

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

ANA PAULA VOLLRATH

**NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE POLIPROPILENO E HIDROTALCITA  
MODIFICADA COM SILANOS**

Porto Alegre

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

ANA PAULA VOLLRATH

**NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE POLIPROPILENO E HIDROTALCITA  
MODIFICADA COM SILANOS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Químico Industrial.

Prof(a). Dr(a). Raquel Santos Mauler  
Orientadora

Prof(a). Dr(a). Eveline Bischoff  
Coorientadora

Porto Alegre

2019

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a minha família por todo suporte ao longo desses anos. Por sempre terem priorizado os meus estudos e por me darem as condições financeiras para focar na faculdade. A meu pai agradeço por toda ajuda nas cadeiras de matemática e desenho técnico. A minha mãe, por sempre olhar por mim e pela minha segurança. A minha irmã por ser a melhor ouvinte de seminários. Agradeço também pela compreensão ao longo desses 5 anos, pelos eventos que eu não estive presente e pela atenção que eu não dediquei.

Ao meu namorado Anderson Zen por sempre estar no meu lado, seja para me ouvir, me aconselhar e me incentivar a ser melhor. Agradeço por ter sido meu porto seguro durante os meus dias de desespero e insegurança.

A minha coorientadora Eveline Bischoff por ter me dado a oportunidade de trabalhar como bolsista de iniciação científica e, principalmente, por ter me aceitado mesmo sem nenhuma outra experiência. Agradeço a orientação e o suporte no desenvolvimento não só na parte prática, mas também na parte teórica.

Agradeço também à professora Raquel Mauler pela oportunidade de desenvolver trabalhos sob sua orientação e por sempre estar disponível a compartilhar conhecimento com seus alunos.

Agradeço ao professor Douglas Gamba por aceitar fazer parte da minha banca e pela contribuição ao meu trabalho. Agradeço a atenção e dedicação na correção do meu trabalho, e as considerações feitas na minha apresentação.

Ao Tales e a Talita por toda dedicação e auxílio prestado no desenvolvimento dos trabalhos. Agradeço por acompanharem minhas análises e por sempre estarem disponíveis a me ajudar e discutir meus resultados. Às colegas do K218, Ana e Vanessa, pela parceira e ajuda no laboratório e nas cadeiras do curso. Agradeço pela oportunidade de fazer parte de um laboratório leve e animado, onde todos se ajudam e prezam pelo desenvolvimento de pesquisa científica.

A minha melhor dupla da faculdade, Marianne, agradeço a amizade que construímos. Agradeço também pela parceria nas maratonas de estudo, pela dedicação nos trabalhos, relatórios e seminários e, principalmente, por sempre entender o que eu sentia. Às minhas amigas Danielle, Franciele e Isabelle, agradeço por sempre estarem disponíveis a me ouvir desabafar e me darem conforto.

“Julgue seu sucesso pelas coisas que você teve que renunciar para conseguir.”

*Dalai Lama*

## RESUMO

O setor automobilístico é um dos setores econômicos mais importantes atualmente, representando 22 % do PIB brasileiro em 2018. Na busca por melhorias de desempenho, economia, segurança e processos mais sustentáveis, observa-se uma tendência na substituição de materiais tradicionais, principalmente metais, por polímeros. Nesse sentido, este trabalho busca desenvolver nanocompósitos de polipropileno, reforçados com argila, com o objetivo de obter materiais com propriedades térmicas e mecânicas superiores ao polipropileno puro, permitindo assim sua ampla aplicação neste setor. As propriedades dos nanocompósitos de polipropileno foram avaliadas a partir da modificação superficial da hidrotalcita. Para a modificação foram testados silanos com diferentes grupos hidrolisáveis (cloro e alcóxido) além de 8 ou 18 carbonos na cadeia lateral, com o objetivo de avaliar qual silano proporciona maior compatibilidade entre a matriz polimérica e a carga inorgânica. O estudo mostrou que foi possível modificar a superfície da hidrotalcita com todos os silanos estudados. Através da espectroscopia no infravermelho foi possível identificar um ombro na faixa de 1160 a 930  $\text{cm}^{-1}$  correspondente à ligação Si-O-M e através de ressonância magnética nuclear foi verificada a predominância de um modo de ligação monodentado entre o silício e a argila. O maior teor de grafitação foi obtido para a modificação realizada com silano que possui cloro como grupo hidrolisável. Por outro lado, o nanocompósito preparado com o silano com 8 carbonos na cadeia lateral e etóxi como grupo hidrolisável apresentou um aumento na estabilidade térmica de 19 e 17 °C na  $T_{10\%}$  e  $T_{50\%}$ , respectivamente. Além disso, obteve-se um aumento expressivo (200 %) na resistência ao impacto sem perdas da rigidez da matriz polimérica. Esses resultados indicam que a modificação da hidrotalcita com silano  $[\text{C}_8\text{Si}][\text{trietóxi}]$  é uma alternativa para obter nanocompósitos de polipropileno com propriedades superiores ao polímero puro, mostrando-se adequada para aplicação na indústria automobilística.

**Palavras-chave:** *nanocompósitos; polipropileno; hidrotalcita; silano.*

## ABSTRACT

The automotive industry is one of the most important economic activity today, accounting for 22 % of Brazil's GDP in 2018. In the search for performance improvements, economy, safety and more sustainable processes, there is a tendency to replace traditional materials, especially metals, by polymers. In this sense, this work seeks to develop clay reinforced polypropylene nanocomposites, aiming to obtain materials with thermal and mechanical properties superior to pure polypropylene, thus allowing its wide application in this sector. The properties of polypropylene nanocomposites were evaluated by hydrotalcite surface modification. For the modification, silanes with different hydrolysable groups (chlorine and alkoxide) and 8 or 18 carbons in the side chain were tested, in order to evaluate which silane provides greater compatibility between the polymeric matrix and the inorganic filler. The study showed that it was possible to modify the hydrotalcite surface with all silanes studied. Through infrared spectroscopy it was possible to identify a shoulder in the range of 1160 to 930  $\text{cm}^{-1}$  corresponding to Si-O-M bonding and by nuclear magnetic resonance it was verified the predominance of a monodentate bonding mode between silicon and clay. The highest graft content was obtained for the modification made with silane that has chlorine as hydrolysable group. On the other hand, nanocomposites prepared with 8-carbon side-chain silane and ethoxy as hydrolysable group showed an increase in thermal stability of 19 and 17 °C at  $T_{10\%}$  and  $T_{50\%}$ , respectively. In addition, a significant increase (200 %) in impact strength without loss of stiffness of the polymeric matrix was obtained. These results indicate that the modification of hydrotalcite with silane  $[\text{C}_8\text{Si}][\text{triethoxy}]$  is an alternative to obtain polypropylene nanocomposites with properties superior to pure polymer, proving to be suitable for application in the automotive industry.

**Keywords:** *nanocomposites; polypropylene; hydrotalcite; silane.*

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Polimerização do polipropileno a partir do monômero propileno.....	12
Figura 2: Arranjo isotático do polipropileno, onde R representa os grupos metila.....	13
Figura 3: Principais morfologias possíveis nos nanocompósitos.....	15
Figura 4: Silanos utilizados por Carli et al. ....	17
Figura 5: Representação da estrutura do tipo brucita. ....	18
Figura 6: Representação esquemática da estrutura da hidrotalcita, onde $A^{n-}$ corresponde a $CO_3^{2-}$ e $M_a$ e $M_b$ correspondem a $Mg^{2+}$ e $Al^{3+}$ . ....	19
Figura 7: Líquido iônico usado por Lins et al.....	20
Figura 8: Estruturas químicas de (a) monossilanos e (b) bissilanos. ....	20
Figura 9: Esquema de ligação dos silanos à carga inorgânica e à matriz polimérica....	21
Figura 10: Reação genérica de hidrólise dos silanos. ....	21
Figura 11: Subprodutos gerados por reação de hidrólise e condensação entre os silanos. ....	22
Figura 12: Etapa de graftização do silano, com a formação de ligação covalente entre o silano e a superfície do mineral.....	23
Figura 13: Modos de ligações do silano. ....	23
Figura 14: Metossilanos usados na modificação da montmorilonita por Castel. ....	24
Figura 15: Número de publicações de artigo com o termo “ <i>nanocomposite/nanocomposites</i> ” presente no título, no período de janeiro de 2009 a novembro de 2019. ....	25
Figura 16: Número de patentes com o termo “ <i>nanocomposite/nanocomposites</i> ” presente no título, depositadas no período de janeiro de 2009 a novembro de 2019.....	25
Figura 17: Número de publicações de artigo com os termos “ <i>nanocomposite/nanocomposites</i> ” e “ <i>polypropylene</i> ” presentes no título, no período de janeiro de 2009 a novembro de 2019. ....	26
Figura 18: Número de patentes com o termo “ <i>nanocomposite/nanocomposites</i> ” e “ <i>polypropylene</i> ” presente no título, depositadas no período de janeiro de 2009 a novembro de 2019. ....	27
Figura 19: Possibilidade de aplicação de plásticos no exterior do automóvel. ....	28
Figura 20: Possibilidade de aplicação de plásticos no interior do automóvel. ....	29
Figura 21: Silanos usados nas modificações da hidrotalcita. ....	31
Figura 22: Espectros de infravermelho das amostras HDL, HDL-C e HDLs-m. ....	35

Figura 23: Silanos estudados por Qi Tao et.al. ....	37
Figura 24: Difractogramas da HDL, HDL-C e das HDLs-m variando de 5° a 50°. ....	38
Figura 25: a) Curvas de TGA e b) curvas de DTGA para as amostras de HDL, HDL-c e HDLs-m com os silanos. ....	40
Figura 26: Espectros de RMN das HDLs-m. ....	41
Figura 27: Micrografias de MET da HDL. ....	43
Figura 28: Micrografias de MET da HDL-C. ....	44
Figura 29: Micrografias de MET da HDL-m [C <sub>8</sub> Si][trietóxi]. ....	45
Figura 30 - a) Resistência ao impacto e b) Módulo elástico das amostras de PP, PP/HDL, PP/ HDL-C e PP/ HDL-m. ....	48

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades importantes dos plásticos conforme a aplicação no veículo....	29
Tabela 2: Nomenclatura das nanopartículas. ....	32
Tabela 3: Custo das matérias primas utilizadas na etapa de modificação química da argila. ....	49
Tabela 4: Custo de produção de 1 Kg de HDL-m a partir de diferentes silanos.....	50
Tabela 5: Tabela com o preço dos nanocompósitos a partir de diferentes HDIs-m. ....	50
Tabela 6: Análise Elementar CHN das amostras HDL, HDL-C e HDLs-m. ....	37
Tabela 7: Modos de ligação das amostras de argila modificada.....	42
Tabela 8: Nomenclatura e composição das nanopartículas.....	46
Tabela 9: Propriedades mecânicas das amostras estudadas. ....	47

## LISTA DE SIGLAS

- [C<sub>18</sub>Si][trimetóxi] – Trimetoxioctadecilsilano
- [C<sub>4</sub>NHSi][trimetóxi] - Trimetoxi[3-(metilamino)propil]silano
- [C<sub>8</sub>Si][triclora] – Triclora(octil)silano
- [C<sub>8</sub>Si][trietóxi] – Trietoxioctilsilano
- APTES - (3-aminopropil)trietóxisilano
- DMDDES - Dietoxidimetilsilano
- DTMS – Dodeciltrimetoxisilano
- EHT - 2-etilhexanoato
- FV – Fibra de vidro
- GOPTMS - 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano
- HDL – Hidróxido duplo lamelar
- HNT – Halosita
- LI – Líquido iônico
- MMT – Montmorilonita
- OTES - Trietoxi(octil)silano
- PCL - Poli(ε-caprolactona)
- PE – Polietileno
- PHBV - Poli(3-hidroxi butirato-co-hidroxi valerato)
- PIB – Produto Interno Bruto
- PP – Polipropileno
- PP-g-MA – Polipropileno grafitizado com anidrido maleico
- SATMS - Hidroclorato de 3-(N-estirilmetil-2-aminoetilamino)propil-trimetóxisilano
- SDS - Dodecilsulfato de sódio
- T<sub>10%</sub> – Decomposição de 10% de massa
- T<sub>50%</sub> – Decomposição de 50% de massa
- T<sub>c</sub> – Temperatura de cristalização
- T<sub>m</sub> – Temperatura de fusão
- TMCS – Clorotrimetilsilano
- UV – Radiação ultravioleta

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	11
2. ESTADO DA ARTE .....	12
2.1 Polipropileno .....	12
2.2 Nanocompósitos poliméricos .....	14
2.3 Hidróxidos duplos lamelares .....	17
2.4 Uso de silanos .....	20
3. SITUAÇÃO ATUAL .....	24
4. OBJETIVOS .....	28
5. PROPOSTA TECNOLÓGICA .....	28
6. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	31
6.1 MATERIAIS .....	31
6.2 Preparação da HDL modificada (HDL-m) .....	32
6.3 Preparação dos nanocompósitos .....	32
6.4 CARACTERIZAÇÕES DAS NANOPARTÍCULAS .....	33
6.4.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier .....	33
6.4.2 Análise termogravimétrica (TGA) .....	33
6.4.3 Análise Elementar (CHN) .....	33
6.4.4 Difração de raios-X (DRX) .....	33
6.4.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear .....	33
6.4.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão .....	34
6.5 CARACTERIZAÇÕES DOS NANOCOMPÓSITOS .....	34
6.5.1 Análise termogravimétrica (TGA) .....	34
6.5.2 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) .....	34
6.5.3 Ensaio de Tração .....	34
6.5.4 Resistência ao Impacto .....	34
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	35
7.1 Caracterização das nanopartículas .....	35
7.2 Caracterização dos nanocompósitos de PP/HDL .....	45
8. ANÁLISE DE CUSTO .....	49
9. CONCLUSÃO .....	52
REFERÊNCIAS .....	53

## 1. INTRODUÇÃO

No Brasil, em 2018, polipropileno e polietileno representaram cerca de 56 % do consumo de resinas poliméricas no país. Esse dado demonstra a importância dessas resinas na economia brasileira e justifica os estudos para aplicação de polímeros nos segmentos industriais. O interesse no setor automobilístico baseia-se em na participação do mesmo no PIB brasileiro (22 %) aliado a uma tendência no setor em substituir materiais tradicionais por polímeros, em busca de maior desempenho, economia e segurança.

Nesse sentido, os nanocompósitos apresentam um papel interessante, pois permitem obter materiais com melhores propriedades térmicas, mecânicas e de barreira, quando comparados às resinas puras ou compósitos convencionais, através do uso de nanopartículas. Essa melhora nas propriedades é observada devido a uma maior dispersão do reforço na matriz, como consequência da elevada área de superfície das cargas que apresentam pelo menos uma dimensão na escala nanométrica.

A aplicação de polímeros em um automóvel reduz de forma significativa o seu peso, o que está diretamente relacionado com o consumo de combustível e, conseqüentemente, com a emissão de CO<sub>2</sub>. Além disso, o uso de polímeros em automóveis permite uma maior versatilidade de design, aliado a um veículo mais seguro e resistente. Dentre os polímeros usados no setor, o polipropileno é de grande interesse devido ao seu baixo custo e propriedades versáteis. Entretanto, sua aplicação é restrita devido às suas propriedades mecânicas e físicas limitadas.

Como alternativa, este trabalho busca desenvolver nanocompósitos de polipropileno, reforçados com argila, com o objetivo de obter materiais com propriedades térmicas e mecânicas superiores ao polipropileno puro, permitindo assim sua ampla aplicação no setor automobilístico. As argilas são interessantes para serem aplicadas como reforço, pois apresentam uma estrutura lamelar que pode ser dispersa na matriz polimérica. A hidrotalcita, argila escolhida para ser aplicada como nanopartícula neste trabalho, apresenta cátions de magnésio e alumínio em sítios octaédricos, formando lamelas com hidroxilas presentes ao longo de sua superfície. Entre essas lamelas, encontram-se ânions carbonato e moléculas de água, conferindo assim um caráter aniônico para a argila.

As argilas como nanopartículas são interessantes, pois permitem a modificação da sua estrutura com o objetivo de aumentar a sua compatibilidade com a matriz

polimérica. Essa modificação é realizada com substâncias que apresentam uma região apolar, capaz de interagir com os materiais poliméricos, como as poliolefinas, e uma região polar, responsável pela interação com a carga inorgânica. Dentre os modificadores orgânicos usados, os silanos destacam-se pela variedade e menor custo, quando comparado a outros modificadores como os líquidos iônicos. A possibilidade de modificar quimicamente a superfície da hidrotalcita é importante, pois permite compatibilizar a carga com polímeros apolares como polipropileno (PP), que apresenta uma grande importância econômica.

## 2. ESTADO DA ARTE

### 2.1 POLIPROPILENO

O polipropileno é classificado como uma poliolefina, pois é um polímero derivado de monômeros de hidrocarboneto alifático insaturado contendo uma dupla ligação carbono-carbono reativa.<sup>1</sup> É formado a partir do monômero propeno, obtido através do fracionamento do petróleo, conforme a reação de polimerização apresentada na Figura 1.<sup>2</sup>

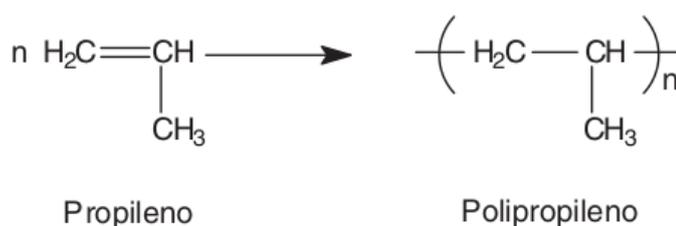


Figura 1: Polimerização do polipropileno a partir do monômero propileno.<sup>3</sup>

O polipropileno de maior interesse industrial é o PP isotático, pois é a estrutura que apresenta melhores propriedades mecânicas. Nessa configuração as metilas estão orientadas para o mesmo plano da cadeia principal, conforme Figura 2.<sup>1</sup> No estado sólido apresenta-se parcialmente cristalizado, com uma cristalinidade média de 60%. Como consequência observa-se uma conformação helicoidal para a fase cristalina e uma conformação em novelo para a fase amorfa.<sup>1</sup> Nessa taticidade, a temperatura de fusão pode atingir um valor máximo de 176 °C e a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) pode variar de -13 a 0 °C.<sup>4</sup> Dessa maneira, apresenta elevada

resistência mecânica a altas temperaturas e certa fragilidade em temperaturas próxima à  $T_g$ .<sup>4</sup>

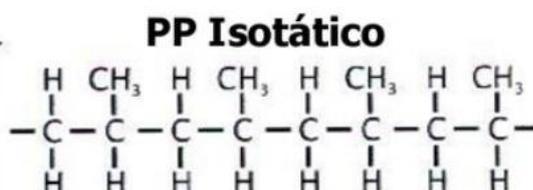


Figura 2: Arranjo isotático do polipropileno.

O polipropileno é um termoplástico e, portanto, apresenta a característica de reprocessamento pelo uso de temperatura.<sup>5</sup> Estudos da Associação Brasileira da Indústria de Plástico (Abiplast) mostram que o polipropileno representou cerca de 20,3% do consumo de resinas poliméricas no país em 2018.<sup>6</sup> Esse destaque se deve ao baixo custo do material aliado a grande versatilidade em termos de propriedades e aplicações,<sup>7</sup> além da possibilidade de reciclagem e facilidade de processamento do mesmo.<sup>4</sup>

Dentre as suas características destacam-se também sua rigidez, opacidade e resistência a solventes químicos.<sup>2</sup> Devido à sua inércia química e à baixa transferência de odor e sabor, o PP é amplamente usado em embalagens de alimentos, sendo essa uma de suas aplicações mais comuns.<sup>8</sup> Outra vantagem do PP é que mesmo apresentando baixo custo pode ser usado em áreas mais específicas, como a médica e automobilística.

O polipropileno é considerado biologicamente resistente a microrganismos, dessa forma não provoca reações fisiológicas, podendo ser utilizado em produtos farmacêuticos como, por exemplo, em suturas.<sup>4</sup> Já a aplicação em automóveis é interessante, pois o PP apresenta baixa densidade (0,9 g/cm<sup>3</sup>) o que permite construir carros com menor peso e, conseqüentemente, mais econômicos.<sup>8</sup> Além disso, pode ser aplicado em baterias e reservatórios de água devido à sua resistência química.<sup>5</sup>

Ota<sup>9</sup> estudou as propriedades mecânicas, térmicas e físicas de compósitos de polipropileno (PP) e fibras de vidro (FV) para avaliar a viabilidade na aplicação desses materiais na indústria automotiva. Para isso utilizou teores em massa de 20% e 30% de FV para obter os corpos de prova via injeção. Os melhores resultados foram obtidos para a amostra com 30 % de reforço, onde foi observado um aumento na resistência à tração, módulo elástico e diminuição no alongamento na ruptura. Por outro lado,

observou também uma tendência à diminuição da resistência ao impacto com o aumento da temperatura de injeção. Quanto às propriedades morfológicas, não foi verificada uma adesão entre a fibra e a matriz polimérica, indicando que seria interessante estudar o efeito de agentes de acoplamento com o propósito de melhorar essa propriedade.

## 2.2 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

A necessidade de possuir materiais com propriedades especiais incentivou o uso de compósitos. Ao combinar duas fases, uma contínua e uma dispersa, o material passa a apresentar propriedades complementares, além daquelas inerentes à cada fase. Quando a fase dispersa apresenta pelo menos uma das suas dimensões na escala nanométrica os materiais obtidos passam a ser definidos como nanocompósitos.<sup>10</sup>

O desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos reforçados com argila é de grande interesse, pois esses materiais apresentam propriedades mecânicas, térmicas e de barreira superiores aos compósitos convencionais. Desempenhos superiores são obtidos devido à área de superfície elevada das cargas que apresentam pelo menos uma dimensão nanométrica, pois essa característica permite uma maior dispersão do reforço na matriz.<sup>11</sup> A grande vantagem de trabalhar com essa classe de material é que necessitam de uma baixa quantidade de nanocarga (cerca de 5 %), quando comparada aos compósitos convencionais (30 a 40 %), para apresentar propriedades superiores ao material puro.<sup>12</sup>

Entretanto, para que um aumento nas propriedades seja observado é necessário que haja uma dispersão homogênea da carga na matriz polimérica.<sup>13</sup> Isso significa que deve haver compatibilidade e interação entre a matriz polimérica, a carga inorgânica, e o modificador orgânico, quando necessário.<sup>14</sup> As principais formas de dispersão estão representadas na Figura 3 onde uma estrutura de fase separada é obtida quando não há interação entre a carga e a matriz polimérica. Nesse tipo de estrutura não há ganho de propriedades e o material obtido tem propriedades similares à um compósito convencional.<sup>15</sup>

Uma estrutura intercalada é obtida quando a cadeia polimérica penetra no espaço interlamelar da argila, sem modificar a sua estrutura ordenada.<sup>16</sup> É mais interessante que a estrutura anterior, mas ainda representa uma interação fraca entre a matriz e o reforço.<sup>12</sup> Já uma morfologia esfoliada é obtida quando a nanocarga está

totalmente dispersa na matriz polimérica contínua.<sup>10</sup> Ao produzir nanocompósitos deseja-se obter uma estrutura desse tipo, pois nesse caso temos a maximização das interações polímero-argila.<sup>15</sup>

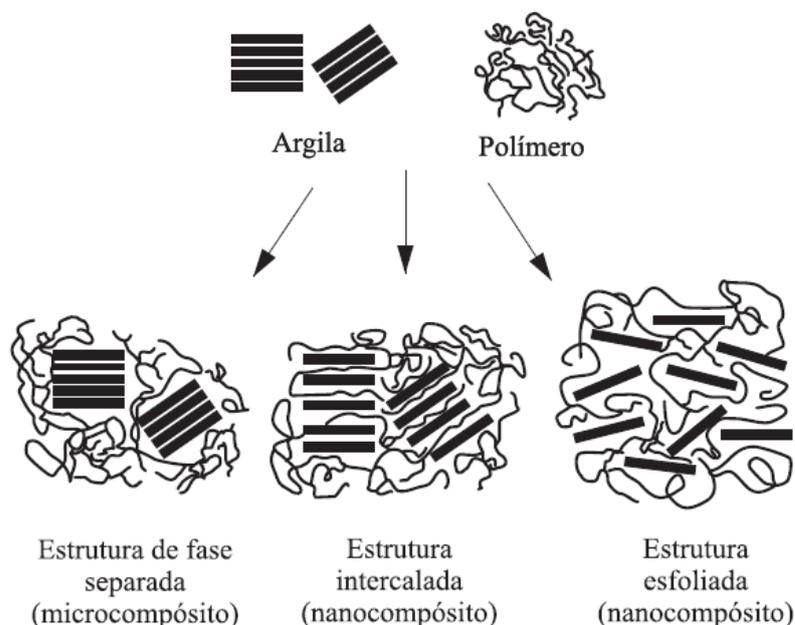


Figura 3: Principais morfologias possíveis nos nanocompósitos.<sup>17</sup>

Os nanocompósitos podem ser obtidos por polimerização *in situ*, em solução ou em estado fundido,<sup>18</sup> sendo o último mais interessante economicamente devido à aplicabilidade na indústria, uma vez que é compatível com os processos atuais de extrusão e injeção aplicados nesse setor.<sup>19</sup> Além disso, promove a dispersão necessária para obter nanocompósitos esfoliados.<sup>11</sup>

Para polímeros polares, é possível obter nanocompósitos poliméricos diretamente através do processamento em estado fundido, sem o uso de modificadores orgânicos, pois há uma compatibilidade entre a carga inorgânica e o polímero.<sup>20</sup> Por outro lado, a mesma facilidade não ocorre quando se deseja trabalhar com polímeros apolares como polietileno e polipropileno. Ao utilizar argilas como carga, há uma incompatibilidade com a cadeia orgânica de polímeros apolares e, como consequência, é difícil dispersar as camadas da argila na matriz polimérica.<sup>20</sup> Essa particularidade não é interessante, pois, como discutido anteriormente, só se observa propriedades superiores quando há a interação entre a matriz e o reforço.

Uma alternativa para obter nanocompósitos a partir de uma matriz apolar e uma carga polar é utilizar uma substância que atue como compatibilizante entre as fases,

auxiliando no processo de dispersão nanométrica da carga entra as cadeias do polímero.<sup>14</sup> O grupo de pesquisa da Toyota foi um dos primeiros a estudar nanocompósitos de polipropileno e argila e propuseram a graftização do polipropileno com o anidrido maleico, pois a presença de grupos polares de PP-g-MA afeta a dispersão das lamelas de argila na matriz polimérica durante a intercalação no estado fundido.<sup>12</sup> Conseqüentemente, permite obter materiais com propriedades superiores ao polímero puro.

A partir desse estudo, o uso do anidrido maleico como compatibilizante tornou-se usual na produção de nanocompósitos de polímeros apolares/argila.<sup>20,21</sup> S. Hotta *et al.*<sup>22</sup> estudaram o efeito do uso de anidrido maleico como compatibilizante no processamento em estudo fundido de polietileno de baixa densidade. Além disso, verificaram o efeito do número de grupos alquila ligados ao nitrogênio do sal de amônio quartenário usado na modificação química da argila montmorilonita. A modificação realizada com dois grupos alquila apresentou uma melhor dispersão na matriz polimérica, bem como um aumento nas propriedades mecânicas superior daquele verificado quando a modificação foi realizada com o amônio quaternário com apenas um grupo alquila ligado ao nitrogênio.<sup>22</sup>

Outra alternativa é a modificação química das argilas utilizadas como nanocargas. A modificação superficial de argilas através da condensação de silanos na superfície é interessante, pois diminui a polaridade da carga inorgânica e, como consequência, aumenta a compatibilidade com polímeros apolares como o polipropileno.

Carli *et al.*<sup>23</sup> demonstraram que os silanos também são interessantes na compatibilização de polímeros biodegradáveis, como o PHBV. Os autores estudaram o efeito de 4 silanos na modificação da haloisita (HNT), conforme Figura 4. Para as modificações realizadas com silanos contendo grupos amino, observaram um efeito prejudicial nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos, que foi atribuído à reação entre o grupo funcional do silano e o grupo carbonil do polímero. Por outro lado, os silanos GOPTMS e OTES permitiram obter nanocompósitos de PHBV/ HNT com melhor desempenho mecânico, aumentando a tenacidade e mantendo altos valores de módulo elástico.

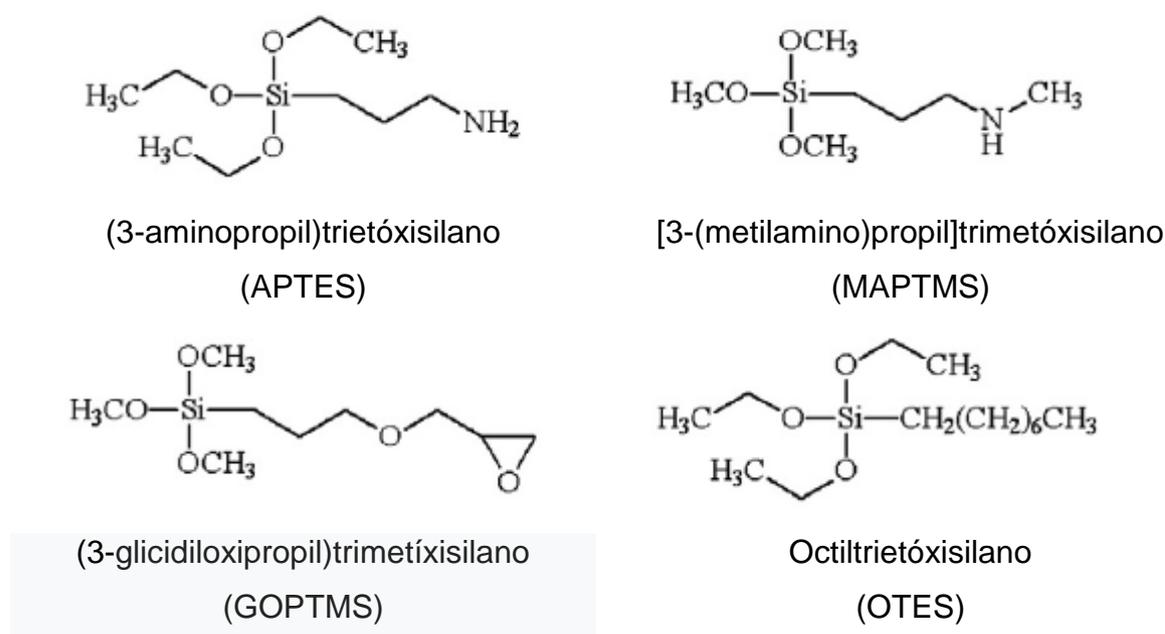


Figura 4: Silanos utilizados por Carli *et al.*<sup>23</sup>

### 2.3 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

Os argilominerais apresentam duas características importantes que permitem sua aplicação em nanocompósitos. Primeiramente, apresentam a capacidade de dispersão na matriz polimérica, sendo que a força da interação interfacial define o tipo de morfologia possível em nanocompósitos.<sup>24</sup> Já outra característica refere-se à possibilidade de modificar quimicamente a sua superfície<sup>24</sup> com substâncias que apresentam uma região apolar, capaz de interagir com os materiais poliméricos e uma região polar, responsável pela interação com a carga inorgânica. Essa propriedade é importante, pois permite compatibilizar a carga com polímeros apolares como polietileno (PE) e polipropileno (PP), que apresentam uma grande importância econômica. Há diversos trabalhos que utilizam argilas catiônicas como nanocarga de nanocompósitos poliméricos.<sup>16,25–29</sup> A montmorilonita é uma das argilas mais aplicadas, devido à sua razão de aspecto elevada, que permite uma boa delaminação entre as cadeias poliméricas.<sup>21</sup> Além disso, apresenta alta resistência a solvente e temperatura, fator esse que a torna interessante no processo de obtenção de nanocompósitos por processamento em estado fundido.<sup>15</sup> Uma vez que já há diversos trabalhos sobre o efeito de uma argila catiônica na obtenção de nanocompósitos, optou-se por trabalhar com argilas aniônicas, como a hidrotalcita.

Também conhecidas como hidróxidos duplos lamelares (HDL), as argilas aniônicas são interessantes, pois apresentam alta capacidade de troca aniônica podendo ser aplicadas como catalisadores e precursores catalíticos, adsorventes, trocadores iônicos, matrizes para biosensores e modificadores de eletrodos.<sup>30</sup> Além disso, estudos mostraram que o uso dessas argilas como reforço em materiais poliméricos aumentou a estabilidade térmica e cristalinidade dos materiais, quando comparados aos polímeros puros.<sup>31</sup> Devido à presença de água na região interlamelar, a HDL também pode ser usada com o objetivo de retardar a chama em compostos poliméricos.<sup>32</sup>

Hidróxidos duplos lamelares apresentam como fórmula geral  $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}A_{x/n}^{n-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , onde  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  representam cátions di e trivalentes, respectivamente. O ânion presente na região interlamelar é representado por A com carga  $n^-$  e x representa a razão  $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$ .<sup>33</sup> A hidrotalcita, por sua vez, é obtida quando os cátions presentes nos sítios octaédricos são  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , formando assim uma estrutura do tipo brucita  $\text{M}(\text{OH})_2$ , conforme Figura 5.<sup>34</sup>

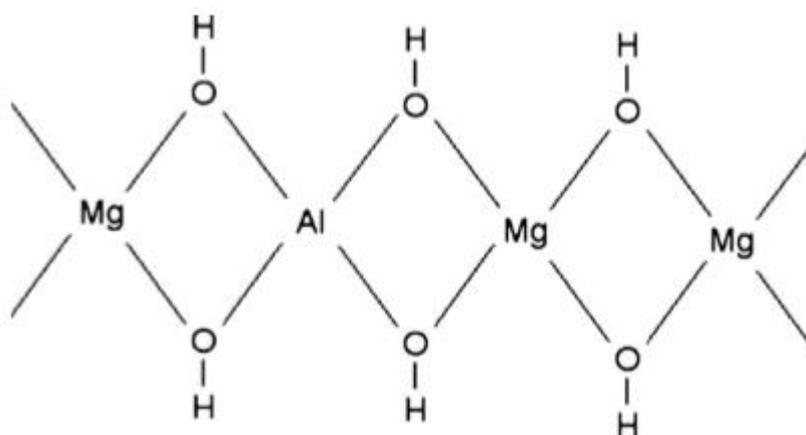


Figura 5: Representação da estrutura do tipo brucita.<sup>34</sup>

Correspondendo à fórmula  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , a hidrotalcita apresenta cátions de alumínio e magnésio nos sítios octaédricos, cuja carga positiva é compensada pela presença de ânions carbonato na região interlamelar (Figura 6).<sup>32</sup>

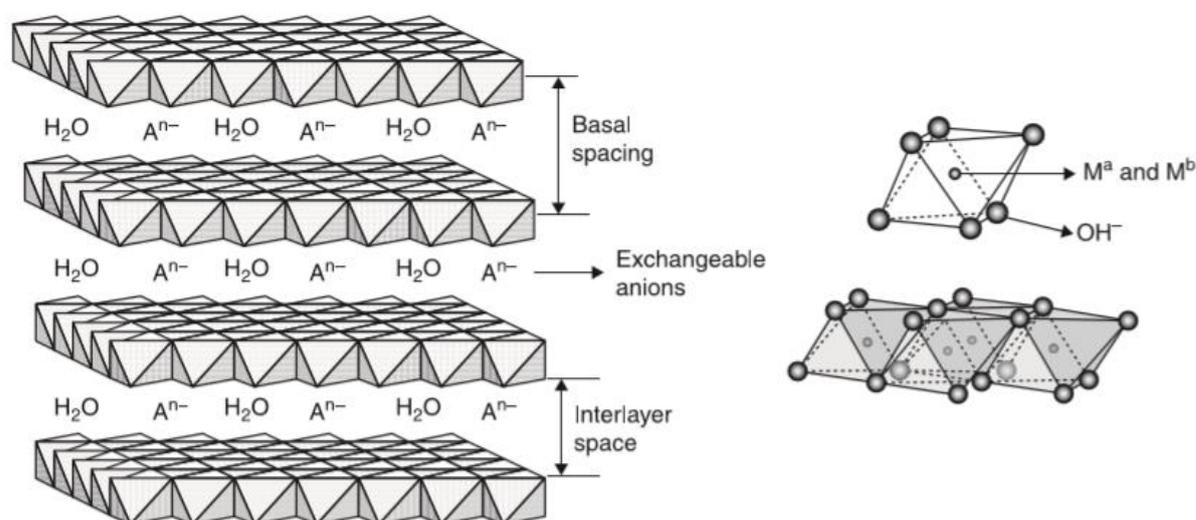


Figura 6: Representação esquemática da estrutura da hidrotalcita, onde A<sup>n-</sup> corresponde a CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e M<sup>a</sup> e M<sup>b</sup> correspondem a Mg<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup>.<sup>35</sup>

Essa argila apresenta uma característica especial chamada de “efeito de memória”, ou seja, capacidade de recuperar a sua estrutura original desde que seja exposta à umidade e ao CO<sub>2</sub> do ar, após passar por um processamento térmico de calcinação. Isso permite que sejam utilizados líquidos iônicos como compatibilizantes entre o material inorgânico e o polímero utilizado.<sup>36</sup> Dessa maneira, é possível substituir os ânions presentes antes do processo de calcinação, por líquidos iônicos com uma cadeia apolar compatível com o polímero de trabalho.

Lins et al.<sup>37</sup> estudaram o efeito do uso de líquido iônico (LI) na modificação da hidrotalcita (HDL) com objetivo de compatibilizar a carga com a matriz polimérica de poli(ε-caprolactona) (PCL) para posterior aplicação desse material em embalagens para alimentos. Para o trabalho, optaram pelo LI composto por cátion de fósforo e ânion 2-etilhexanoato (EHT), conforme Figura 7. A compatibilização é favorecida tanto pelo ânion, quanto pelo cátion, pela presença de cadeias poliméricas na estrutura. Para a amostra de PCL contendo de 1 a 3 % em massa de argila modificada, os autores observaram uma diminuição significativa do coeficiente de difusão do vapor de água. Esse resultado indica que amostras com baixo teor de HDL-EHT apresentam propriedades de barreira ao vapor d’água que permitiriam sua aplicação em embalagens de alimentos.

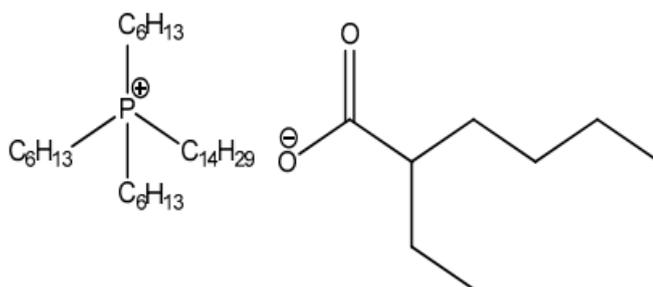


Figura 7: Líquido iônico usado por Lins et al.<sup>38</sup>

Porém, outra abordagem que pode ser utilizada visando aumentar a sua compatibilidade com o polímero é a modificação química da HDL com silanos. Nesse caso, é possível graftizar silanos através da reação dos grupos hidrolisáveis com as hidroxilas presentes na superfície da lamela da HDL, com o objetivo de diminuir a polaridade da argila.<sup>39,40</sup>

## 2.4 USO DE SILANOS

Os silanos apresentam como estrutura geral a forma  $(OR)_3Si(CH_2)_nR'$ , onde OR representa grupos alcóxidos, como metóxi ( $-OCH_3$ ) ou etóxi ( $-OC_2H_5$ ) e  $R'$  representa grupos funcionais como cloro ( $-Cl$ ), amina ( $-NH_2$ ) e mercapto ( $-SH$ ).<sup>41</sup> Nessa posição é possível encontrar também mais uma metila ( $-CH_3$ ), caracterizando assim uma cadeia lateral orgânica de caráter apolar.<sup>41</sup> Essa classificação refere-se aos monossilanos, que apresentam apenas um átomo de silício na cadeia principal.<sup>42</sup> Bissilanos, por sua vez, seriam aqueles que apresentam dois átomos de silício na cadeia principal. A Figura 8 permite observar a diferença entre eles.

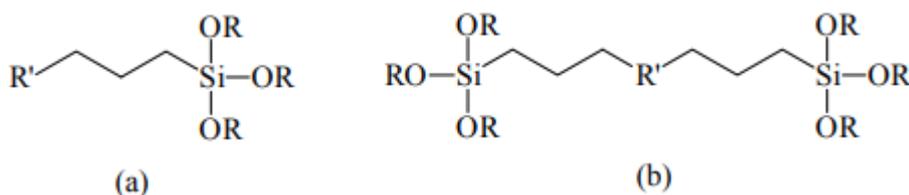


Figura 8: Estruturas químicas de (a) monossilanos e (b) bissilanos.<sup>43</sup>

Os silanos são usados como agentes de acoplamento, pois permitem a interação entre materiais orgânicos e inorgânicos, como uma matriz polimérica e um argilomineral.<sup>42,44</sup> Os grupos hidrolisáveis (OR) reagem facilmente com substratos hidroxilados, como a hidrotalcita, pela formação de ligações covalentes entre a

molécula de silano e a superfície do argilomineral (Si-O-M).<sup>45</sup> Os grupos orgânicos funcionais, por sua vez, são responsáveis por aumentar a compatibilidade com a matriz polimérica.<sup>46</sup> A Figura 9 representa o modo de interação dos silanos com esses materiais.

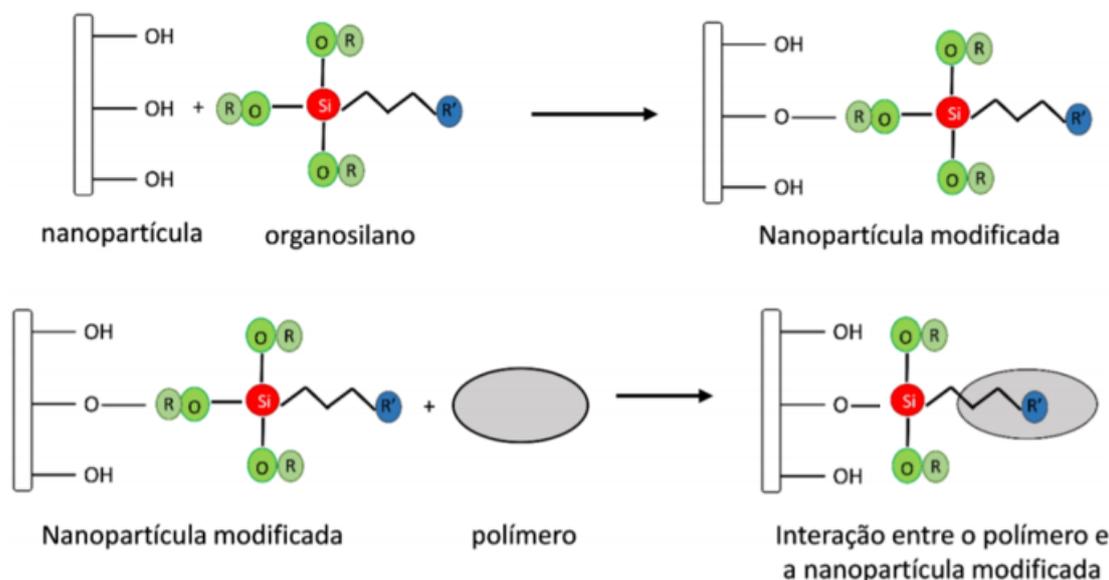


Figura 9: Esquema de ligação dos silanos à carga inorgânica e à matriz polimérica.<sup>47</sup>

O processo de silanização envolve duas etapas principais, a hidrólise e a graftização. A Figura 10 apresenta a reação de hidrólise dos silanos. Nessa reação os grupos alcóxidos são substituídos por hidroxilas, formando os grupos silanois, com conseqüente eliminação de álcoois. Dessa maneira, pode ocorrer a liberação de metanol ou etanol quando os grupos hidrolisáveis são metóxi e etóxi, respectivamente.<sup>44</sup>



Figura 10: Reação genérica de hidrólise dos silanos.<sup>48</sup>

A presença de água no meio reacional pode ser um problema, pois provoca reações secundárias.<sup>41</sup> Os silanois formados na etapa de hidrólise podem sofrer reações de condensação com outros silanos, levando à formação de oligômeros.<sup>41</sup> A oligomerização não é interessante, pois diminui a reatividade dos silanos, uma vez

que diminui o número de silanois disponíveis para interagir com o material inorgânico.<sup>48</sup> A Figura 11 apresenta os subprodutos gerados por reação de hidrólise e condensação entre os silanos.

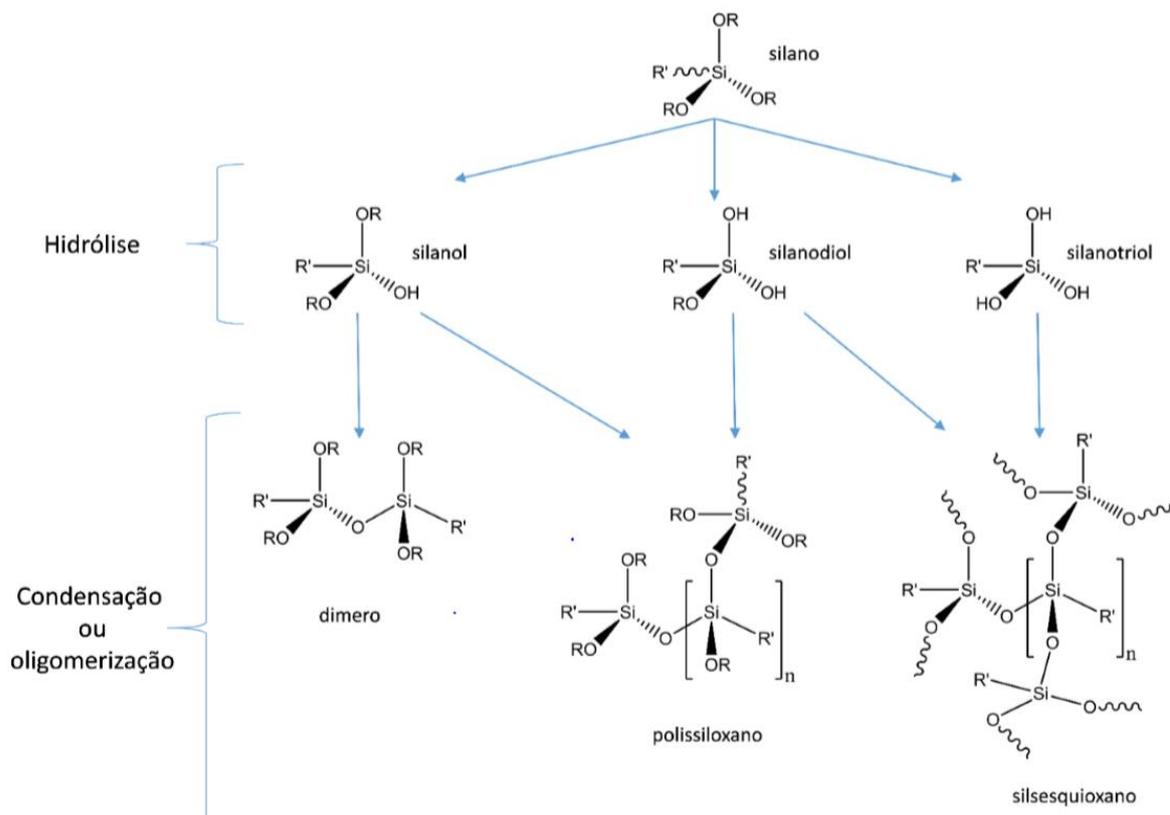


Figura 11: Subprodutos gerados por reação de hidrólise e condensação entre os silanos.<sup>47</sup>

A cinética e o equilíbrio das reações de hidrólise e graftização são influenciadas pelo pH do meio, pelo solvente utilizado, pela natureza e pelo número de grupos hidrolisáveis do silano.<sup>42</sup> A velocidade de hidrólise dos grupos alcóxi (OR) está diretamente relacionada com o efeito estérico dos mesmos, onde grupos hidrolisáveis com menor efeito estérico apresentam a maior taxa de hidrólise. Assim, considerando grupos alcóxidos com 1, 2 e 4 carbonos na cadeia, a reação ocorre de acordo com a seguinte ordem de velocidade de hidrólise:  $\text{CH}_3\text{O} > \text{C}_2\text{H}_5\text{O} > \text{t-C}_4\text{H}_9\text{O}$ .<sup>49</sup>

Como discutido anteriormente, a presença de água no meio reacional pode não ser interessante. Assim, a reação de silanização pode ser realizada em meio anidro, optando por solventes apolares e secos.<sup>40</sup> Nesse caso, teríamos apenas a etapa de graftização governando a modificação química, conforme Figura 12.

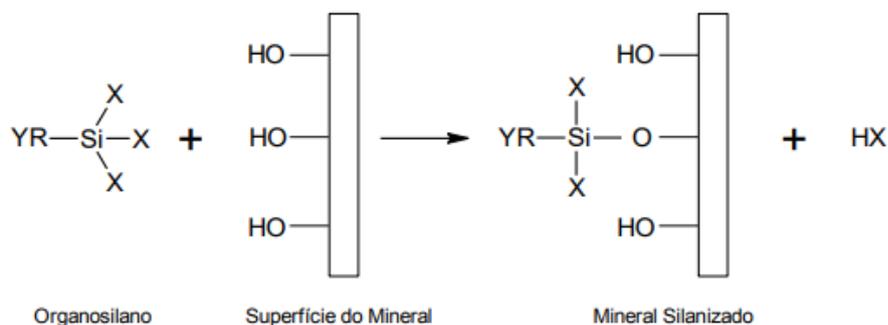


Figura 12: Etapa de graftização do silano, com a formação de ligação covalente entre o silano e a superfície do mineral, onde X represente grupos hidrolisáveis.<sup>16</sup>

O esquema acima representa um modo de ligação monodentado entre o silano e a superfície da argila. Neste caso, o átomo de silício liga-se covalentemente a apenas um oxigênio da argila. Entretanto é possível observar modos de ligação bi e tridentado, conforme Figura 13. Para o modo bidentada, pode ocorrer duas ligações covalentes na mesma camada de argila ou ainda uma ligação covalente em cada camada de argila.<sup>47</sup> Três ligações covalentes entre o silano e a superfície não são possíveis devido ao impedimento estérico. Dessa maneira, a estrutura tridentada corresponde a moléculas de silano oligomerizadas.<sup>50</sup>

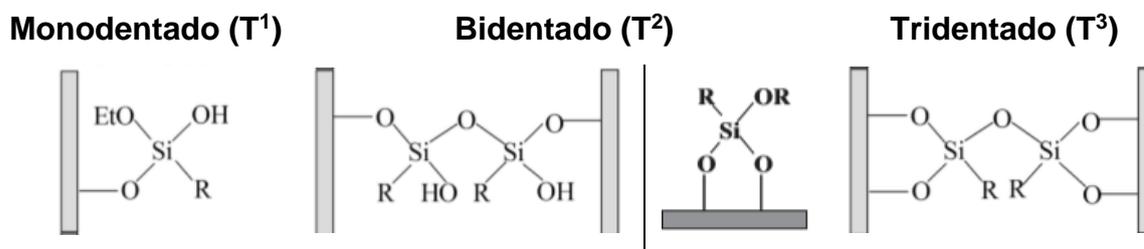


Figura 13: Modos de ligações do silano.<sup>30,50</sup>

Castel<sup>16</sup> avaliou o efeito do uso de organosilanos como modificadores orgânicos da montmorilonita (MMT) para obter nanocompósitos de PP/MMT pelo método de intercalação no estado fundido. Todos os metoxisilanos utilizados (Fig. 14) promoveram a modificação química na argila. Entretanto o autor só observou um aumento no espaçamento basal nas argilas modificada com ODTMS e SATMS, indicando que a intercalação dos silanos entre as lamelas da argila pôde ser obtida apenas para essas amostras.

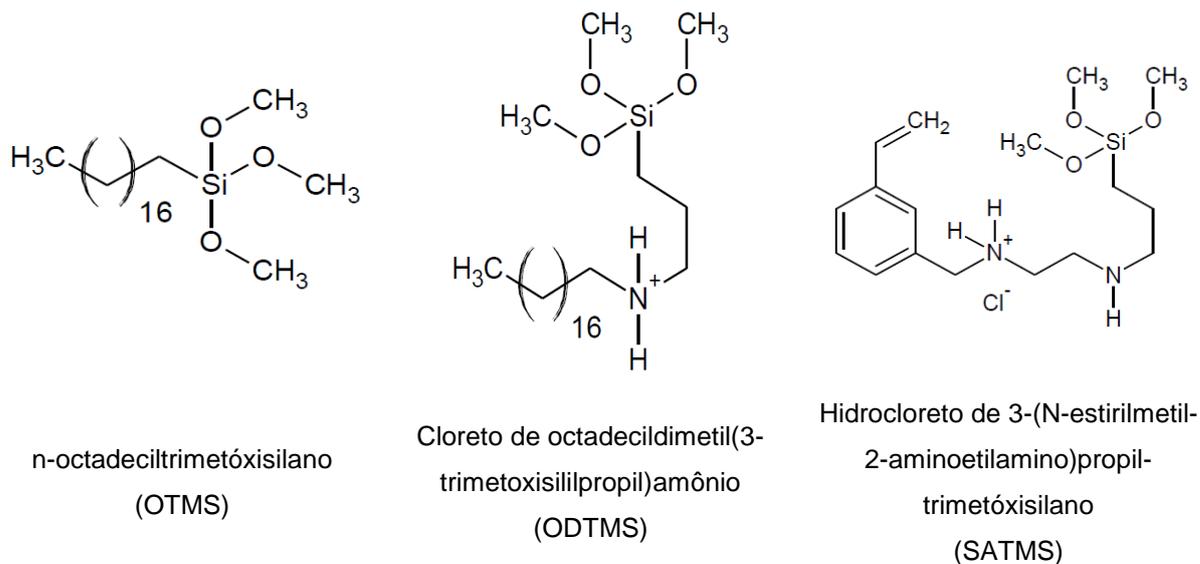


Figura 14: Metoxisilanos usados na modificação da montmorilonita por Castel.<sup>16</sup>

### 3. SITUAÇÃO ATUAL

A partir dos dados de publicações e patentes registradas na base de dados *Web of Science* é possível analisar o perfil mundial da pesquisa científica. O foco deste trabalho envolve nanocompósitos poliméricos de PP e hidrotalcita modificada. Assim, com o objetivo de filtrar o material científico disponível nessa área, foram realizadas consultas na base de dados utilizando diferentes palavras chave.

Em primeiro lugar, foi pesquisado o termo “*nanocomposite/nanocomposites*” como parte do título de artigos científicos, resultando em 54179 publicações no período de janeiro de 2009 a novembro de 2019. A Figura 15 apresenta os resultados obtidos por ano e demonstra que houve um crescimento no interesse nesta classe de material ao longo dos últimos 10 anos.

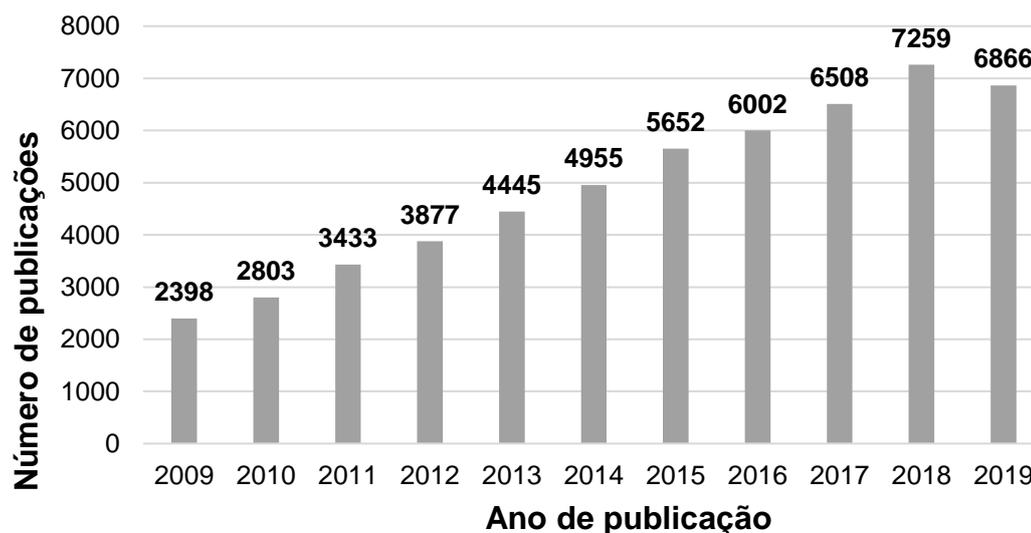


Figura 15: Número de publicações de artigo com o termo “*nanocomposite/ nanocomposites*” presente no título, no período de janeiro de 2009 a novembro de 2019.

Os mesmos filtros foram utilizados no banco de dados *Derwent Innovations Index - DII (Web of Science)* para obter os dados referentes ao número de patentes registradas nesse período. A pesquisa retornou 5951 patentes depositadas entre janeiro de 2009 e novembro de 2019, conforme Figura 16.

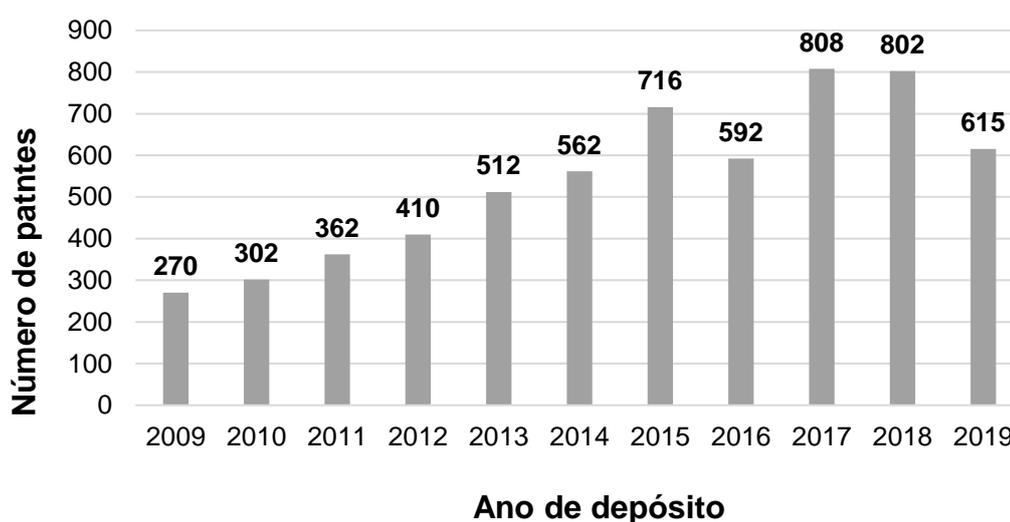


Figura 16: Número de patentes com o termo “*nanocomposite/ nanocomposites*” presente no título, depositadas no período de janeiro de 2009 a novembro de 2019.

Com relação à pesquisa na área de nanocompósitos, Daitx et al. avaliaram o efeito da modificação das argilas montmorilonita (Mt) e haloisita (Hal) com (3-

aminopropil)trietóxisilano (APTES) nas propriedades finais de nanocompósitos de PHBV, obtidos por processamento em estado fundido. A modificação da Mt resultou em nanocompósitos com propriedades térmicas e mecânicas semelhantes ou aprimoradas, quando comparados à matriz pura. Por outro lado, para os nanocompósitos a partir da haloisita modificada (m-Hal) foi verificada uma diminuição das propriedades, com relação ao PHBV puro. Os autores atribuíram essa diferença às interações do mineral da argila com o modificador e o polímero. Enquanto no m-Hal os grupos amino estariam livres para reagir com os grupos carbonil do PHBV, no m-Mt os grupos estariam confinados e, por isso, não haveria interações destrutivas com o polímero.<sup>51</sup>

Ao consultar apenas o termo “*polypropylene*” como parte do título em artigos e patentes no período de janeiro de 2009 a 2019, obtemos um resultado de 10313 artigos publicados e 43317 patentes registradas. Este número de patentes evidencia a importância econômica do polipropileno. Para restringir os resultados a nanocompósitos de polipropileno, uma nova pesquisa foi realizada, agora considerando a combinação dos termos “*nanocomposite/ nanocomposites*” e “*polypropylene*”. Essa consulta retornou 919 artigos e 82 patentes registrados nos bancos de dados *Web of Science* e *Derwent Innovations Index - DII (Web of Science)*, respectivamente, nos últimos 10 anos. Nas Figuras 17 e 18 é possível acompanhar o volume da pesquisa científica nesse período.

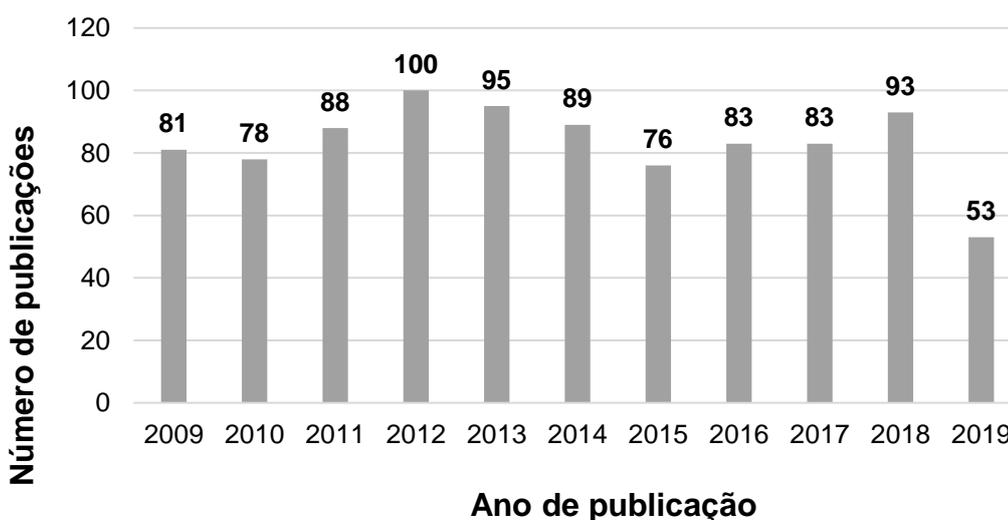


Figura 17: Número de publicações de artigo com os termos “*nanocomposite/ nanocomposites*” e “*polypropylene*” presentes no título, no período de janeiro de 2009 a novembro de 2019.

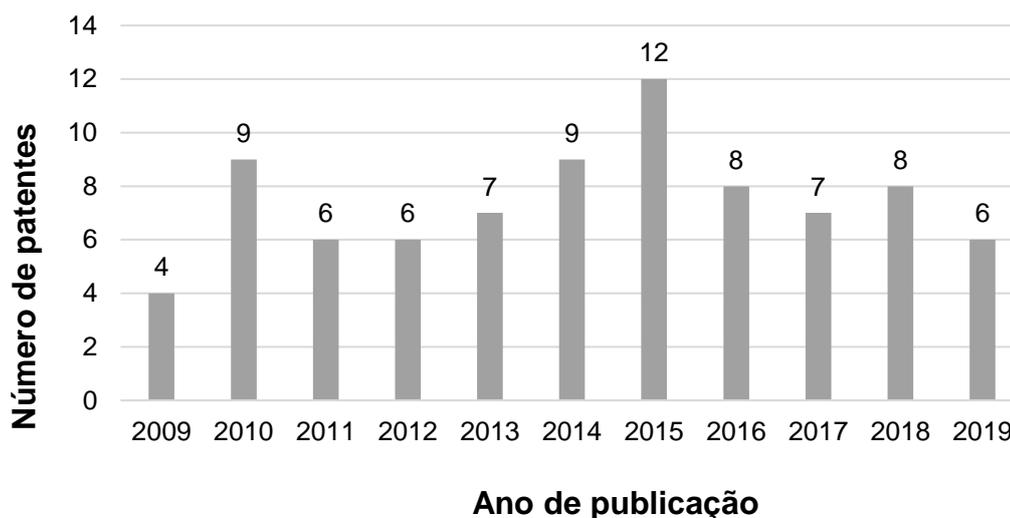


Figura 18: Número de patentes com o termo “*nanocomposite/ nanocomposites*” e “*polypropylene*” presente no título, depositadas no período de janeiro de 2009 a novembro de 2019.

No âmbito de nanocompósitos usando o PP como matriz polimérica, Shariatpanahi et al. avaliaram a influência do teor de carga nas propriedades finais dos nanocompósitos preparados via extrusão utilizando a argila montmorilonita e polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-g-MA) como agente compatibilizante. O nanocompósito com 4 % de carga apresentou um aumento de 15 e 22 % no módulo de tração e resistência ao impacto, respectivamente. Com relação à temperatura de deflexão térmica, observaram um aumento de 36 °C em relação ao PP puro.<sup>14</sup>

Por fim, foi feita uma pesquisa combinando os termos “*nanocomposite/ nanocomposites*”, “*polypropylene/PP*” e “*hydrotalcite/LDH/layered double hydroxides*” para verificar os trabalhos publicados que utilizaram a hidrotalcita como carga inorgânica em nanocompósitos de PP. O número de artigos publicados em 10 anos foi de 38 trabalhos.

Charifou *et al.* estudaram o efeito da modificação da hidrotalcita com os surfactantes dodecilsulfato de sódio (SDS) e dodecilbenzenossulfonato de sódio pelo processo de calcinação e reidratação. Os nanocompósitos de PP/HDL foram preparados por intercalação em estado fundido com a adição de PP enxertado com anidrido maleico (PP-g-MA) como compatibilizante. A modificação realizada com SDS e PP-g-MA permitiu obter nanocompósitos com propriedades superiores devido a uma maior dispersão da carga e aumento das interações interfaciais.<sup>52</sup>

#### 4. OBJETIVOS

Esse trabalho tem como objetivo geral estudar o efeito da utilização de argilas aniônicas, especificamente a hidrotalcita, como nanocarga de nanocompósitos poliméricos de polipropileno. Para tal, apresentam-se como objetivos específicos modificar a argila hidrotalcita com silanos a fim de aumentar sua compatibilidade com o polímero, desenvolver nanocompósitos poliméricos de polipropileno e hidrotalcita modificada, por processamento em estado fundido em uma extrusora dupla rosca e caracterizar as nanopartículas e nanocompósitos para avaliar as propriedades finais dos materiais obtidos.

#### 5. PROPOSTA TECNOLÓGICA

O uso de materiais poliméricos é uma tendência no setor automobilístico.<sup>53</sup> Quando comparados aos materiais já utilizados na fabricação de automóveis, como aço, alumínio, madeira, ferro e vidro<sup>54</sup>, os plásticos têm se destacado nesse setor principalmente por três fatores: economia, versatilidade e segurança. A confirmação de que o uso de plásticos já é uma realidade no setor automobilístico é a ampla possibilidade de aplicação nos automóveis, como apresentando nas Figuras 19 e 20.

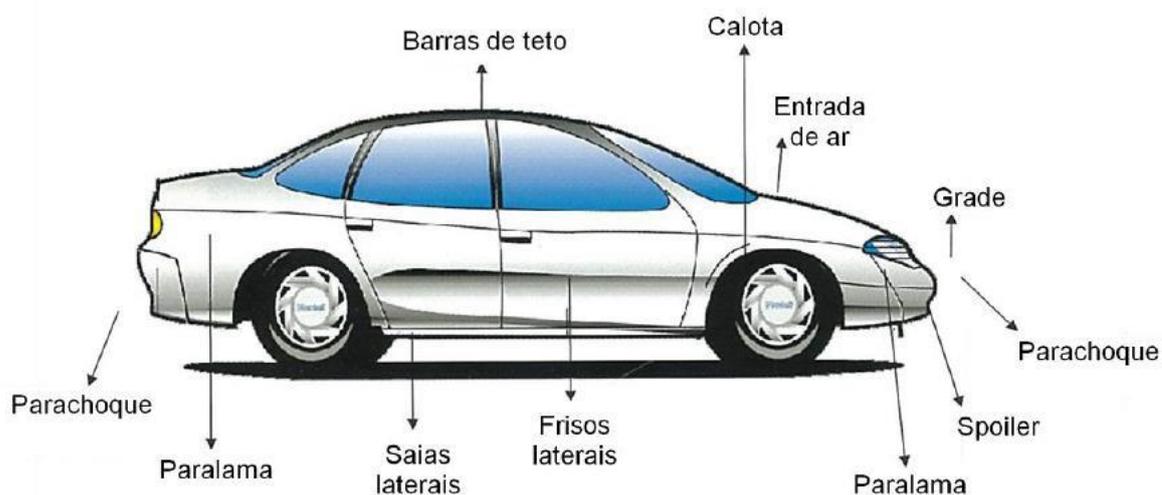


Figura 19: Possibilidade de aplicação de plásticos no exterior do automóvel.<sup>55</sup>

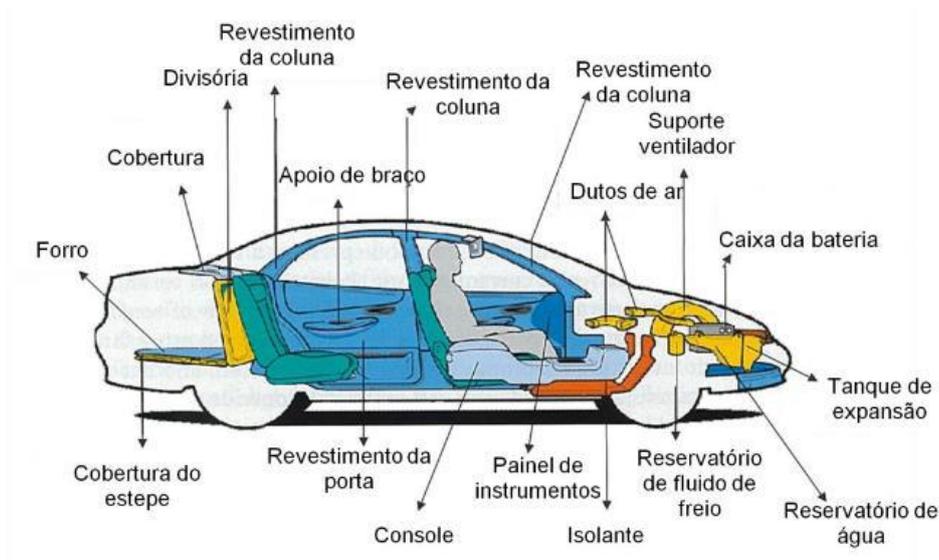


Figura 20: Possibilidade de aplicação de plásticos no interior do automóvel.<sup>55</sup>

Cada aplicação requer uma propriedade diferente e esse é um dos motivos dos polímeros serão tão interessantes nesse setor, uma vez que é possível trabalhar com esses materiais a fim de otimizar as propriedades desejadas. A Tabela 1 apresenta algumas propriedades fundamentais na aplicação dos polímeros em peças nos automóveis.

Tabela 1: Propriedades importantes dos plásticos conforme a aplicação no veículo.<sup>56</sup>

Localização	Propriedades requeridas
Exterior	Alta resistência a U.V
	Boa ancoragem a pintura
	Tolerância a danos
	Boa estabilidade térmica
Interior	Baixo brilho
	Baixo odor
	Boa resistência ao risco
	Médio para alto impacto
Compartimento do motor	Alta resistência à temperatura
	Durabilidade
	Dureza
	Resistência química

A substituição dos materiais tradicionais por plásticos permite produzir automóveis mais leves, o que está diretamente relacionado com o consumo de combustíveis e consequente emissão de CO<sub>2</sub>.<sup>53</sup> O menor peso desses materiais está relacionado à menor densidade dos polímeros. Estima-se que para 100 kg de plástico usado em um veículo, deixa-se de usar 200 a 300 kg de outros materiais levando, assim, a um veículo mais leve.<sup>54</sup> Um estudo realizado pela APME (*Association of Plastic Manufacturers in Europe*) apresenta que a substituição dos materiais convencionais por cerca de cem quilos de plástico, em um automóvel pesando uma tonelada, permite uma economia de combustível de 7,5 %.<sup>54</sup>

Devido à boa resistência ao impacto dos polímeros, o uso desse material é interessante para obter um veículo mais seguro e resistente. Um exemplo dessa propriedade é na aplicação de polímeros nos itens de segurança como para-choques, *air-bags* e cintos de segurança.<sup>54</sup> A boa processabilidade desses materiais, permite uma redução no tempo de produção, o que torna esses materiais ainda mais atrativos economicamente.<sup>57</sup> Além disso, o uso de plásticos em automóveis permite uma maior versatilidade de design, o que atende à necessidade de inovação do mercado consumidor, uma vez que é possível obter diversos modelos de automóveis a partir do mesmo chassi.<sup>57</sup>

Dentre os principais setores consumidores de transformados plásticos, destaca-se a aplicação em automóveis e autopeças em 4º lugar com participação de 7,2 %.<sup>6</sup> Com relação às principais resinas consumidas no mercado brasileiro, o PP é o de maior destaque, com uma porcentagem de 20,3 %.<sup>6</sup> O uso desse polímero é de grande interesse devido a seu baixo custo e propriedades versáteis, como alta resistência química e a solventes, flexibilidade e durabilidade. Entretanto, sua aplicação é restrita devido às suas propriedades mecânicas e físicas limitadas.<sup>19</sup>

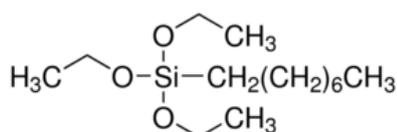
Considerando o crescimento do mercado automobilístico brasileiro e as vantagens na utilização de PP, esse trabalho busca desenvolver nanocompósitos de polipropileno, reforçados com argila hidrotalcita modificada com silanos, com o objetivo de obter materiais com propriedades térmicas e mecânicas superiores ao polipropileno puro, permitindo assim sua ampla aplicação nesse setor.

## 6. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 6.1 MATERIAIS

Os materiais usados na modificação da hidrotalcita e na preparação dos nanocompósitos foram:

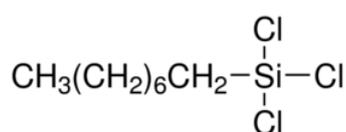
- Polipropileno H503, com índice de fluidez de 3,5 g/10 min (230°C / 2,16 kg) fornecido pela Braskem S/A;
- Argila Hidrotalcita (HDL) não modificada produzida pela Braskem S/A;
- Estabilizante térmico IB215;
- Trietoxioctilsilano com massa molar de 276,49 g.mol<sup>-1</sup> produzido pela Sigma Aldrich (Figura 21a);
- Tricloro(octil)silano com massa molar de 247,67 g.mol<sup>-1</sup> produzido pela Sigma Aldrich (Figura 21b);
- Trimetoxioctadecilsilano com massa molar de 374,67 g.mol<sup>-1</sup> produzido pela Sigma Aldrich (Figura 21c);
- Trimetoxi[3-(metilamino)propil]silano com massa molar de 193,32 g.mol<sup>-1</sup> produzido pela Sigma Aldrich (Figura 21d);
- Tolueno, comercializado pela Química Moderna;
- Água Deionizada.



Trietoxioctilsilano



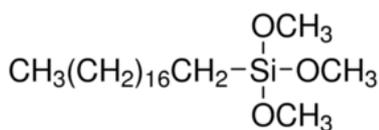
(a)



Tricloro(octil)silano



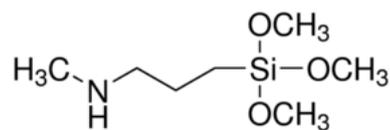
(b)



Trimetoxioctadecilsilano



(c)



Trimetoxi[3-(metilamino)propil]silano



(d)

Figura 21: Silanos usados nas modificações da hidrotalcita.

## 6.2 PREPARAÇÃO DA HDL MODIFICADA (HDL-M)

Com o objetivo de remover os ânions carbonato e água presentes entre as lamelas da argila, realizou-se uma etapa prévia de calcinação (HDL-C), em que a argila foi mantida em forno mufla durante 5 horas a 490 °C. Para promover a modificação superficial da hidrotalcita dissolveu-se 20 g de HDL-C em 200 mL de tolueno anidro. Essa mistura permaneceu sob agitação por 30 min para garantir a dispersão da argila no solvente. Sob atmosfera inerte adicionou-se lentamente 0,02 mol de silano. A mistura reacional foi mantida sob agitação por 6 h a 120 °C. Após esse período, as argilas modificadas (HDL-m) foram lavadas com o mesmo solvente para remover o silano não reagido. Após a filtração, as argilas foram colocadas em estufa a 80 °C até atingirem massa constante. A nomenclatura das nanopartículas bem como a composição correspondente está descrita na Tabela 2.

Tabela 2: Nomenclatura das nanopartículas.

Amostras	Silano
HDL	-
HDL-C	-
HDL-m [C <sub>8</sub> Si][trietóxi]	[C <sub>8</sub> Si][trietóxi]
HDL-m [C <sub>8</sub> Si][triclora]	[C <sub>8</sub> Si][triclora]
HDL-m [C <sub>18</sub> Si][trimetóxi]	[C <sub>18</sub> Si][trimetóxi]
HDL-m [C <sub>4</sub> NHSi][trimetóxi]	[C <sub>4</sub> NHSi][trimetóxi]

## 6.3 PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

Os nanocompósitos foram obtidos por processamento em estado fundido em uma extrusora Coperion modelo ZSK18K38 de rosca dupla co-rotatória com diâmetro de 18 mm e L/D = 44. As amostras foram submetidas a aquecimento, da zona de alimentação até o cabeçote da matriz, nas temperaturas de 160, 185, 190, 200, 200, 220, 220 °C com uma velocidade de 100 rpm. Às amostras adicionou-se um estabilizante térmico para evitar a degradação térmica do polímero durante o processamento.

Os corpos de prova para as análises mecânicas e morfológicas foram obtidos pela injeção dos nanocompósitos, previamente granulados em um peletizador Sagec SG-35, em uma injetora Battenfeld Plus 350. As amostras foram injetadas na forma de gravata usando um perfil de temperatura de 220-230 °C e temperatura do molde

de 60 °C. Para as análises térmicas as amostras foram prensadas em uma prensa hidráulica Carver, modelo 3710 a 190 °C, com objetivo de obter filmes dos nanocompósitos.

## **6.4 CARACTERIZAÇÕES DAS NANOPARTÍCULAS**

### **6.4.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier**

A modificação química da hidrotalcita foi verificada através de espectroscopia de infravermelho no modo FTIR-ATR (Reflectância Total Atenuada). As argilas modificadas foram analisadas em um equipamento Bruker Alpha, com 64 scans e resolução de 4 cm<sup>-1</sup> na faixa de 4000 a 500 cm<sup>-1</sup>.

### **6.4.2 Análise termogravimétrica (TGA)**

O comportamento térmico das HDLs-m foi verificado através da análise termogravimétrica em um equipamento TA Instruments QA50. As amostras foram aquecidas de 30 a 900 °C a uma taxa de 10°C min<sup>-1</sup> sob atmosfera de nitrogênio.

### **6.4.3 Análise Elementar (CHN)**

Com o objetivo de quantificar a incorporação dos silanos na argila o teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio das nanopartículas foi verificado através da análise elementar em um equipamento Perkin-Elmer 2400 CHN Elemental Analyzer.

### **6.4.4 Difração de raios-X (DRX)**

A estrutura cristalina das nanopartículas foi verificada através da difração de raios-X em um difratômetro da marca Siemens D500 equipado com radiação CuK $\alpha$  e operando com um comprimento de onda de 0,154 nm. Os difratogramas foram obtidos a uma taxa de 0,05° s<sup>-1</sup>.

### **6.4.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear**

O modo de ligação dos silanos com a superfície da argila e/ou silanos vizinhos foi verificado através da espectroscopia de ressonância magnética nuclear de silício (RMN <sup>29</sup>Si). O equipamento utilizado foi o Agilent 500 com campo magnético de 11,74 Tesla com tetrametilsilano (TMS) como referência externa.

#### **6.4.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão**

A morfologia das nanopartículas foi avaliada por microscopia eletrônica de transmissão (MET) em um microscópio do tipo JEOL JEM-1200 Ex II, com tensão de aceleração de 80 kV. As amostras, dissolvidas em tolueno seco e mantidas no ultrassom por 1 hora, foram colocadas no *grid* revestido com filme de carbono de 300 mesh.

### **6.5 CARACTERIZAÇÕES DOS NANOCOMPÓSITOS**

#### **6.5.1 Análise termogravimétrica (TGA)**

O comportamento térmico dos nanocompósitos foi verificado através da análise termogravimétrica em um equipamento TA Instruments QA50. Os filmes foram aquecidos de 30 a 700 °C a uma taxa de 20°C.min<sup>-1</sup> sob atmosfera de nitrogênio.

#### **6.5.2 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)**

As temperaturas de fusão e cristalização dos nanocompósitos foram obtidas através da calorimetria diferencial exploratória (DSC) em um equipamento TA Instruments QA20. As amostras foram aquecidas de 30 a 200 °C (isoterma por 5 minutos) com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C min<sup>-1</sup> sob atmosfera de nitrogênio. As medidas foram realizadas no primeiro resfriamento e no segundo ciclo de aquecimento.

#### **6.5.3 Ensaio de Tração**

Os ensaios de tração foram realizados em uma Máquina universal de ensaios Emic, modelo DL 2000 a uma velocidade de 50 mm min<sup>-1</sup> e comprimento inicial de 50 mm e extensômetro com deformação de até 25 mm. Para cada amostra foram utilizados 6 corpos de prova em forma de gravata do tipo I e tamanho conforme a norma ASTM D638.

#### **6.5.4 Resistência ao Impacto**

Os ensaios de resistência ao impacto foram realizados de acordo com a norma AS1M D256 em um equipamento ZWIK na qual os corpos de prova, depois de entalhados, eram presos verticalmente pela parte inferior sofrendo um impacto 4 J de energia de um martelo em forma de pêndulo.

## 7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 7.1 Caracterização das nanopartículas

O espectro de infravermelho da HDL não modificada apresenta bandas características de sua estrutura (Figura 22). A banda na faixa de 3200 a 3700  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a vibrações de estiramento O-H dos grupos hidroxilas da superfície da argila, o ombro em 3060  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído a ligações de hidrogênio entre a água e o ânion na região interlamelar e o ombro em 1560  $\text{cm}^{-1}$  corresponde à deformação angular das moléculas de água interlamelares.<sup>32</sup> O pico em 1366  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a vibrações do ânion carbonato e, por fim, os picos na faixa de 500 a 800  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos ao estiramento Mg-OH e Al-OH.<sup>65</sup>

Com relação ao espectro da HDL-C era esperado que, devido ao processo de calcinação, com exceção aos picos de absorção dos grupos Mg-OH e Al-OH, todas as demais bandas de absorção citadas não fossem detectadas.<sup>50</sup> Entretanto, um pequeno pico próximo a 1366  $\text{cm}^{-1}$ , indica que o  $\text{CO}_3^{2-}$  não foi totalmente removido pela etapa prévia de calcinação. A presença de uma pequena banda referente às –OH também é observada no espectro da HDL-C.

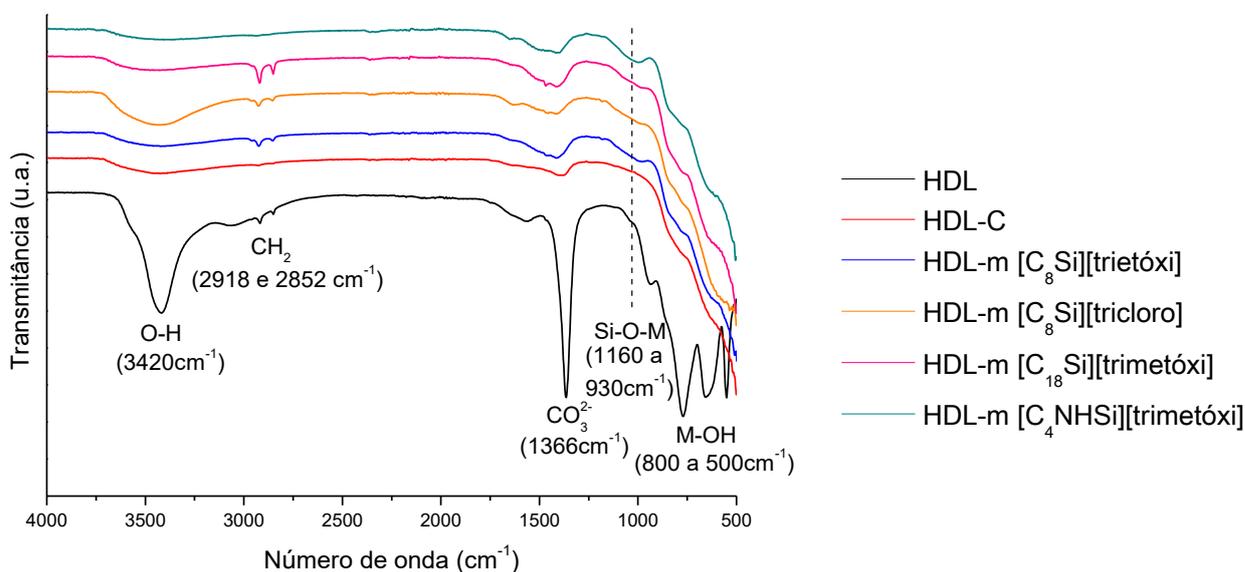


Figura 22: Espectros de infravermelho das amostras HDL, HDL-C e HDLs-m.

Nos espectros das HDLs-m, além das bandas de absorção correspondentes à ligação Mg-OH e Al-OH, é possível observar um ombro na faixa de 1160 a 930  $\text{cm}^{-1}$  correspondente à ligação Si-O-M.<sup>39</sup> A presença desse ombro evidencia que a argila

foi modificada superficialmente pelos silanos, através da condensação entre Si-OH e -OH da superfície de HDLs.<sup>39</sup>

Os picos em 2923 e 2849  $\text{cm}^{-1}$ , por sua vez, correspondem ao estiramento do grupo  $\text{CH}_2$  presente nas cadeias alquílicas dos silanos.<sup>47</sup> Esses picos foram evidentes nas amostras HDL-m  $[\text{C}_8\text{Si}][\text{trietóxi}]$ , HDL-m  $[\text{C}_8\text{Si}][\text{triclora}]$  e HDL-m  $[\text{C}_{18}\text{Si}][\text{trimetóxi}]$ , sendo que uma maior intensidade foi observada quando a modificação foi realizada com o silano de maior cadeia alquílica  $[\text{C}_{18}\text{Si}][\text{trimetóxi}]$ . O espectro da HDL também apresenta picos nessa região, porém estes corresponderiam a alguma impureza na argila, uma vez que estes não são picos característicos da hidrotalcita. É possível observar ainda um alargamento do pico próximo à 1366  $\text{cm}^{-1}$  para comprimentos de onda maiores, que pode ser explicado pela presença da banda referente a deformação do tipo tesoura de  $-\text{CH}_2$  em 1460  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>47</sup>

Uma vez que não foi utilizada água em nenhum momento da filtração, uma possível explicação para o aparecimento de bandas referentes ao estiramento  $-\text{OH}$  na amostra HDL-m  $[\text{C}_8\text{Si}][\text{triclora}]$  é que esta corresponderia às hidroxilas que não reagiram durante a silanização. Como foi verificado para esta amostra modo de ligação bidentado, pode ter havido um impedimento estérico para que a grafitização ocorresse em todas as  $-\text{OH}$  presentes na superfície da argila.

Além disso, para as amostras HDL-m  $[\text{C}_8\text{Si}][\text{triclora}]$  verifica-se um deslocamento da banda de  $-\text{OH}$  para comprimentos de onda maiores (banda centrada em 3432  $\text{cm}^{-1}$ ), quando comparado à HDL pura (banda centrada em 3418  $\text{cm}^{-1}$ ). Essa mudança indica que a superfície da argila passa de um caráter hidrofílico, para um caráter hidrofóbico.<sup>39</sup> Essa mudança é justificada, pois com a modificação ocorre a grafitização do silano, com uma cadeia apolar, na superfície da HDL.

Qi Tao *et al.*<sup>66</sup> estudaram o efeito da utilização de diferentes silanos na modificação da hidrotalcita, conforme Figura 23. Ao comparar clorotrimetilsilano (TMCS) e o dietoxidimetilsilano (DMDES) verificaram que apenas o TMCS é capaz de se ligar covalentemente à superfície da HDL. A justificativa para esse comportamento é que o cloro presente no TMCS apresenta reatividade à hidrólise superior aos grupos etóxi (presentes no DMDES). Assim, o TMCS pode ser facilmente hidrolisado e grafitado na superfície da HDL enquanto o DMDES não pode. Além disso, avaliaram silanos com o mesmo grupo hidrolisável, porém com cadeias laterais diferentes. Ao comparar o efeito da utilização do DMDES, cuja cadeia é apolar, com o (3-aminopropil)trietoxisilano (APTES), que apresenta grupamento amina, verificaram que

uma estrutura grafitizada só é alcançada pelo uso do APTES, uma vez que o  $-NH_2$  atua como um catalisador básico da reação de graftização.

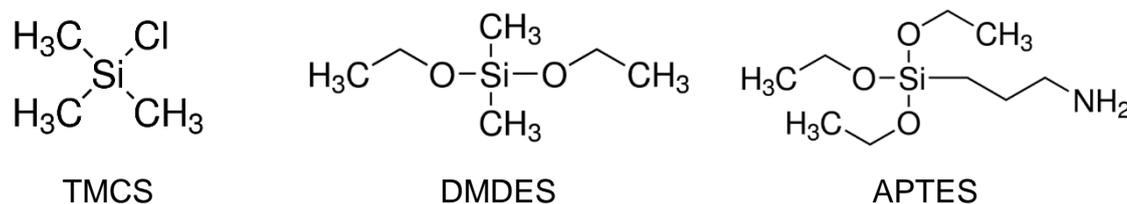


Figura 23: Silanos estudados por Qi Tao et.al.<sup>66</sup>

No entanto, no caso da HDL-m [C<sub>4</sub>NHSi][trimetóxi], não foram verificados as bandas referentes ao estiramento de  $-NH_2$  (em aproximadamente 3200 cm<sup>-1</sup>) ou à deformação angular do tipo tesoura (entre 1450 e 1600 cm<sup>-1</sup>) das amina presentes na estrutura do silano.<sup>67</sup>

Para avaliar o teor de incorporação dos silanos obtido com a modificação química, foi realizada a análise elementar de HDL, HDL-C e HDLs-m. Os resultados obtidos para as amostras estão apresentados na Tabela 6. Como esperado, a HDL-C apresenta menores teores de C e H, com relação à HDL, pois durante o processo de calcinação a água e o carbonato interlamelares foram removidos.

Tabela 3: Análise Elementar CHN das amostras HDL, HDL-C e HDLs-m.

Amostra	%C	%H	%N
HDL	4,56	4,14	0
HDL-C	1,3	1,98	0
HDL-m [C <sub>8</sub> Si][trietóxi]	4,77	1,26	0
HDL-m [C <sub>8</sub> Si][triclora]	4,76	2,04	0
HDL-m [C <sub>18</sub> Si][trimetóxi]	7,40	1,74	0
HDL-m [C <sub>4</sub> NHSi][trimetóxi]	4,22	1,24	0,76

Os maiores teores de carbono e hidrogênio encontrados foram para as amostras modificadas com os silanos [C<sub>8</sub>Si][trietóxi], [C<sub>8</sub>Si][triclora] e [C<sub>18</sub>Si][trimetóxi]. Para este um maior teor de C (7,40 %) é observado devido a presença de uma maior cadeia alquílica.

Embora os picos referentes à  $-NH_2$  não tenham sido observados por FTIR, a análise elementar confirma a presença de nitrogênio, e conseqüentemente do silano

[C<sub>4</sub>NHSi][trimetóxi] na amostra modificada. Entretanto, o baixo teor observado pode explicar a ausência desses picos nos espectros da HDL-m [C<sub>4</sub>NHSi][trimetóxi].

Através da difração de raios-X (DRX) foi possível analisar a estrutura das amostras após a silanização. Os difratogramas obtidos para HDL, HDL-C e HDL-m são apresentados na Figura 24. A HDL apresenta uma estrutura lamelar cristalina com espaçamento basal característico de 0,76 nm ( $2\theta = 11,7^\circ$ ) correspondente ao plano d<sub>003</sub>. Além destes, há picos referentes aos planos (006), (012), (015) e (018) em  $23,4^\circ$ ,  $34,8^\circ$ ;  $39,4^\circ$  e  $46,8^\circ$ ; respectivamente.<sup>65</sup>

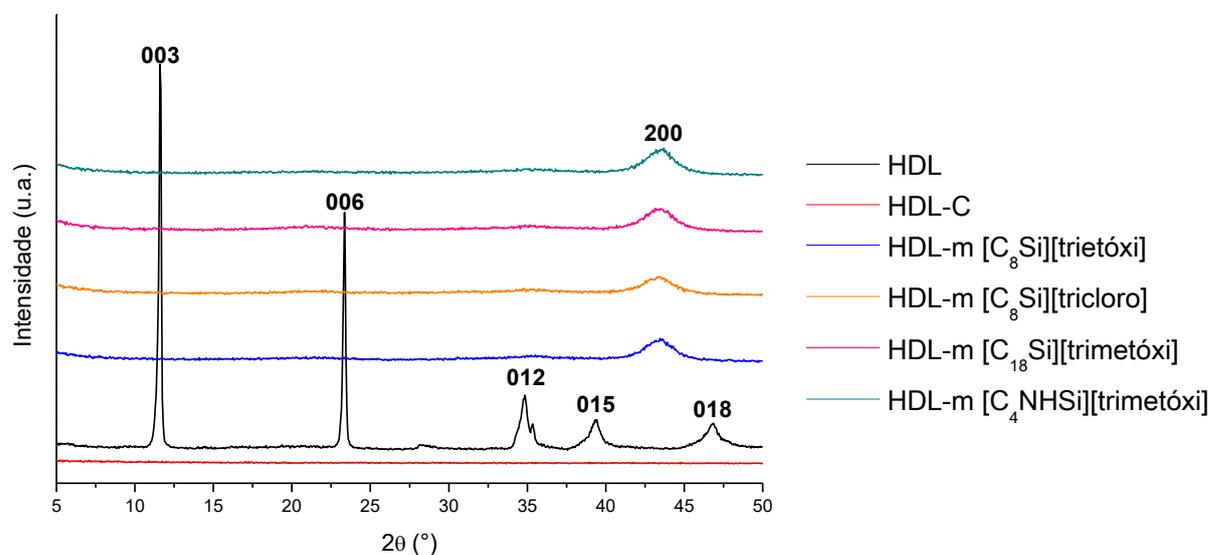


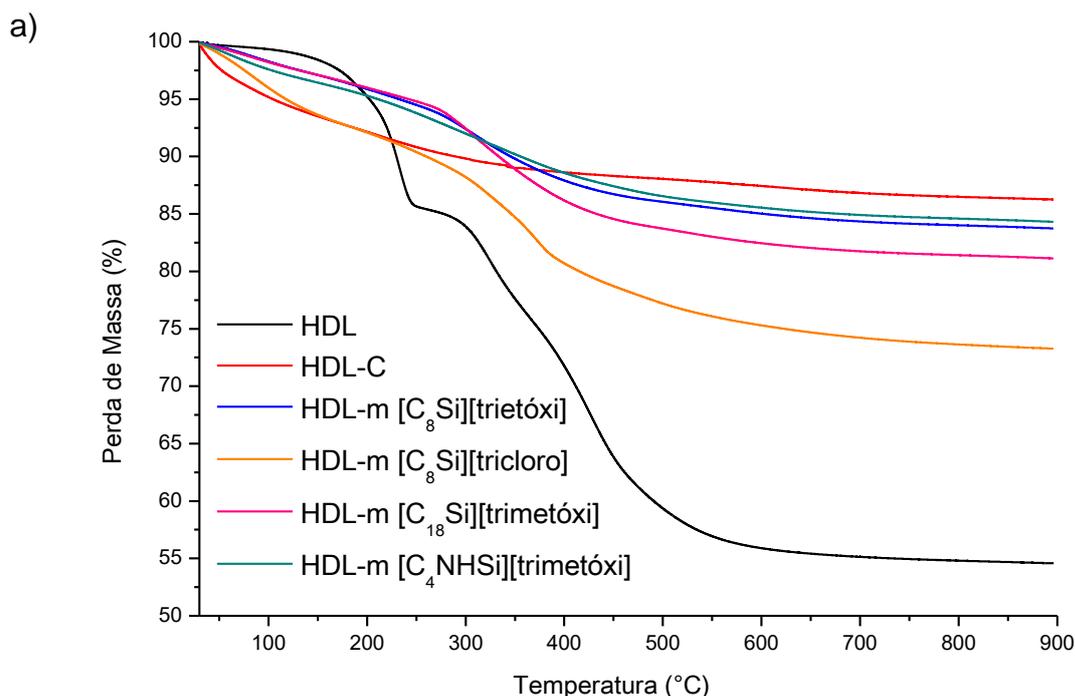
Figura 24: Difratogramas da HDL, HDL-C e das HDLs-m variando de  $5^\circ$  a  $50^\circ$ .

O difratograma obtido para HDL-C é coerente com o processo de calcinação ao qual a amostra foi submetida, uma vez que o mesmo promove a perda de sua estrutura ordenada. Já os difratogramas das HDL-m não apresentam os picos de reflexão característicos da HDL, indicando que o processo de regeneração, através da modificação com os silanos, foi ineficiente, uma vez que não permitiu que a argila recuperasse a sua estrutura ordenada. Essa amostra passa a apresentar apenas um pico de reflexão em  $44^\circ$  referente ao plano (200), que corresponde à formação do periclásio, uma fase de óxido misto com estrutura do tipo MgO.<sup>65</sup>

Esse resultado é diferente do obtido por Qi Tao *et al.*,<sup>50</sup> uma vez que modificaram a superfície da HDL com APTES e obtiveram difratogramas de raios-x para as amostras modificadas similares à argila pura. As amostras modificadas apresentaram reflexões mais intensas, indicando uma maior cristalinidade da amostra

modificada com o silano. Além disso, não foi observado um aumento no espaçamento basal (deslocamento no sentido de menores valores de  $2\theta$ ), indicando que as moléculas de APTES estariam dispostas apenas na superfície externa da argila.

As curvas de perda de massa (TGA), Figura 25a, e da derivada da perda de massa (DTG), Figura 21b, apresentam três significativos eventos térmicos para a HDL pura. A primeira perda de massa (14,15 %), na faixa de temperatura de 200-270 °C, conforme o pico da derivada (Figura 25b), é atribuída à perda de água presente entre as lamelas da argila.<sup>65</sup> Já o evento térmico, em torno de 330 °C, ocorre em virtude da degradação dos ânions carbonato também intercalados entre as camadas da HDL, correspondendo a uma perda de massa de 8,18 %.<sup>50</sup> O último evento, na faixa de 400-490 °C, é relativo a desidroxilação dos metais (Al e Mg) presentes na estrutura da hidrotalcita, com uma perda de massa de 20,82 %.<sup>65</sup>



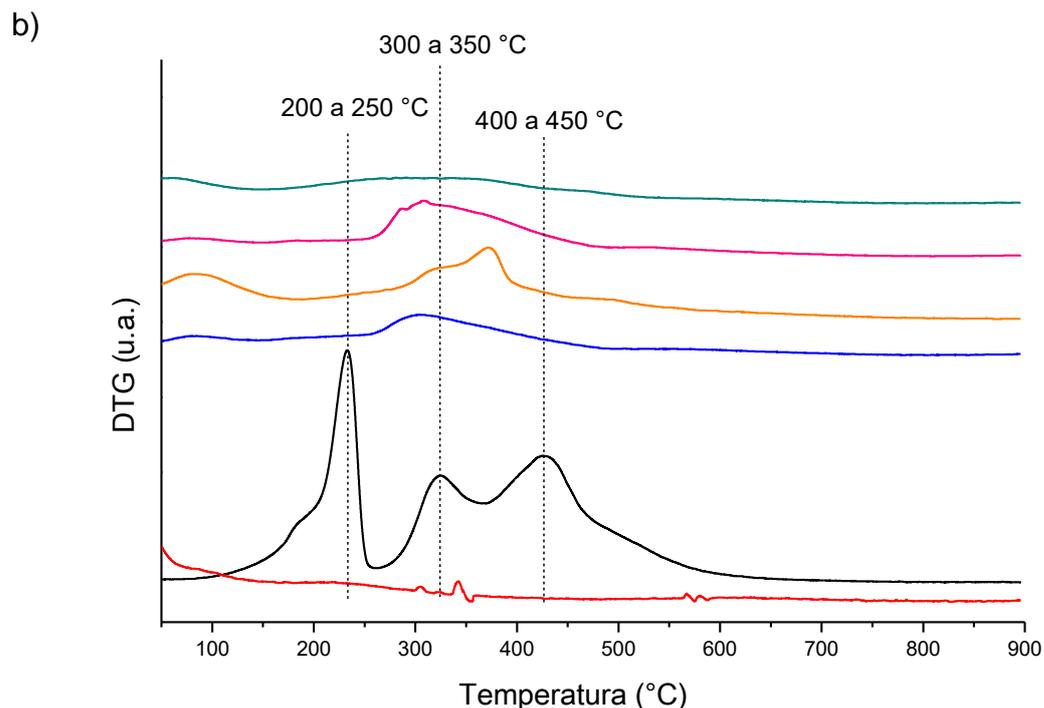


Figura 25: a) Curvas de TGA e b) curvas de DTGA para as amostras de HDL, HDL-c e HDLs-m com os silanos.

As curvas das amostras de HDL-m não apresentaram os três eventos térmicos característicos de decomposição térmica da HDL, uma vez que a modificação foi feita a partir da HDL-C. Além disso, as HDL-m apresentaram perdas de massas superiores a da HDL-C, que podem ser atribuídas à decomposição das moléculas orgânicas presentes na estrutura dos silanos empregados na modificação da superfície da HDL.<sup>47</sup>

O teor de grafitação dos silanos na superfície da HDL depende tanto do número de grupos hidrolisáveis quanto da natureza dos mesmos.<sup>47</sup> A maior perda de massa foi obtida para a amostra HDL-m [C<sub>8</sub>Si][triclouro], indicando que um maior teor de graftização é obtido quando se utiliza silanos contendo cloro como grupo hidrolisável.

Entre silanos que apresentam como grupos hidrolisáveis etóxi, não foi observada uma diferença significativa na perda de massa. Com relação aos silanos cujos grupos hidrolisáveis são metóxi, a maior perda de massa foi observada para a amostra HDL-m [C<sub>18</sub>Si][trimetóxi]. Esse resultado é coerente, uma vez que a modificação foi realizada com o silano que apresenta a maior cadeia lateral. Assim, o

maior pico de derivada na faixa de 300 a 380°C, correspondente à decomposição das moléculas orgânicas, é observado para essa amostra.

A ausência do evento referente à perda de água, indica o consumo de hidroxilas durante a graftização entre Si-OH e -OH na superfície da argila.<sup>67</sup> Esse comportamento é observado nas HDLs-m onde os silanos apresentavam metóxi ou etóxi como grupo hidrolisável. Em contrapartida, amostras modificadas com silanos com cloro como GH apresentaram um evento térmico entre 80 a 180 °C, conforme pico da derivada, corresponde à perda de água. Esse resultado corrobora a presença das bandas correspondente ao estiramento de -OH obtidos nos espectros de FTIR. Com relação a esse evento térmico foi verificado um teor de perda de massa de 6,73 % para HDL-m [C<sub>8</sub>Si][triclouro]. Esse resultado indica que durante a graftização não foram consumidas todas as -OH presentes na superfície da argila.

Através do RMN de <sup>29</sup>Si foi possível confirmar a formação da ligação covalente entre silanos e a superfície da HDL para todas as modificações realizadas, pela presença de ligações de siloxano M-O-Si (M = Al ou Mg).<sup>30</sup> Para descrever essas ligações utiliza-se a notação T<sup>n</sup>, onde n corresponde ao número de estruturas de “ponte de O” formadas entre a argila e o silano e/ou entre os silanos vizinhos.<sup>50</sup> O sinal dos picos foi obtido através dos espectros de RMN <sup>29</sup>Si (Figura 26), sendo que em todas amostras foi observado apenas um tipo de estrutura.

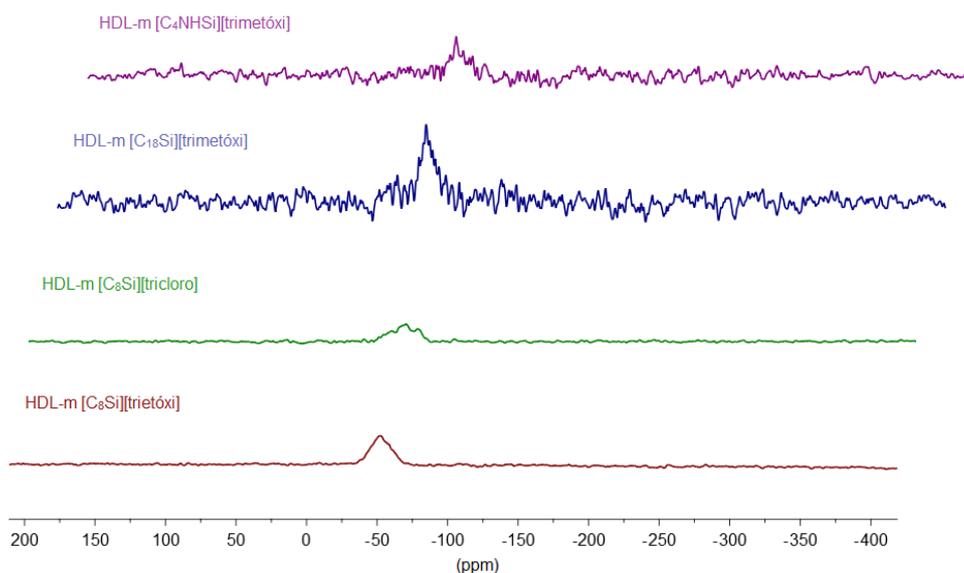
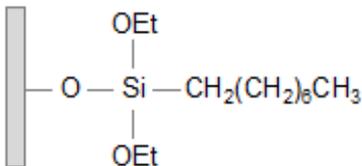
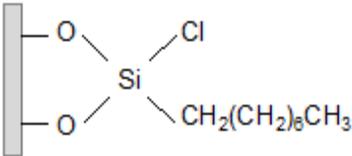
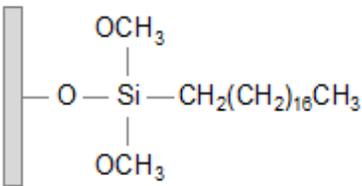
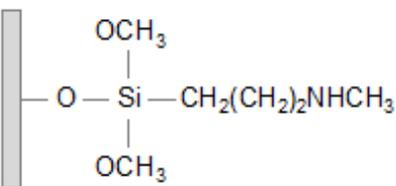


Figura 26: Espectros de RMN das HDLs-m.

A Tabela 7 apresenta as estruturas obtidas após a modificação da HDL com os silanos, bem como o sinal obtido a partir dos espectros e o modo de ligação correspondente. O RMN realizado para HDL-m [C<sub>8</sub>Si][trietóxi] registrou um pico em -51,97 ppm, indicando uma estrutura monodentada (T<sup>1</sup>). Comportamento semelhante é observado para HDL-m [C<sub>18</sub>Si][trimetóxi] e HDL-m [C<sub>4</sub>NHSi][trimetóxi], que registraram picos em -50,46 e -50,40 ppm respectivamente, indicando novamente uma estrutura monodentada (T<sup>1</sup>).

Tabela 4: Modos de ligação das amostras de argila modificada.

Amostras	Sinal (ppm)	Modo de Ligação	Representação
HDL-m [C <sub>8</sub> Si][trietóxi]	-51,97	T <sup>1</sup>	
HDL-m [C <sub>8</sub> Si][triclora]	-57,04	T <sup>2</sup>	
HDL-m [C <sub>18</sub> Si][trimetóxi]	-50,46	T <sup>1</sup>	
HDL-m [C <sub>4</sub> NHSi][trimetóxi]	-50,40	T <sup>1</sup>	

Estruturas de graftização diferentes são verificadas quando se utiliza silanos que apresentam Cl como grupo hidrolisável. A HDL-m [C<sub>8</sub>Si][triclora] apresentou um pico em -57,04 ppm, característico de uma estrutura bidentada (T<sup>2</sup>).

Qi. Tao et al. observaram que o uso de surfactante na silanização aumenta a chance de obter estruturas bi e tridentadas. Isso ocorre, pois o surfactante interage com as hidroxilas da superfície antes do silano, deixando assim menos hidroxilas

disponíveis para a silanização. Por outro lado, em um sistema sem surfactante, o silano fica disperso, o que diminui a chance de condensar um com outro. Como consequência observa-se uma maior população de estrutura T<sup>1</sup> das amostras.<sup>68</sup>

No caso dos silanos estudados, foi observada uma estrutura bidentada apenas para a amostra HDL-m [C<sub>8</sub>Si][triclouro], indicando que a presença do cloro como grupo hidrolisável favorece esse comportamento. Esse modo de ligação cria um impedimento estérico para que outras moléculas de silano possam se aproximar das hidroxilas presentes na superfície da argila. Como consequência, se observa a presença de H<sub>2</sub>O na amostra HDL-m [C<sub>8</sub>Si][triclouro], através das análises de IR e TGA.

A morfologia das amostras HDL, HDL-C e HDL-m foi investigada através da microscopia eletrônica de transmissão (MET). Nas imagens da HDL (Figura 27) observam-se partículas arredondadas dispostas aleatoriamente.<sup>50</sup> Observa-se ainda a sobreposição de camadas de argilomineral, além de partículas com regiões mais claras.

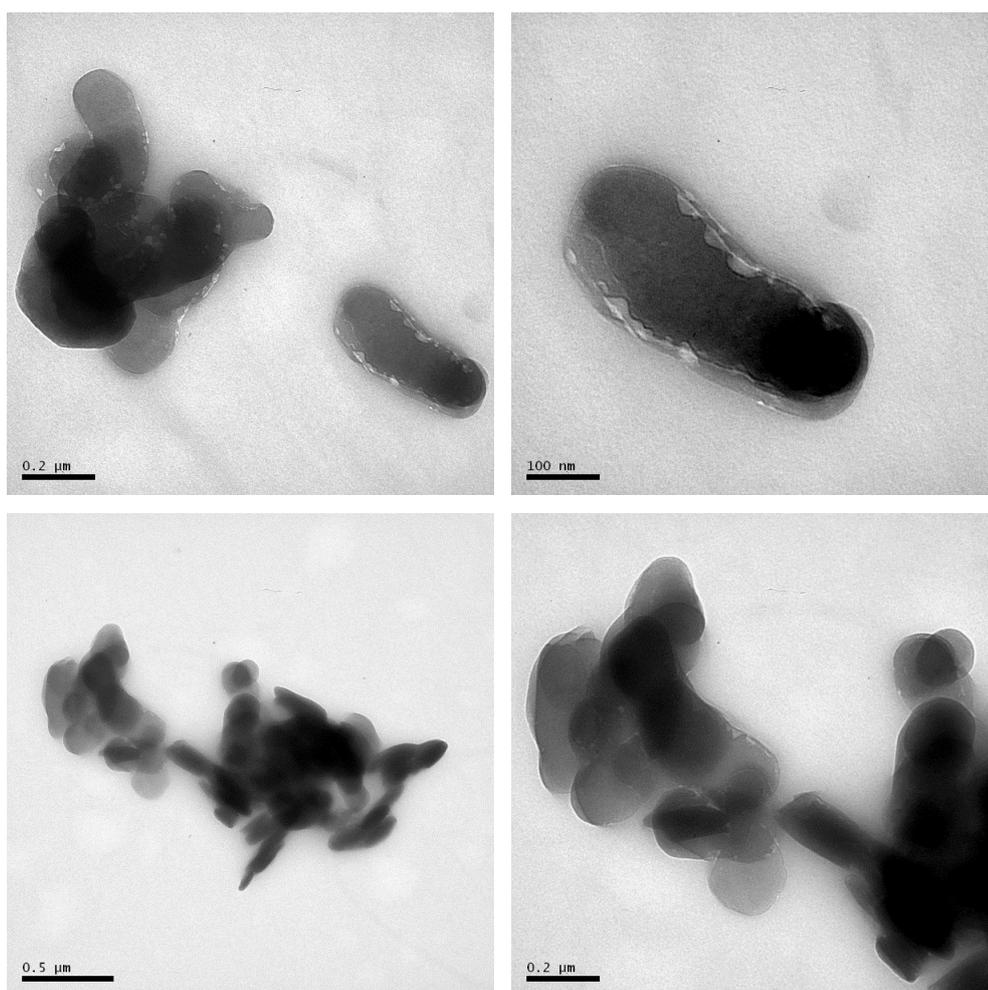


Figura 27: Micrografias de MET da HDL.

O processo de calcinação alterou a morfologia da argila. A HDL-C (Figura 28) passou a apresentar aglomerados com partículas esféricas menores que na HDL. Em pontos isolados observa-se lamelas de argila dobradas, em estruturas fibrosas. Além disso, nota-se a ausência dos pontos claros, os quais estavam presentes na amostra pura, o que poderia indicar que esses pontos seriam o carbonato presente na região interlamelar da argila, o qual foi removido pelo processo de calcinação.

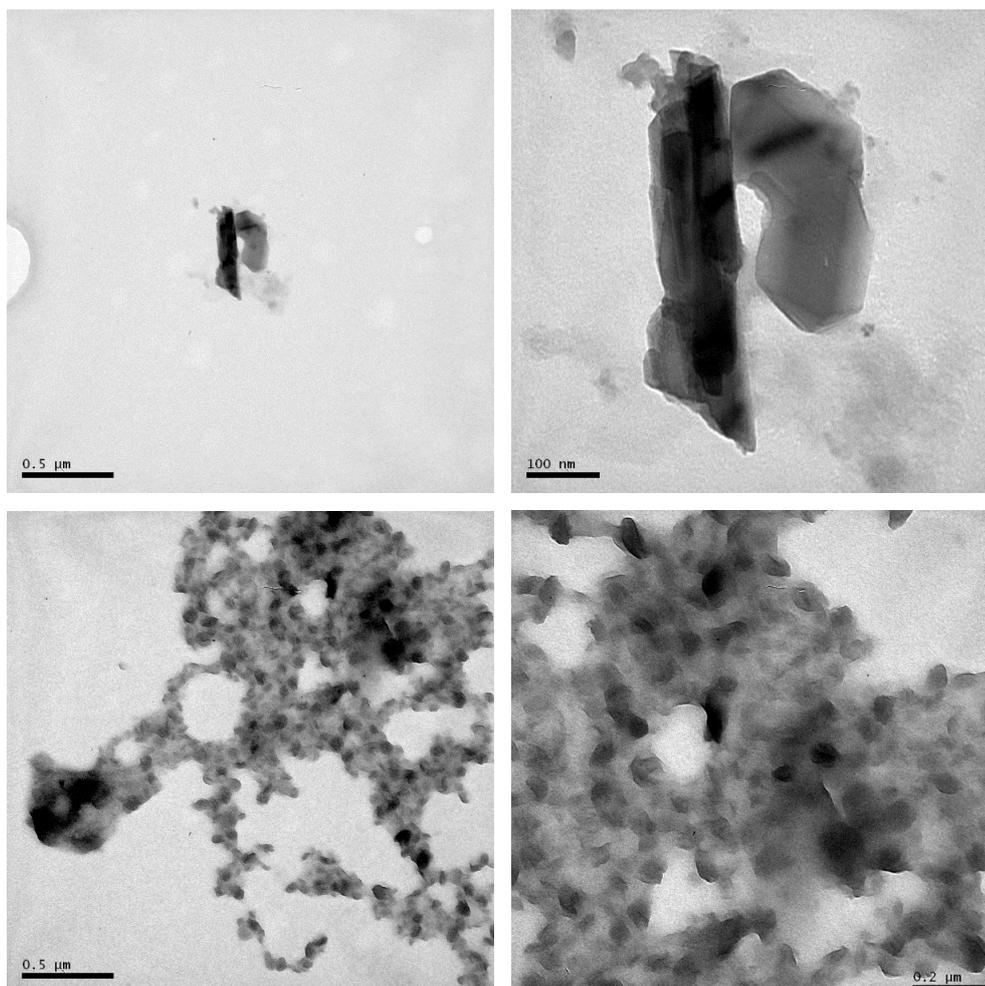


Figura 28: Micrografias de MET da HDL-C.

A HDL-m [C<sub>8</sub>Si][trietóxi] (Figura 29) apresenta morfologia semelhante à HDL-C, uma vez que a modificação foi realizada a partir da argila calcinada. Assim, o uso dos silanos na modificação da hidrotalcita promove mudança na morfologia e no tamanho dos cristais de HDL-m. A HDL-m [C<sub>8</sub>Si][trietóxi] apresenta partículas esféricas maiores e aglomeradas.<sup>32</sup> Além disso, há a presença de regiões fibrosas, em que as lamelas da argila encontram-se sobrepostas.

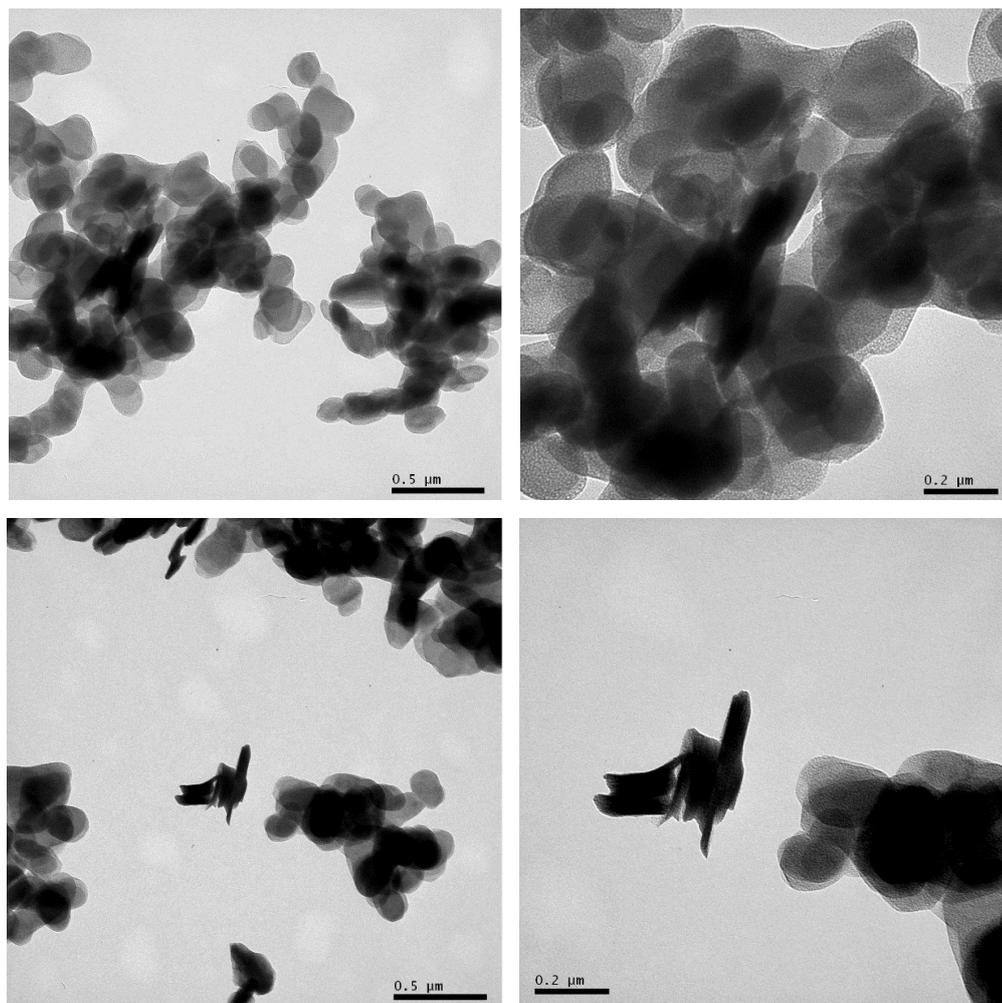


Figura 29: Micrografias de MET da HDL-m  $[C_8Si][\text{trietóxi}]$ .

## 7.2 Caracterização dos nanocompósitos de PP/HDL

Os resultados obtidos por TGA e DSC estão apresentados na Tabela 8. Um aumento na estabilidade térmica do PP foi obtido tanto pelo uso da HDL pura quanto das HDL-modificadas. No entanto, um aumento expressivo de  $19^\circ\text{C}$  ( $T_{10\%}$ ) e de  $17^\circ\text{C}$  ( $T_{50\%}$ ) foi obtido para o nanocompósito PP/HDL-m  $[C_8Si][\text{trietóxi}]$ . Aumento menos expressivo foi obtido para a amostra preparada com o silano  $[C_8Si][\text{triclora}]$ , sendo esse de apenas  $5^\circ\text{C}$  para ambas as temperaturas de decomposição  $T_{10\%}$  e  $T_{50\%}$ . A explicação para tais resultados pode estar na diferença de comportamento dos grupos hidrolisáveis desses silanos, uma vez que ambos apresentam a mesma cadeia lateral. O silano  $[C_8Si][\text{triclora}]$  se liga de forma bidentada à superfície da argila, enquanto o silano  $[C_8Si][\text{trietóxi}]$  apresenta modo de ligação monodentado, o que pode ter favorecido uma maior dispersão das lamelas da argila.<sup>48</sup> Com relação aos silanos

[C<sub>18</sub>Si][trimetóxi] e [C<sub>4</sub>NHSi][trimetóxi] há um aumento expressivo apenas em [C<sub>4</sub>NHSi][trimetóxi], na qual o grupo lateral é uma amina secundária.

Tabela 5: Nomenclatura e composição das nanopartículas.

Amostras	TGA (°C)			DSC (°C)	
	T <sub>10%</sub>	T <sub>50%</sub>	T <sub>P</sub>	T <sub>m</sub>	T <sub>c</sub>
PP	285	337	349	161	119
PP/ HDL	292	350	372	163	117
PP/ HDL-C	294	348	362	162	118
PP/ HDL-m [C <sub>8</sub> Si][trietóxi]	304	354	359	164	118
PP/ HDL-m [C <sub>8</sub> Si][triclora]	290	342	352	162	119
PP/ HDL-m [C <sub>18</sub> Si][trimetóxi]	288	338	347	159	114
PP/ HDL-m [C <sub>4</sub> NHSi][trimetóxi]	294	345	356	160	118

Quanto à temperatura de fusão não se observa mudanças expressivas entre as amostras estudadas. Com relação à temperatura de cristalização, um abaixamento de 5 °C é observado para o nanocompósito PP/ HDL-m [C<sub>18</sub>Si][trimetóxi]. Uma vez que essa amostra foi preparada a partir do silano com a maior cadeia lateral era esperada uma maior afinidade com as cadeias do PP, entretanto o resultado obtido indica que a nanopartícula pode estar aglomerada ao longo da matriz de PP.

Os resultados de resistência ao impacto e ensaio de tração estão apresentados na Tabela 9 e Figura 30. A adição da HDL ao PP não promoveu um aumento de sua resistência ao impacto, no entanto o uso da HDL-C promoveu uma redução de 33% nessa propriedade. Este resultado indica que argila calcinada tornou o PP mais frágil em virtude da presença de estruturas aglomeradas que podem atuar como pontos de tensão. Com relação ao módulo elástico, ocorreu uma redução para a amostra PP/HDL, quando comparada ao PP puro. Este resultado mostra que a argila pura não está atuando como agente reforçante.

Tabela 6: Propriedades mecânicas das amostras estudadas.

Amostra	Resistência ao impacto	Módulo Elástico
	(J/m)	(MPa)
PP	22 ± 4	1525 ± 50
PP/ HDL	22 ± 4	1480 ± 21
PP/HDL-C	17 ± 2	1504 ± 58
PP/ HDL-m [C <sub>8</sub> Si][trietóxi]	61 ± 6	1878 ± 15
PP/ HDL-m [C <sub>8</sub> Si][triclouro]	21 ± 5	1765 ± 98
PP/ HDL-m [C <sub>18</sub> Si][trimetóxi]	19 ± 3	1755 ± 70
PP/ HDL-m [C <sub>4</sub> NHSi][trimetóxi]	19 ± 5	1709 ± 65

Por outro lado, aumentos significativos no módulo elástico foram obtidos para todas as amostras modificadas. Tais resultados mostram que a modificação superficial da hidrotalcita com silanos aumentou a compatibilidade entre a carga e a matriz polimérica. Contudo, apesar do aumento da rigidez do PP observado pelo aumento no módulo elástico, não ocorreram perdas na resistência ao impacto das amostras modificadas, em relação ao polímero puro.

Dentre as amostras preparadas com silanos com etóxi como grupo hidrolisável, foi observado um aumento expressivo (200 %) na resistência ao impacto apenas para PP/HDL-m [C<sub>8</sub>Si][trietóxi] em comparação ao PP, além de um aumento de 23 % no módulo elástico. Este incremento na rigidez da matriz polimérica, sem perdas na resistência ao impacto evidencia que este silano atuou eficientemente como agente de acoplamento promovendo uma dispersão mais homogênea da HDL.<sup>48</sup>

Para a amostra PP/ HDL-m [C<sub>8</sub>Si][triclouro] a natureza do grupo hidrolisável (Cl) não influenciou a resistência ao impacto dos nanocompósitos, em comparação ao PP. No entanto, com relação à PP/HDL-C observou-se um aumento de 19 %. Por fim, para as amostras modificadas a partir de silanos com metóxi como grupo hidrolisável foi observada um aumento da resistência ao impacto de 12 % quando comparado à PP/HDL-C. Entretanto, esse aumento não permitiu obter nanocompósitos com uma resistência ao impacto superior ao PP. Já com relação ao módulo elástico, essas amostras não apresentaram diferença significativa, indicando que um aumento da cadeia lateral não influenciou a tração dessas amostras.

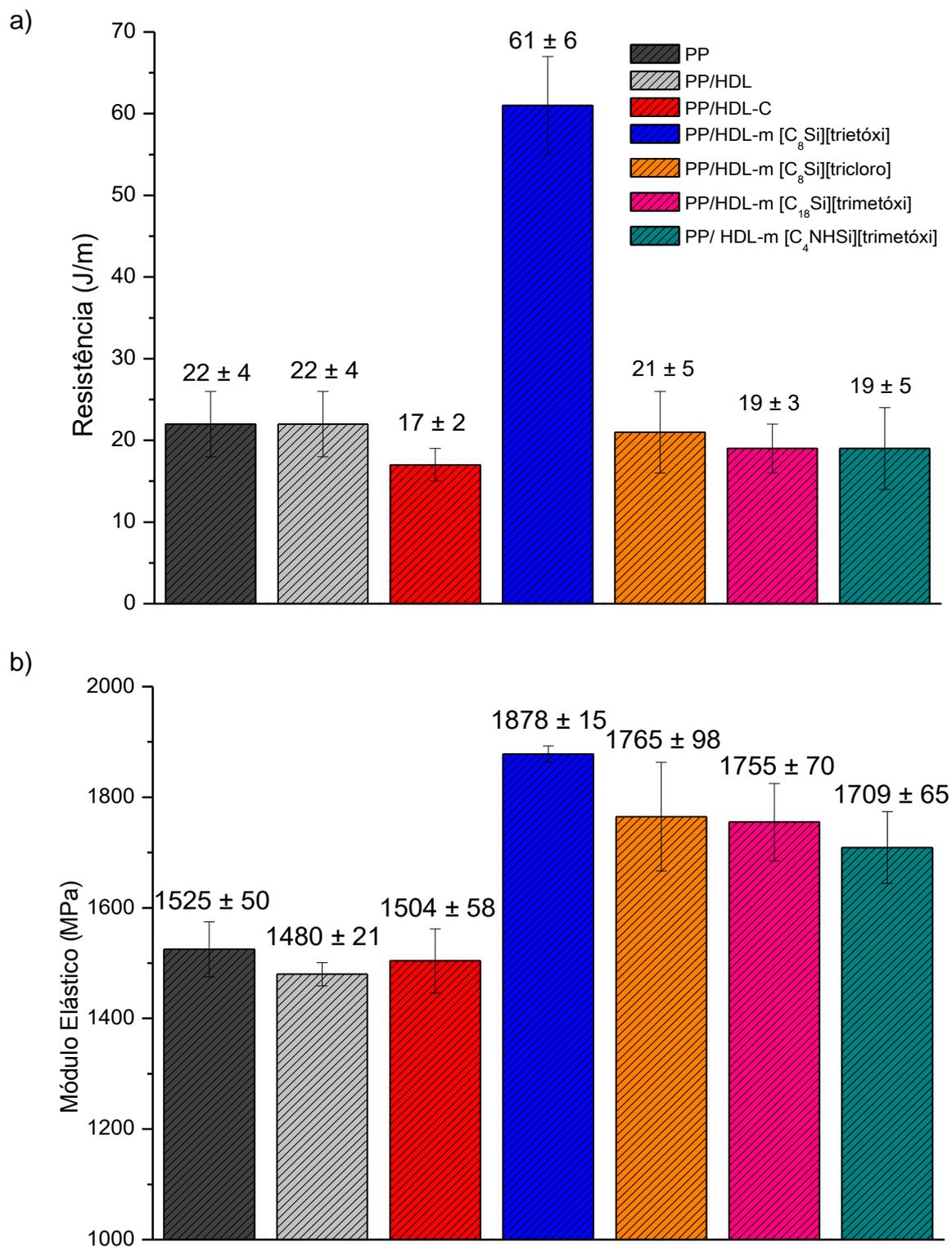


Figura 30 - a) Resistência ao impacto e b) Módulo elástico das amostras de PP, PP/HDL, PP/HDL-C e PP/HDL-m.

## 8. ANÁLISE DE CUSTO

O desenvolvimento de novos materiais envolve a análise de custo de produção, com o objetivo de viabilizar sua aplicação no mercado desejado. Neste trabalho, a obtenção de nanocompósitos de PP para aplicação no setor automobilístico envolve duas etapas principais: a modificação química da hidrotalcita e a obtenção do nanocompósito através do processamento em estado fundido. Por questões de logística, essas duas etapas são desenvolvidas separadamente.

Na primeira etapa, considera-se o custo da argila hidrotalcita, dos silanos utilizados na modificação, bem como do solvente utilizado no processo. Para a produção de 1 Kg de HDL-m, é necessário aproximadamente 1 Kg de HDL, 10 L de solvente e 1 mol de silano. A Tabela 3 apresenta o custo desses itens na quantidade acima descrita.<sup>58-63</sup>

Tabela 7: Custo das matérias primas utilizadas na etapa de modificação química da argila.

Amostras	Custo
HDL	R\$ 680,00
Tolueno	R\$ 280,00
[C <sub>8</sub> Si][trietóxi]	R\$ 227,79
[C <sub>8</sub> Si][triclóro]	R\$ 1087,27
[C <sub>18</sub> Si][trimetóxi]	R\$ 11660,04
[C <sub>4</sub> NHSi][trimetóxi]	R\$ 2680,70

A partir desse levantamento de dados, é possível calcular o custo de produção de 1 Kg de cada HDL-m, conforme Tabela 4. O maior custo de produção da HDL-m [C<sub>18</sub>Si][trimetóxi] está relacionado ao silano que apresenta 18 carbonos na cadeia principal. Por outro lado, um menor custo de produção para HDL-m é observado para aquela modificação que utiliza o silano com uma menor cadeia principal (8 carbonos) e grupos alquila como grupos hidrolisáveis. Assim, comparando as modificações acima citadas, o custo de produção de 1 Kg de HDL-m [C<sub>18</sub>Si][trimetóxi] é cerca de 10 vezes maior do que aquele necessário para produzir 1 Kg de HDL-m [C<sub>8</sub>Si][trietóxi].

Tabela 8: Custo de produção de 1Kg de HDL-m a partir de diferentes silanos.

Amostras	Custo de Produção
HDL-m [C <sub>8</sub> Si][trietóxi]	R\$ 1.187,79
HDL-m [C <sub>8</sub> Si][tricloro]	R\$ 2.047,27
HDL-m [C <sub>18</sub> Si][trimetóxi]	R\$ 12.620,04
HDL-m [C <sub>4</sub> NHSi][trimetóxi]	R\$ 3.640,75

Sabe-se que esse valor não corresponde fielmente ao valor de compra e/ou produção da HDL-m, entretanto seguimos a análise sabendo que essa é um cálculo aproximado e não expressa com exatidão o custo de produção desse material em escala industrial, uma vez que esse valor não é simples de ser mensurado.

A segunda etapa do processo, envolve a obtenção dos nanocompósitos com 2 % de carga. Dessa maneira, para a produção de 1Kg de nanocompósito utiliza-se 980 g de polímero e 20 g de nanopartícula (HDL-m). A Tabela 5 apresenta o custo de produção dos nanocompósitos a partir das diferentes HDLs-m, utilizando como base R\$ 420,00/Kg de polipropileno.<sup>64</sup>

Tabela 9: Tabela com o preço dos nanocompósitos a partir de diferentes HDLs-m.

Amostras	Custo de Produção
PP/ HDL-m [C <sub>8</sub> Si][trietóxi]	R\$ 435,36
PP/ HDL-m [C <sub>8</sub> Si][tricloro]	R\$ 452,55
PP/ HDL-m [C <sub>18</sub> Si][trimetóxi]	R\$ 664,00
PP/ HDL-m [C <sub>4</sub> NHSi][trimetóxi]	R\$ 484,41

Por fim, ao comparar o custo do polímero puro com os nanocompósitos produzido a partir de HDL-m, observa-se um aumento do custo que varia de aproximadamente 2 % para HDL-m [C<sub>8</sub>Si][trietóxi] a 58 % para HDL-m [C<sub>18</sub>Si][trimetóxi]. O resultado obtido é positivo, principalmente considerando a modificação realizada com o silano de menor cadeia lateral e três grupos etóxi, indicando que esse silano apresenta grande potencial na modificação da hidrotalcita, considerando a questão econômica do processo.

Salienta-se que os custos calculados aqui envolvem apenas as matérias primas utilizadas tanto para a produção das nanopartículas quanto dos nanocompósitos. Para avaliar a viabilidade industrial dos nanocompósitos de PP/HDL-m, deve-se ainda

considerar os custos de mão de obra, dos processos químicos e de processamento envolvido na produção dos nanocompósitos. Além dos custos administrativos de uma indústria.

## 9. CONCLUSÃO

A presença do ombro em  $1160$  a  $930\text{ cm}^{-1}$ , correspondente à ligação Si-O-M, nos espectros de IR das HDLs-m evidencia que a argila foi modificada superficialmente por todos os silanos estudados. Os espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  corroboram esse resultado e permitem identificar um modo de ligação bidentado apenas para a modificação realizada com  $[\text{C}_8\text{Si}][\text{triclouro}]$ . Além disso, um maior teor de perda de massa foi obtido na modificação realizada com este silano, indicando um maior teor de graftização quando opta-se por silanos contendo Cl como grupo hidrolisável.

Ao comparar as amostras PP/HDL-m  $[\text{C}_8\text{Si}][\text{trietóxi}]$  e PP/ HDL-m  $[\text{C}_8\text{Si}][\text{triclouro}]$  é possível verificar que quanto mais reativo à hidrólise é o grupo hidrolisável, maior é a possibilidade de ocorrer oligomerização. Essa característica não é interessante, pois as moléculas de silano não estarão disponíveis para interagir diretamente com as hidroxilas da superfície da argila. Esse resultado impacta diretamente nas propriedades dos nanocompósitos, uma vez que teremos uma baixa dispersão das nanopartículas na matriz polimérica.

Dessa forma, os melhores resultados obtidos foram para a amostra PP/ HDL-m  $[\text{C}_8\text{Si}][\text{trietóxi}]$ , no qual se observou um aumento na estabilidade térmica bem como um aumento nas propriedades mecânicas. Além disso, a análise de custo mostrou que o nanocompósito PP/ HDL-m  $[\text{C}_8\text{Si}][\text{trietóxi}]$  seria uma opção interessante para utilização na indústria automobilística, uma vez que apresentou um aumento de apenas 2% no custo da matéria-prima, quando comparado a 1 Kg de polipropileno.

## REFERÊNCIAS

1. Canevarolo Jr, S, V. *Ciência dos Polímeros. Artliber Editora Ltda.* vol. 1 (2006).
2. Ferreira, M. Projeto preliminar de uma unidade de produção de polipropileno. Mestrado em Tecnologia Química. (Instituto Politécnico de Tomar, 2015).
3. Pereira, E. Polímeros de Adição. *Química para Concursos* <https://quimicaparaconcursos.com/polimeros-de-adicao/> (2017).
4. Rosário, F. *et al.* Resíduos de sisal como reforço em compósitos de polipropileno virgem e reciclado. *Polim. Ciência e Technol.* 21, 90–97 (2011).
5. Oliveira, R. D. B. Obtenção de Nanocompósito a Partir do Polipropileno e Hidrotalcita. Trabalho de Conclusão de Curso . (Centro Universitário Estadual da Zona Oeste, 2012).
6. ABIPLAST. Indústria Brasileira de Transformação e Reciclagem de Material Plástico - Perfil 2017. *Abiplast* 45 (2018).
7. Rodrigues, A. W. *et al.* Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/argila bentonita Brasileira: I tratamento da argila e influência de compatibilizantes polares nas propriedades mecânicas. *Polimeros* 17, 219–227 (2007).
8. Santos, K. S. Avaliação das propriedades finais dos nanocompósitos de polipropileno com diferentes argilas organofílicas. Dissertação de Mestrado. (Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007).
9. Ota, W. N. Análise de compósitos de polipropileno e fibras de vidro utilizados pela indústria automotiva nacional. Dissertação de Mestrado (Universidade Federal do Paraná, 2004).
10. Giannelis, E. P. Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Synthesis, Properties and Applications. *Appl. Organomet. Chem.* 12, 675–680 (1998).
11. Cui, L. & Paul, D. R. Evaluation of amine functionalized polypropylenes as compatibilizers for polypropylene nanocomposites. *Polymer (Guildf).* 48, 1632–1640 (2007).
12. Hambir, S., Bulakh, N., Kodgire, P., Kalgaonkar, R. & Jog, J. P. PP/clay nanocomposites: A study of crystallization and dynamic mechanical behavior. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 39, 446–450 (2001).
13. Morgan, A. B. & Harris, J. D. Effects of organoclay Soxhlet Extraction on mechanical properties, flammability properties and organoclay dispersion of polypropylene nanocomposites. *Polymer (Guildf).* 44, 2313–2320 (2003).
14. Shariatpanahi, H., Sarabi, F., Mirali, M., Hemmati, M. & Mahdavi, F.

- Polypropylene-Organoclay Nanocomposite : Preparation , Microstructure , and Mechanical Properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 113, 922–926 (2009).
15. Paiva, L. B. de, Morales, A. R. & Guimarães, T. R. Nanocompósitos, montmorilonita, polipropileno, polipropileno graftizado com anidrido maleico. *Polímeros Ciência e Tecnol.* 16, 136–140 (2006).
  16. Castel, C. D. Estudo Comparativo Na Obtenção De Nanocompósitos De Polipropileno / Montmorilonita Utilizando Diferentes Rotas de Síntese. Tese de Doutorado. (Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012).
  17. Paiva, L. B. Estudo das propriedades de nanocompósitos de polipropileno/polipropileno graftizado com anidrido maleico e montmorilonita organofílica. Dissertação de Mestrado. (Universidade Estadual de Campinas, 2005).
  18. Modesti, M., Lorenzetti, A., Bon, D. & Besco, S. Effect of processing conditions on morphology and mechanical properties of compatibilized polypropylene nanocomposites. *Polymer (Guildf).* 46, 10237–10245 (2005).
  19. Petry, A. Mercado brasileiro de polipropileno com ênfase no setor automobilístico. Trabalho de Conclusão de Curso. (Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011).
  20. Tang, Y. *et al.* Polypropylene/montmorillonite nanocomposites and intumescent, flame-retardant montmorillonite synergism in polypropylene nanocomposites. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 42, 6163–6173 (2004).
  21. Yang, Z., Peng, H., Wang, W. & Liu, T. Crystallization behavior of poly( $\epsilon$ -caprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 116, 2658–2667 (2010).
  22. Hotta, S. & Paul, D. R. Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays. *Polymer (Guildf).* 45, 7639–7654 (2004).
  23. Carli, L. N., Daitx, T. S., Soares, G. V., Crespo, J. S. & Mauler, R. S. The effects of silane coupling agents on the properties of PHBV/halloysite nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* 87, 311–319 (2014).
  24. Choudalakis, G. & Gotsis, A. D. Permeability of polymer / clay nanocomposites : A review. *Eur. Polym. J.* 45, 967–984 (2009).
  25. Zhang, J., Jiang, D. D. & Wilkie, C. A. Polyethylene and polypropylene nanocomposites based upon an oligomerically modified clay. 430, 107–113 (2005).

26. Kato, M., Usuki, A. & Okada, A. Synthesis of polypropylene oligomer-clay intercalation compounds. *J. Appl. Polym. Sci.* 66, 1781–1785 (1997).
27. Gianelli, W. *et al.* Effect of matrix features on polypropylene layered silicate nanocomposites. *Polymer (Guildf)*. 46, 7037–7046 (2005).
28. Micó-Vicent, B., Jordán, J., Martínez-Verdú, F. & Balart, R. A combination of three surface modifiers for the optimal generation and application of natural hybrid nanopigments in a biodegradable resin. *J. Mater. Sci.* 52, 889–898 (2017).
29. Su, L. *et al.* Silylation of montmorillonite surfaces: Dependence on solvent nature. *J. Colloid Interface Sci.* 391, 16–20 (2013).
30. Park, A. Y., Kwon, H., Woo, A. J. & Kim, S. J. Layered double hydroxide surface modified with (3-aminopropyl) triethoxysilane by covalent bonding. *Adv. Mater.* 17, 106–109 (2005).
31. Shi, Y., Chen, F., Yang, J. & Zhong, M. Crystallinity and thermal stability of LDH/polypropylene nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* 50, 87–91 (2010).
32. Zhu, J. *et al.* In situ synthesis of surfactant/silane-modified hydrotalcites. *J. Colloid Interface Sci.* 319, 498–504 (2008).
33. Jiao, C., Wang, Z., Ye, Z., Hu, Y. & Fan, W. Combustion characteristics of nano hydrotalcite flame retarded ethylene vinyl acetate copolymer. *Fire Saf. Sci.* 1133–1143 (2005) doi:10.3801/IAFSS.FSS.8-1133.
34. Palmer, S. J., Frost, R. L. & Nguyen, T. Hydrotalcites and their role in coordination of anions in Bayer liquors: Anion binding in layered double hydroxides. *Coord. Chem. Rev.* 253, 250–267 (2009).
35. Velasco, J. I., Ardanuy, M. & Antunes, M. *Layered double hydroxides (LDHs) as functional fillers in polymer nanocomposites. Advances in Polymer Nanocomposites: Types and Applications* (Woodhead Publishing Limited, 2012). doi:10.1533/9780857096241.1.91.
36. Finn, M., An, N. & Voutchkova-Kostal, A. Immobilization of imidazolium ionic liquids on hydrotalcites using silane linkers: Retardation of memory effect. *RSC Adv.* 5, 13016–13020 (2015).
37. Lins, L. C., Bugatti, V., Livi, S. & Gorrasi, G. Ionic liquid as surfactant agent of hydrotalcite: Influence on the final properties of polycaprolactone matrix. *Polymers (Basel)*. 10, (2018).
38. Lins, L. C., Bugatti, V., Livi, S. & Gorrasi, G. Ionic liquid as surfactant agent of

- hydrotalcite: Influence on the final properties of polycaprolactone matrix. *Polymers (Basel)*. 10, (2018).
39. Tao, Q. *et al.* Effect of surfactant concentration on the stacking modes of organo-silylated layered double hydroxides. *Appl. Clay Sci.* 45, 262–269 (2009).
  40. Bischoff, E. *et al.* Organosilane-functionalized halloysite for high performance halloysite/heterophasic ethylene-propylene copolymer nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* 112–113, 68–74 (2015).
  41. Bertuoli, P. T. Desenvolvimento e caracterização de uma tinta em pó base poliéster contendo montmorilonita funcionalizada com silano. Dissertação de Mestrado. (Universidade de Caxias do Sul, 2014).
  42. Ramos, J. T. Obtenção e caracterização de revestimentos protetores a base de silanos e sua ação combinada com tintas na proteção ao aço-carbono - [Dissertação de Mestrado]. 1–114 (2009).
  43. André, P. & Maisonnave, Z. Revestimento à base de silanos para proteção anticorrosiva de superfícies metálicas. Trabalho de conclusão. (Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010).
  44. Mudry, G. A. Revestimentos de silanos obtidos sobre aço carbono e sua utilização como agentes promovedores de adesão em uniões aço-resina epóxi. Dissertação de Mestrado. (Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015).
  45. Yamaura, M. & Camilo, R. L. Preparação de nanopartículas magnéticas silanizadas para utilização em técnicas de separação magnética. Research Gate, 2015.
  46. Salon, M. B., Abdelmouleh, M. & Boufi, S. Silane adsorption onto cellulose fibers: Hydrolysis and condensation reactions. *J. Colloid Interface Sci.* 289, 249–261 (2005).
  47. Bischoff, E. O uso de agentes dispersantes na obtenção de nanocompósitos de copolímeros heterofásicos de PP-PE / Halloysita. Tese de Doutorado. (Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016).
  48. Júnior, A. R. de O. Obtenção de nanocompósitos de Polipropileno-Argila Compatibilizados com Organosilanos. Tese de Doutorado. (Universidade Estadual de Campinas, 2006).
  49. Aquino, I. P. Caracterização da superfície do aço carbono ABNT 1008 revestida com organo-silano por meio de técnicas eletroquímicas e físico-químicas. (2006).

50. Tao, Q. *et al.* Silylation of layered double hydroxides via a calcination-rehydration route. *Langmuir* 26, 2769–2773 (2010).
51. Daitx, T. S., Carli, L. N., Crespo, J. S. & Mauler, R. S. Effects of the organic modification of different clay minerals and their application in biodegradable polymer nanocomposites of PHBV. *Appl. Clay Sci.* 115, 157–164 (2015).
52. Charifou, R., Gouanvé, F., Fulchiron, R. & Espuche, E. Polypropylene/layered double hydroxide nanocomposites: Synergistic effect of designed filler modification and compatibilizing agent on the morphology, thermal, and mechanical properties. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 53, 782–794 (2015).
53. Henriques, L. & Guimarães, K. L. Estudo das propriedades físicas e mecânicas de compósito de polipropileno de alta cristalinidade reforçado com talco para aplicações automotivas em ambientes de alta temperatura “ under the hood”. Dissertação de Mestrado. (Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 2016).
54. Neto, C. M., Cristina, J., Melo, S. & Rocha, P. M. A Utilização Dos Polímeros Na Indústria Automobilística. in *IX Encontro de Engenharia de Produção Agroindustrial* (2015).
55. Pasquini, N. *Polypropylene Handbook*. (Editora Carl Hanser Verlag, 2005).
56. Silva, E. D. E. A. Processamento e caracterização de compósitos de polipropileno/carbonato de cálcio (PP/CaCO<sub>3</sub>) para possível utilização na indústria automobilística. Dissertação de Mestrado. (Fundação Oswaldo Aranha, 2017).
57. Hemais, C. A. Polímeros e a indústria automobilística. *Polímeros* 13, 107–114 (2003).
58. Hydrotalcite, synthetic. *Sigma Aldrich*. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/652288?lang=pt&region=BR>.
59. Tolueno PA ACS ISO - Química Moderna. *Metaquímica* <https://www.metaquimica.com/tolueno-pa-acs-iso-1000ml-quimica-moderna-toluol-controlado-policia-federal-formula-c6h5ch3.html>.
60. Triethoxy(octyl)silane. *Sigma Aldrich*. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/440213?lang=pt&region=BR>.
61. Trichloro(octyl)silane. *Sigma Aldrich*. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/235725?lang=pt&region=BR>.
62. Trimethoxy(octadecyl)silane. *Sigma Aldrich*. <https://www.sigmaaldrich.com/>

- catalog/product/aldrich/376213?lang=pt&region=BR.
63. Trimethoxy[3-(methylamino)propyl]silane. *Sigma Aldrich* <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/551635?lang=pt&region=BR>.
  64. Polypropylene. *Sigma Aldrich* <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/427861?lang=pt&region=BR>.
  65. Rodrigues, J. C. Síntese, caracterização e aplicações de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita. Dissertação de Mestrado (Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007).
  66. Tao, Q. *et al.* Tailoring surface properties and structure of layered double hydroxides using silanes with different number of functional groups. *J. Solid State Chem.* 213, 176–181 (2014).
  67. Tao, Q., He, H., Frost, R. L., Yuan, P. & Zhu, J. Nanomaterials based upon silylated layered double hydroxides. *Appl. Surf. Sci.* 255, 4334–4340 (2009).
  68. Tao, Q. *et al.* Silylation of layered double hydroxides via an induced hydrolysis method. *J. Mater. Chem.* 21, 10711–10719 (2011).