
1,73	0
1,23	0
0,89	0
0,69	0
0,55	0
0,45	0
0,35	0
0,25	0

# ANEXO G

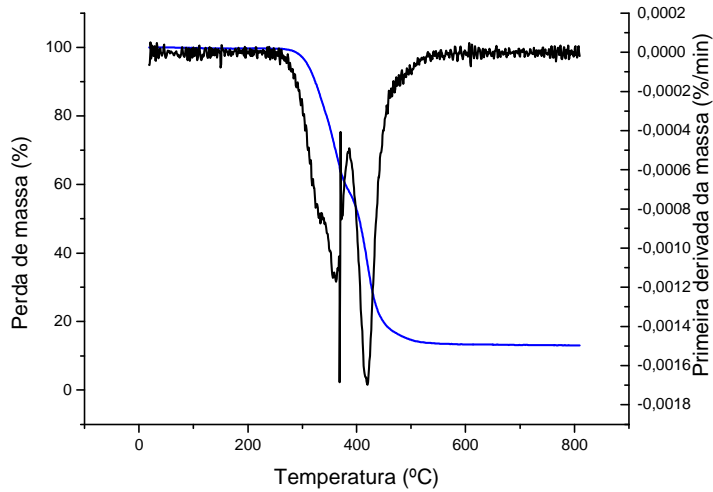
TPU poliéter puro em N<sub>2</sub>



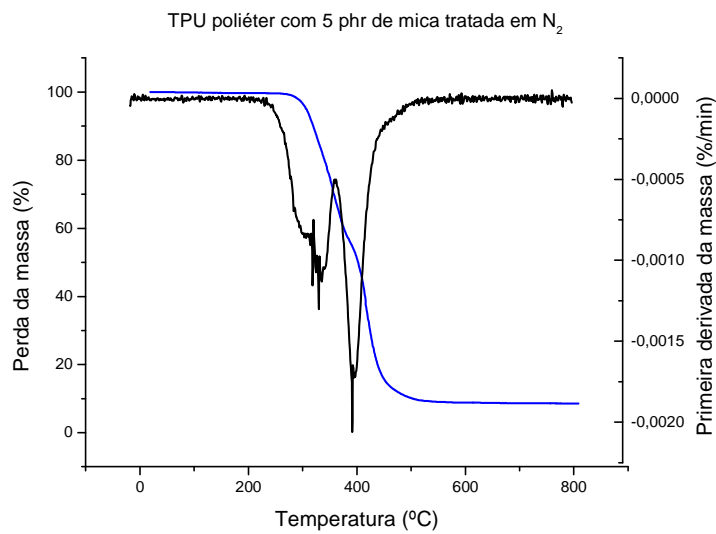
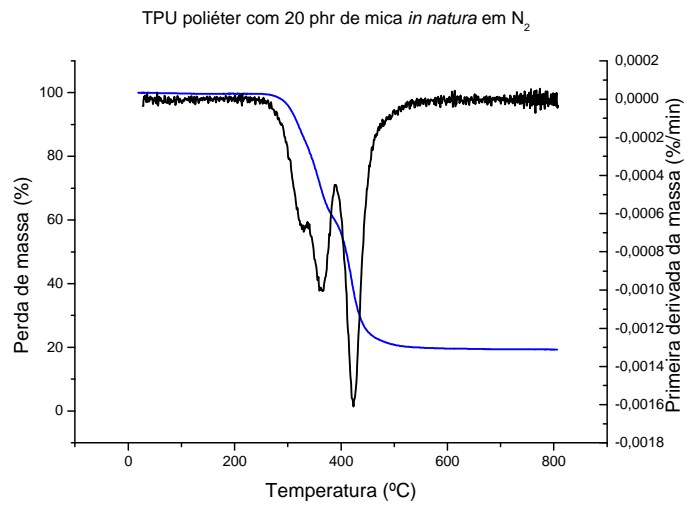
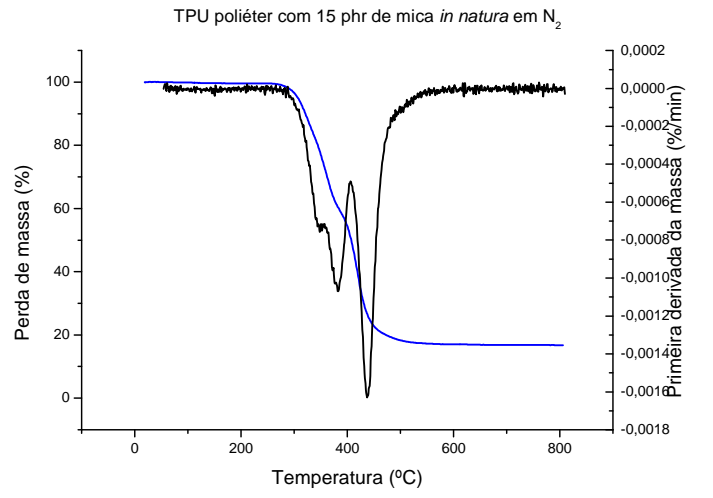
TPU poliéter com 5 phr de mica *in natura* em N<sub>2</sub>



TPU poliéter com 10 phr de mica *in natura* em N<sub>2</sub>

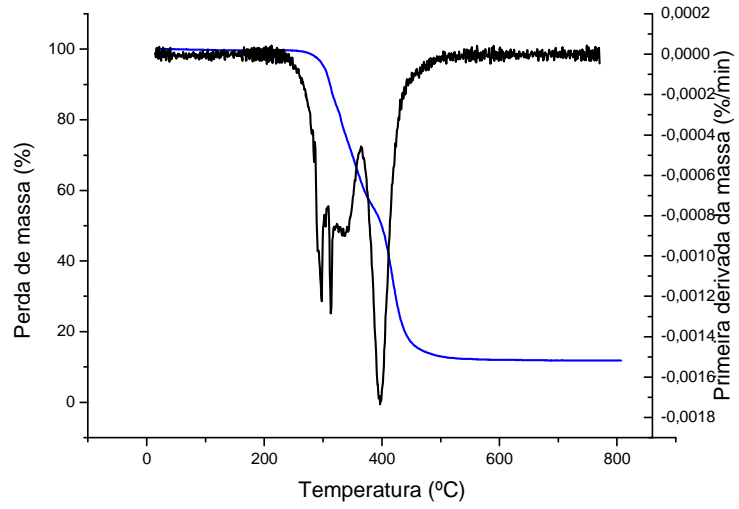


## ANEXO H

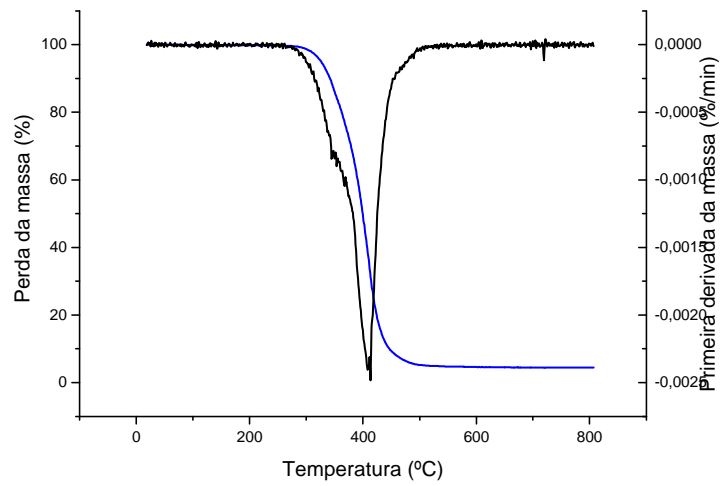


# ANEXO I

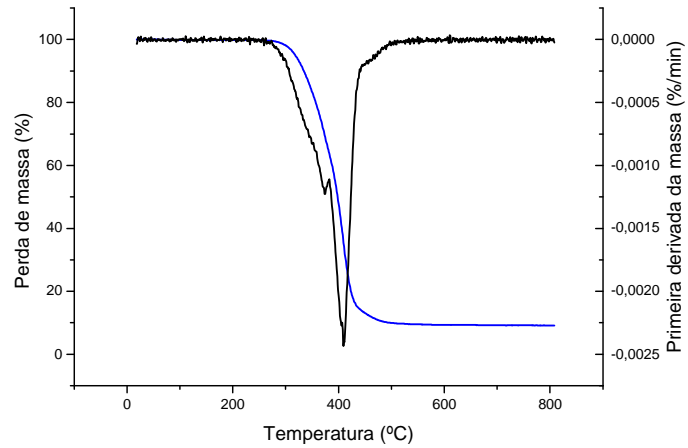
TPU poliéster com 10 phr de mica tratada em N<sub>2</sub>



TPU poliéster puro em N<sub>2</sub>

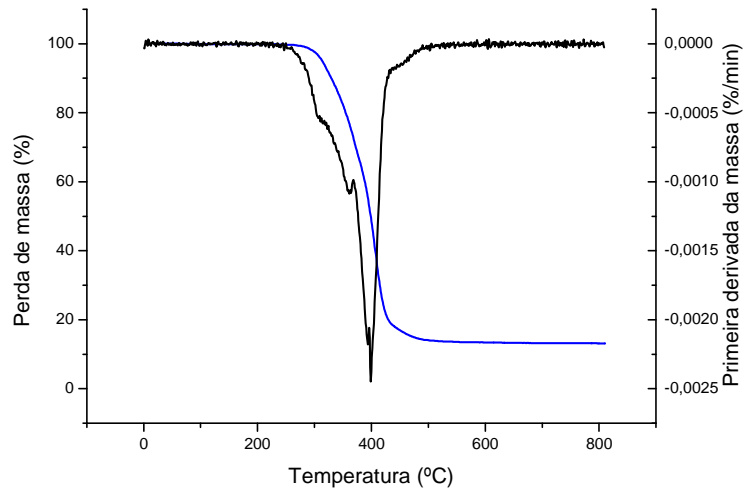


TPU poliéster com 5 phr de mica *in natura* em N<sub>2</sub>

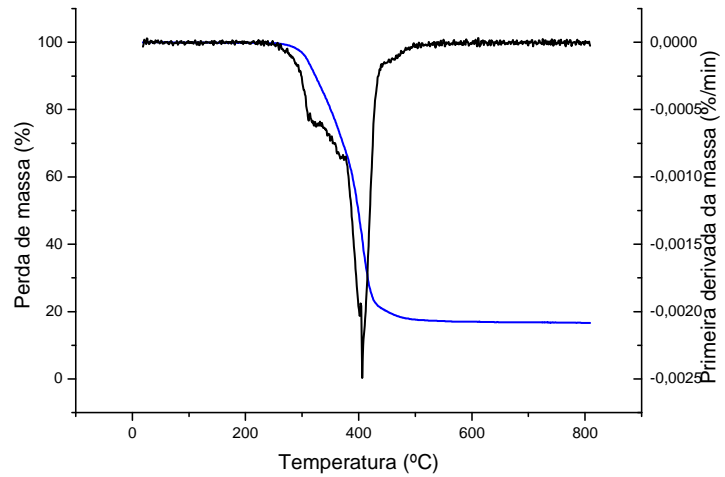


## ANEXO J

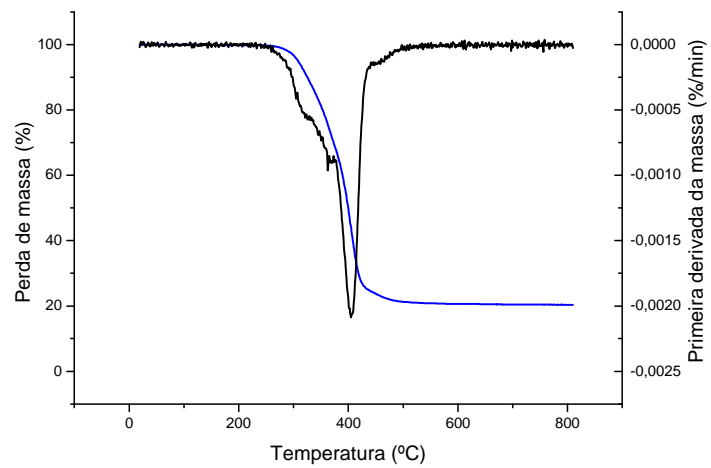
TPU poliéster com 10 phr de mica *in natura* em N<sub>2</sub>



TPU poliéster com 15 phr de mica *in natura* em N<sub>2</sub>



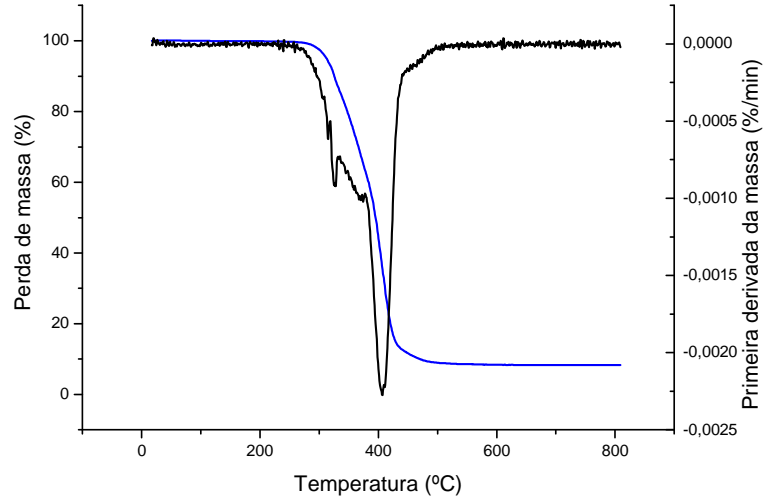
TPU poliéster com 20 phr de mica *in natura* em N<sub>2</sub>



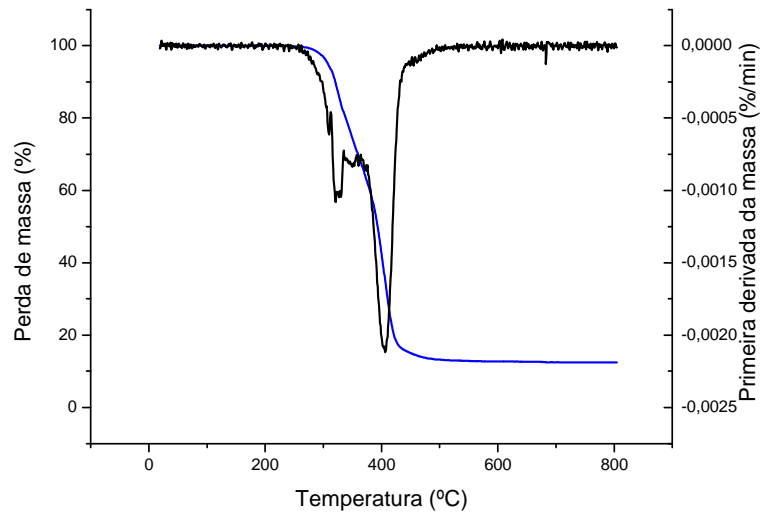


## ANEXO L

TPU poliéster com 5 phr de mica tratada em N<sub>2</sub>

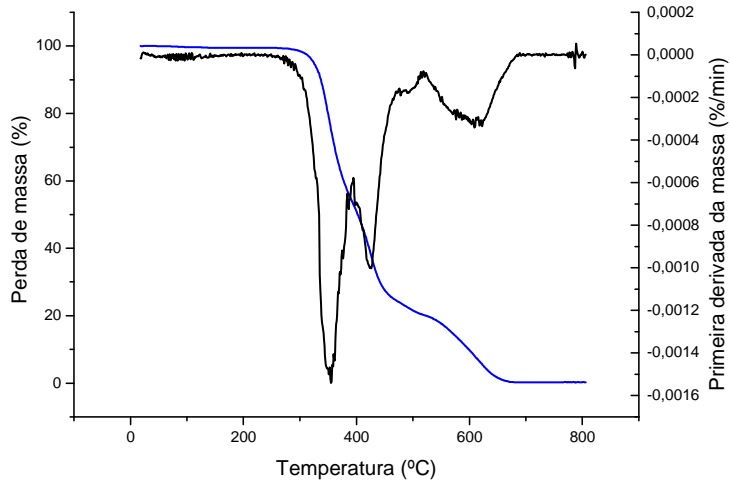


TPU poliéster com 10 phr de mica tratada em N<sub>2</sub>

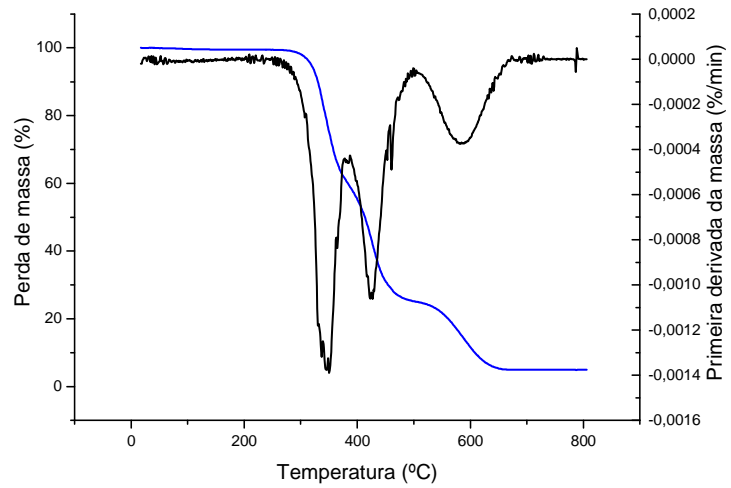


# ANEXO M

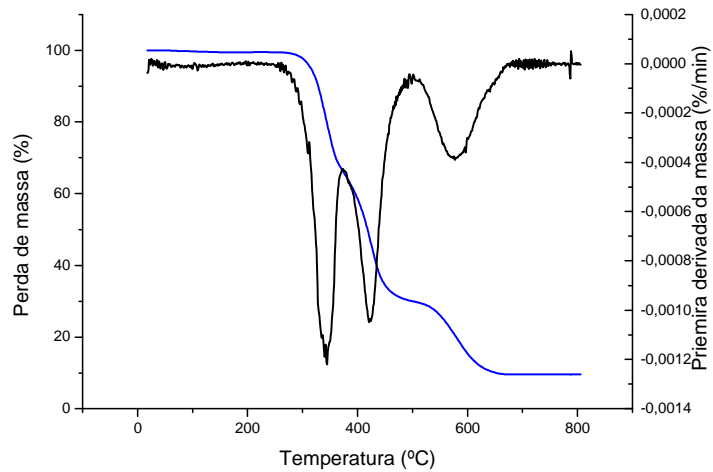
TPU poliéter puro em ar



TPU poliéter com 5 phr de mica *in natura* em ar

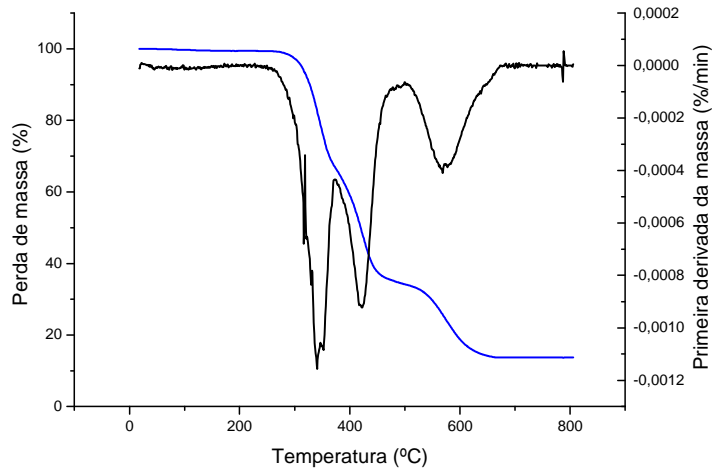


TPU poliéter com 10 phr de mica *in natura* em ar

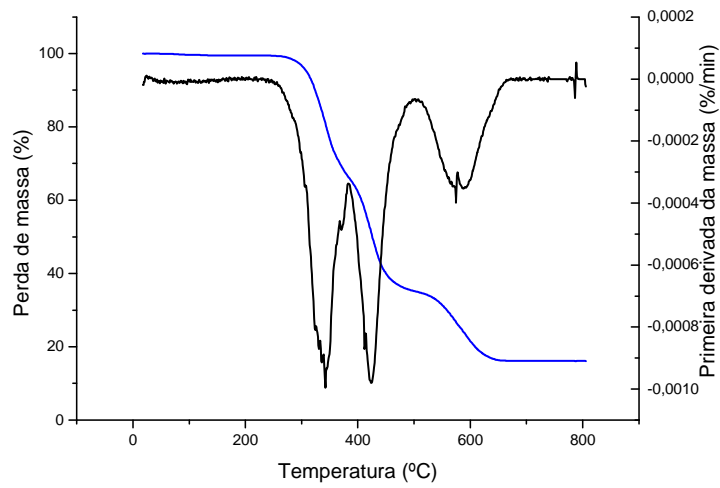


## ANEXO N

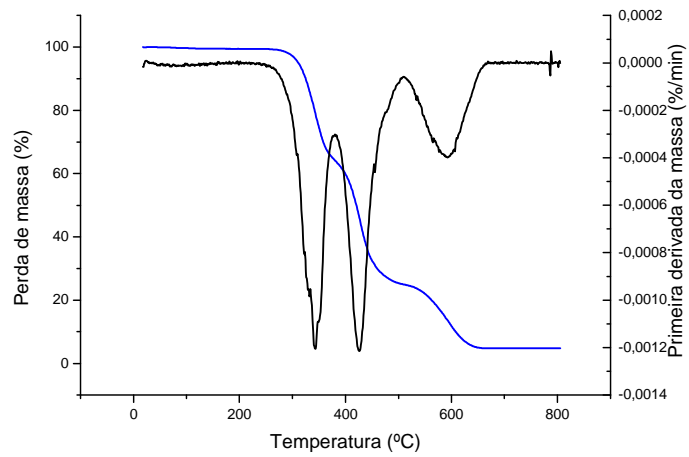
TPU poliéter com 15 phr de mica *in natura* em ar



TPU poliéter com 20 phr de mica *in natura* em ar

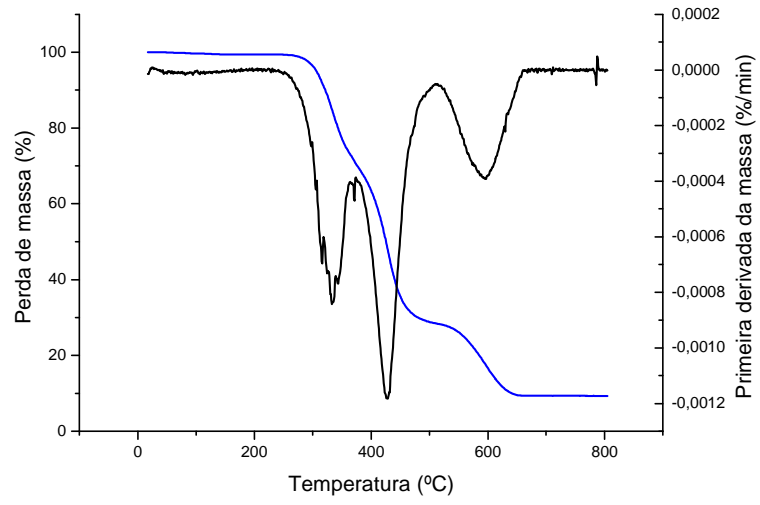


TPU poliéter com 5 phr de mica tratada em ar

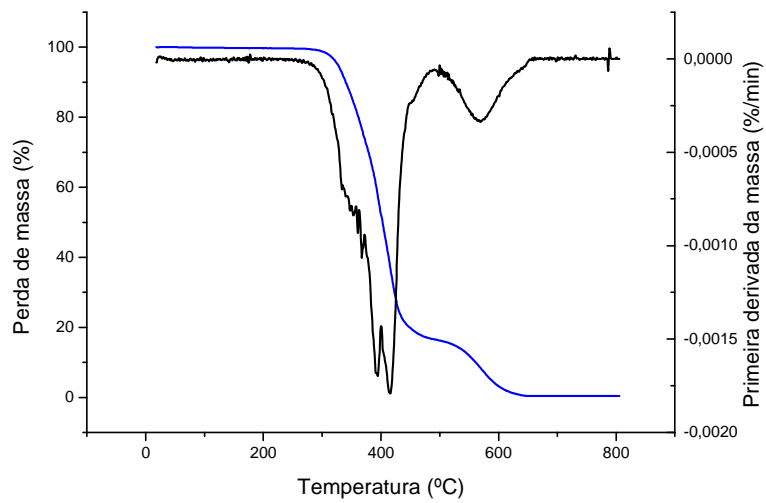


## ANEXO O

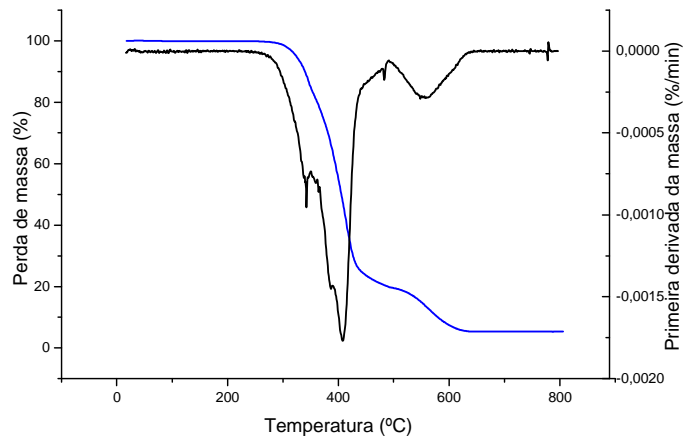
TPU poliéster com 10 phr de mica tratada em ar



TPU poliéster puro com ar

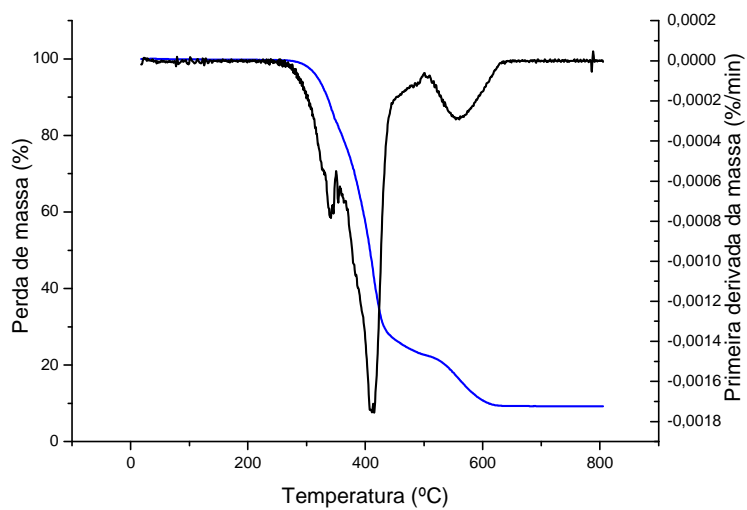


TPU poliéster com 5 phr de mica *in natura* em ar

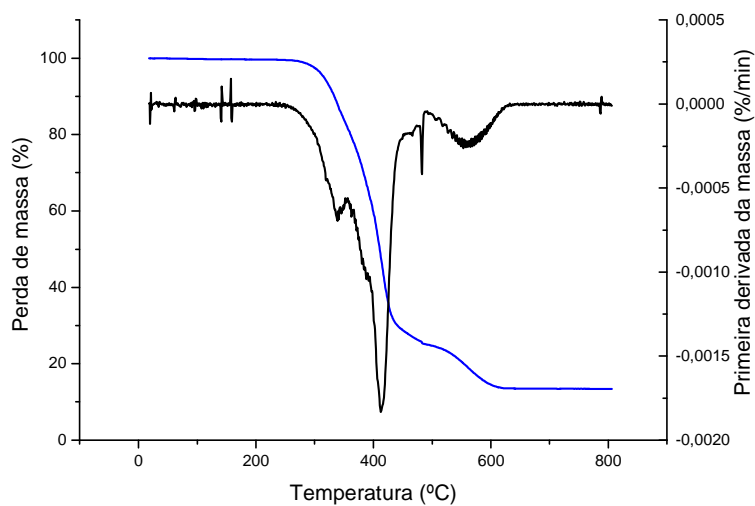


## ANEXO P

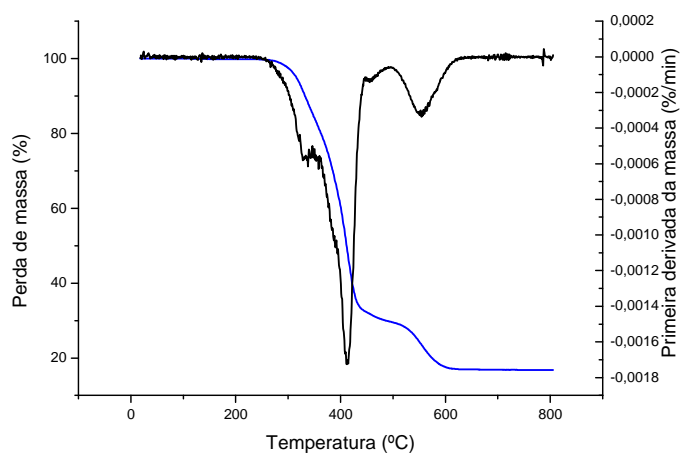
TPU poliéster com 10 phr de mica *in natura* em ar



TPU poliéster com 15 phr de mica *in natura* em ar

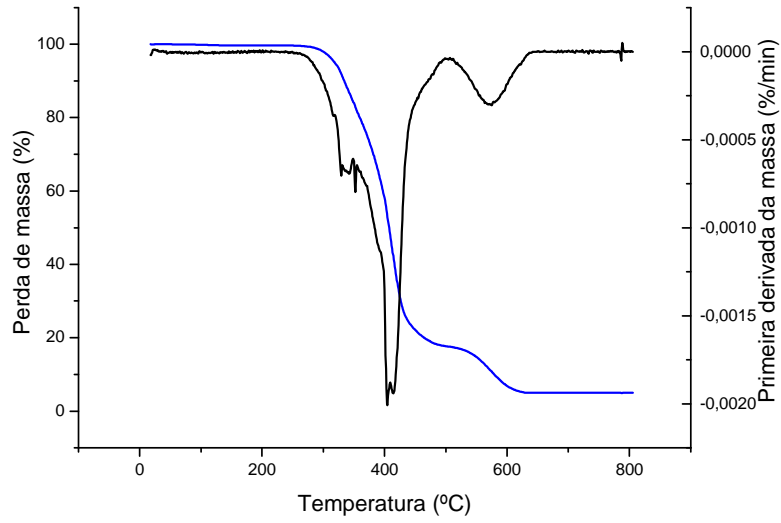


TPU poliéster com 20 phr de mica *in natura* em ar

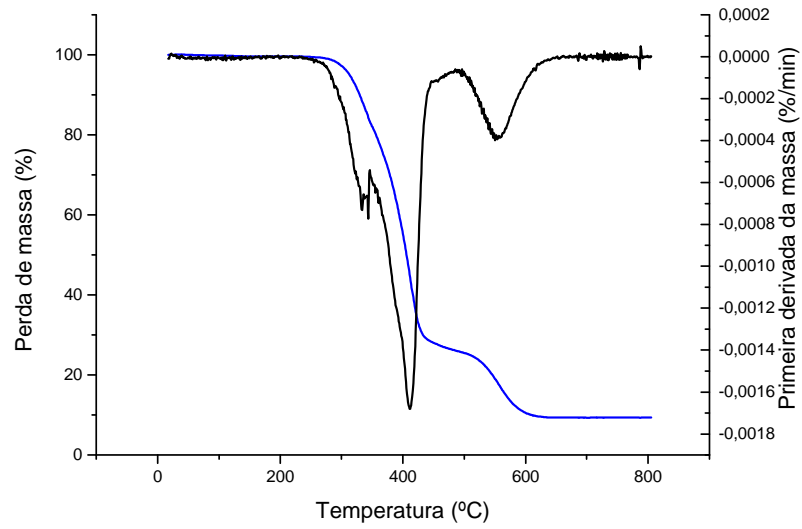


## ANEXO Q

TPU poliéster com 5 phr de mica tratada em ar



TPU poliéster com 10 phr de mica tratada em ar



# 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](#)