

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e
de Materiais-PPGE3M

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E ANTICHAMAS DE
NANOCOMPÓSITOS HDL/EPÓXI E COMPÓSITOS
HDL/EPÓXI/FIBRA DE VIDRO**

Tese para obtenção do título de Doutora em Engenharia

Cristiane Miotto Becker, M. Sc.

Porto Alegre
Agosto/2011

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-
PPGE3M

TESE DE DOUTORADO

ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E ANTICHAMAS DE NANOCOMPÓSITOS HDL/EPÓXI E COMPÓSITOS HDL/EPÓXI/FIBRA DE VIDRO

Cristiane Miotto Becker, M. Sc.

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre
2011

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutora em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico (UFRGS)

Co-Orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych (UFPR)

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Luiz Claudio Santa Maria

Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker

Prof^a. Dr^a. Sônia Marli Bohrz Nachtigall

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker
Coordenador do PPGE3M

“Ninguém baterá tão forte quanto a vida... Não se trata de quão forte se pode bater,
e sim de quão forte se pode ser atingido e continuar lutando... é assim que se
conquista a vitória.”

Rocky Balboa

AGRADECIMENTOS
*A minha família e ao Jonathan,
pelo incentivo, pelo carinho
e por todo o apoio.*

AGRADECIMENTOS

À Deus por ser meu guia e me dar força para superar todos os desafios.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho o meu reconhecimento.

Ao professor Sandro Amico pelo exemplo de orientador, por estar sempre disposto a ajudar no desenvolvimento do trabalho. Pela confiança, apoio e contribuição para o meu desenvolvimento profissional e pela amizade.

Ao professor Fernando Wypych pela coorientação, pela colaboração e pela oportunidade de realização de parte deste trabalho na UFPR.

Aos demais professores do LAPOL, professor Carlos, professoras Ruth e Madalena pela amizade e por compartilharem seu conhecimento auxiliando de alguma forma na realização deste trabalho.

Aos amigos da sala 111, 117 e 121 do Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) da Escola de Engenharia da UFRGS pela ajuda e incentivo na realização deste trabalho.

Aos Alunos de iniciação científica que contribuíram para a realização deste trabalho, em especial à Aline Gabbardo e ao Téo Dick.

À Michele, Stéfani e Paula pela ajuda nas análises de FTIR e análises térmicas.

Aos colegas Mauro e André pela ajuda nos ensaios de impacto.

Ao LACER e ao Antônio pela orientação nos ensaios de difratometria.

À UCS pela realização dos ensaios mecânicos.

Aos meus pais, Auri e Miria, por todo o apoio incondicional, por todo o incentivo e por estarem sempre ao meu lado.

Ao Jonathan, por toda a ajuda, pelo incentivo, companheirismo, pela amizade, pelo amor e por todas as horas que já passamos juntos.

À Marina e ao Mateus pela ajuda e pelo apoio.

À Berenice por ser parte da minha família em Porto Alegre.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

Aos amigos do peito que estiveram e estão comigo em todas as horas.

TRABALHOS PUBLICADOS

Artigos Publicados

- BECKER, C. M.; GABBARDO, A. D.; WYPYCH, F.; AMICO, S. C. Mechanical and flame-retardant properties of epoxy/Mg-Al LDH composites. Composites. Part A, Applied Science and Manufacturing. , v.42, p.196 - 202, 2011.

Trabalhos Publicados em congressos

- BECKER, C. M.; DICK, T. A.; SILVA, L. V.; WYPYCH, F.; AMICO, S. C.; Efeito da adição de HDL Mg-Al intercalados com ânions dodecilsulfato nas propriedades da resina epóxi, In: 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2011, Campos do Jordão.
- BECKER, C. M.; DICK, T. A.; WYPYCH, F.; AMICO, S. C.; Estudo do efeito da incorporação de HDLs nas características de flamabilidade da resina epóxi. 34 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis.
- BECKER, C. M.; DICK, T. A.; WYPYCH, F.; AMICO, S. C.; Estudo do efeito da incorporação de HDL MgAl intercalados com glicinato e dodecilsulfato nas propriedades da resina epóxi. In: 3ª Mostra do Centro de Nanociência e Nanotecnologia – CNANO/UFRGS, 2010, Porto Alegre – UFRGS.
- BECKER, C. M.; GABBARDO, A. D.; WYPYCH, F.; AMICO, S. C.; Estudo das características mecânicas e de flamabilidade de compósitos e nanocompósitos HDL/epóxi. In: 19º Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, 2010, Campos do Jordão.
- BECKER, C. M.; HERTER, F.; SONAGLIO, R. D.; WYPYCH, F.; AMICO, S. C.; Estudo das propriedades de compósitos tricomponente HDL/epóxi/fibras de vidro. In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2010, Campos do Jordão.

- BECKER, C. M., WYPYCH, F., AMICO, S. C.; Flame retardant properties of composites epóxi/MgAl-LDH intercalated with glycinate and dodecyl sulfate. In: XII International Macromolecular Colloquium (IMC) and the 7th International Symposium on Natural Polymers and Composites (Isnapol), 2010, Gramado.

- BECKER, C. M., GABBARDO, A. D., WYPYCH, F., AMICO, S. C. Estudo das características mecânicas e de inflamabilidade de compósitos epóxi/HDL. In: 10 Congresso Brasileiro de Polímeros, 2009, Foz do Iguaçu.

- BECKER, C. M., ARIZAGA, G. G. C., WYPYCH, F., AMICO, S. C. Esfoliação de hidróxidos duplos lamelares intercalados com o íon glicinato In: 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2008, Porto de Galinhas.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	XIII
LISTA DE TABELAS	XVII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XVIII
RESUMO.....	XX
ABSTRACT	XXI
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVO.....	4
2.1 OBJETIVO GERAL	4
2.2 Objetivos Específicos.....	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA.....	5
3.2 NANORREFORÇOS	6
3.2.1 ARGILOMINERAIS LAMELARES.....	7
3.2.3 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDLs).....	10
3.2.3.1 ESTRUTURA	11
3.2.3.2 SÍNTESE DOS HDLS	12
3.2.3.3 PARÂMETROS DE SÍNTESE	13
3.2.3.4 APLICAÇÃO DOS HDLS EM MATERIAIS COMPÓSITOS	14
3.3 POLÍMEROS UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS	15
3.3.1 MATRIZ POLIMÉRICA EPÓXI.....	15
3.5 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE ARGILAS.....	17
3.5.1 ETAPAS DE OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS	19
3.5.1.1 ESFOLIAÇÃO/ADSORÇÃO EM SOLVENTE	19
3.5.1.2 INTERCALAÇÃO POR FUSÃO	20
3.5.1.3 POLIMERIZAÇÃO <i>IN-SITU</i>	21
3.6 FUNCIONALIZAÇÃO E/OU PROCESSOS DE INTERCALAÇÃO DE MOLÉCULAS FUNCIONAIS	23
3.4 FIBRAS	27
3.4.1.1 FIBRA DE VIDRO.....	27
3.7 MOLDAGEM DE MATERIAIS COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS	29
3.7.1 MOLDAGEM POR RTM (<i>RESIN TRANSFER MOLDING</i>)	29

3.8 AVALIAÇÃO DO ESTADO DE DISPERSÃO DAS NANOESTRUTURAS	30
3.9 PROPRIEDADES DOS NANOCOMPÓSITOS TERMORRÍGIDOS	32
3.9.1 PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	33
3.9.2 PROPRIEDADES TÉRMICAS	34
3.9.3 CARACTERÍSTICAS ANTICHAMA	36
4 MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1 SÍNTESE DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES	42
4.1.1 MATERIAIS UTILIZADOS NA SÍNTESE DOS HDL	42
4.1.2 MÉTODOS	42
4.1.2 CARACTERIZAÇÃO DOS HDLS	44
4.1.2.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	44
4.1.2.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	44
4.1.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	45
4.1.2.4 ANÁLISE ELEMENTAR POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSA (EDS).....	45
4.1.2.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	45
4.2 CONFECÇÃO DOS COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS.....	45
4.2.1 MATERIAIS UTILIZADOS NA CONFECÇÃO DOS COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS.....	45
4.2.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS.....	46
4.2.3 PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS	47
(i) EPÓXI PURO:	47
(ii) HG E HD DISPERSOS EM SOLVENTES:.....	48
4.2.3 CARACTERIZAÇÃO DAS DISPERSÕES E DOS COMPÓSITOS BICOMPONENTE.....	52
4.3 MOLDAGEM DOS COMPÓSITOS COM FIBRA DE VIDRO POR RTM	52
4.3.1 MATERIAIS UTILIZADOS NA CONFECÇÃO DOS COMPÓSITOS.....	52
4.3.2 PROCESSO DE MOLDAGEM.....	53
4.3.3 PREPARO DOS CORPOS DE PROVA E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS TRICOMPONENTE	57
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS HDL	58
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES - SELEÇÃO DO AGENTE DISPERSANTE	66
5.2.1 CARACTERIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES CONTENDO HG/SOLVENTE.....	66
5.2.2 SELEÇÃO DO AGENTE DISPERSANTE COM BASE NOS COMPÓSITOS HG/EPÓXI	69
.....	73

5.2.2 COMPARAÇÃO DO DESEMPENHO DOS HDL HG E HDL HD NOS MATERIAIS	
COMPÓSITOS	83
5.2.2.1 PROCESSO DE MOLDAGEM POR RTM.....	88
6 CONCLUSÕES	107
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	110
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	111

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Desenhos esquemáticos da estrutura dos filossilicatos (a) e (b)	9
Figura 2 – Representação esquemática da estrutura da Brucita (A) e de um HDL genérico (B).....	11
Figura 3 – Estrutura química da resina epóxi diglicidil éter do bisfenol – A (DGEBA)	16
Figura 4 – Reação de cura entre grupos epóxi e grupos amina	16
Figura 5 - Diferentes tipos de nanocompósitos obtidos pela dispersão de lamelas na matriz polimérica: (a) Fase separada (microcompósito), (b) Nanocompósito intercalado, e (c) Nanocompósito esfoliado	18
Figura 6 – Representação esquemática da obtenção de nanocompósitos HDL/polímero	23
Figura 7 – Preparação de nanocompósitos polimida-HDL Mg-Al.....	25
Figura 8 – Diagrama ilustrativo dos HDLs funcionalizados e dos nanocompósitos ..	26
Figura 9 – Difractogramas de RX dos HDLs Co-Al antes da esfoliação (a), após a adição de formamida (b) e após agitação mecânica (c)	31
Figura 10 – Difractograma de raios X dos HDLs funcionalizados	32
Figura 11 – Curvas tensão <i>versus</i> deformação dos nanocompósitos com 0 a 8 wt% de argilomineral	33
Figura 12 – Curvas de TGA da resina epóxi pura e do nanocompósito epóxi/HDL 5%	36
Figura 13 – Montagem do ensaio de queima vertical.....	39
Figura 14 – Montagem do ensaio de queima horizontal.....	39
Figura 15 – Influência do teor de HDL na taxa de queima dos nanocompósitos PE/HDL Mg-Al	41
Figura 16 – Taxa de queima da resina epóxi (D230), e dos nanocompósitos epóxi/MMT epóxi/HDL	41
Figura 17 – Sistema utilizado na síntese dos HDLs	43
Figura 18 – Equipamento de ultrassom de alta energia da Sonics/Vibracell modelo VCX 750 (a), em ação (b)	46
Figura 19 – Sistema a vácuo de evaporação do solvente.....	47

Figura 20 – Fluxograma das etapas para a moldagem por <i>casting</i>	50
Figura 21 – Moldes de silicone utilizados e corpos de prova após desmoldagem	51
Figura 22 – Foto do aparato experimental RTM do LACOMP/UFRGS: (a) Vaso de pressão, (b) Molde superior em vidro reforçado, (c) Molde inferior em aço, (d) Controlador de pressão (<i>Druck</i>), (e) Transdutores de pressão, (f) Sistema de aquisição de dados e (g) Câmera.	53
Figura 23 – Fluxograma da produção dos compósitos por RTM.....	55
Figura 24 – Sequência de fotos do processo de moldagem por RTM. (a) 4 s, (b) 45 s, (c) 89 s, (d) 220 s.	56
Figura 25 – Aspecto das placas moldadas por RTM.....	56
Figura 26- Estruturas químicas dos ânions glicinato (A), alaninato (B) e dodecil sulfato (C).....	58
Figura 27 – Difractometria de raios X das amostras dos HDL Mg-Al sintetizados	59
Figura 28 – FTIR dos HDL Mg-Al sintetizados	61
Figura 29 - Análise elementar por espectroscopia de energia dispersa. (a) HG, (b) HA e (c) HD.....	62
Figura 30 – Microscopia eletrônica de Varredura dos HDL: (A) HG, (B) HA e (C) HD	63
Figura 31 – Curvas de TGA dos HDL intercalados com glicinato (HG), alaninato (HA) e dodecil sulfato (HD).....	65
Figura 32 – Curvas de DTG dos HDL intercalados com os ânions glicinato (HG), alaninato (HA) e dodecil sulfato (HD).....	65
Figura 33 – Efeito Tyndall observado das suspensões coloidais HG/acetona (A), HG/clorofórmio e HG/DMF	67
Figura 34 – Análise visual das suspensões HG/acetona (A), HG/clorofórmio e HG/DMF	68
Figura 35 – Difractometria de raios X do HG disperso nos solventes acetona, clorofórmio e DMF.....	69
Figura 36 – Difractogramas de RX dos compósitos epóxi/HG: (a) R-H3a, (b) R-H5a, (c) R-H3c, (d) R-H5c, (e) R-H3d e (f) R-H5d	70
Figura 37 – Espectros de FT-IR dos compósitos de composição: (a) R-H0, (b) R-H3a, (c) R-H3c, (d) R-H3d.....	71
Figura 38 – Espectros de FTIR do acompanhamento da reação de cura da resina epóxi: após 10 min, após 1 h e após pós-cura.....	72

Figura 39 – Corpos de prova submetidos ao ensaio de queima horizontal.....	73
Figura 40 – Resultado dos ensaios de queima horizontal da resina epóxi sem e com HDL.....	73
Figura 41 – Curvas de TGA da epóxi pura e da epóxi onde foram adicionados os agentes dispersantes	75
Figura 42 – Curvas de DTG da epóxi pura e da epóxi onde foram adicionados os agentes dispersantes	76
Figura 43 – Curvas de TGA e DTG dos compósitos HDL 1 e 5% dispersos em acetona	77
Figura 44 – Curvas de TGA e DTG dos compósitos HDL 1 e 5% dispersos em clorofórmio	78
Figura 45 – Curvas de TGA dos compósitos HDL 1 e 5% dispersos em DMF.....	78
Figura 46 – Resistência à tração da resina epóxi e dos compósitos.....	80
Figura 47 – Módulo de elasticidade em tração para as diferentes amostras	80
Figura 48 – Deformação na ruptura em tração para as diferentes amostras	81
Figura 49 – Resistência à flexão da resina epóxi e dos compósitos	82
Figura 50 – Módulo de elasticidade em flexão para as diferentes amostras.....	82
Figura 51 – Deformação na ruptura em flexão para as diferentes amostras.....	83
Figura 52 – Efeito Tyndall nas amostras delaminadas/esfoliadas.....	84
Figura 53 – Difractogramas de raios X do HG, da suspensão R-HG5* e do compósito R-HG5.....	84
Figura 54 - Difractogramas de raios X do HD, da suspensão R-HD5* e do compósito R-HD5	85
Figura 55 - Curvas de TGA dos compósitos contendo 0, 1, 2, 3 e 5% de HDL HG ..	86
Figura 56 - Curvas de DTG dos compósitos contendo 0, 1, 2, 3 e 5% de HDL HG ..	86
Figura 57 - Curvas de TGA dos compósitos contendo 0, 1, 2, 3 e 5% de HDL HD...	87
Figura 58 - Curvas de DTG dos compósitos contendo 0, 1, 2, 3 e 5% de HDL HD ..	87
Figura 59 – Medidas de viscosidade das formulações utilizadas no processo de RTM	89
Figura 60 – Posição da frente defluxo das resinas com e sem HDL: epóxi pura (A), epóxi tratada com DMF (B), compósitos com 1 e 2% de HD (C e D) e compósitos com 1 e 2% de HG (E e F).....	89
Figura 61 – Curvas de TGA das amostras do ponto de injeção (I) e dos pontos de saída da mistura R-HG2 (S1 e S4)	91

Figura 62 – Curvas de TGA das amostras do ponto de injeção (I) e dos pontos de saída da mistura R-HD2 (S1 e S4).....	91
Figura 63 – Taxa de queima dos compósitos contendo o HDL HG.....	93
Figura 64 – Taxa de queima dos compósitos contendo HDL HD.....	93
Figura 65 – Micrografias de MEV dos resíduos HG: (A) fratura e (B) superfície do compósito R-H1s.....	94
Figura 66 – Micrografias de MEV dos resíduos: (A) F-R and (B) F-R-H1s.....	94
Figura 67 – Módulo de armazenamento dos compósitos e nanocompósitos contendo HG.....	97
Figura 68 – Tan Delta dos compósitos e nanocompósitos contendo HG.....	97
Figura 69 - Módulo de armazenamento dos compósitos e nanocompósitos contendo HD.....	99
Figura 70 - Tan Delta dos compósitos e nanocompósitos contendo HD.....	99
Figura 71 – Resistência à tração dos compósitos e nanocompósitos contendo HG.....	101
Figura 72 - Resistência à tração dos compósitos e nanocompósitos contendo HD.....	102
Figura 73 – Resistência à flexão dos compósitos e nanocompósitos contendo HG.....	103
Figura 74 – Módulo de flexão dos compósitos e nanocompósitos contendo HG.....	103
Figura 75 – Resistência à flexão dos compósitos e nanocompósitos contendo HD.....	104
Figura 76 – Módulo de flexão dos compósitos e nanocompósitos contendo HD.....	104
Figura 77 – Resistência ao impacto dos compósitos contendo HG.....	105
Figura 78 - Resistência ao impacto dos compósitos contendo HD.....	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química dos filossilicatos.	9
Tabela 2 – Propriedades dos tipos de fibra de vidro	28
Tabela 3 – Propriedades mecânicas de nanocompósitos epóxi/MgAl HDL	34
Tabela 4 – Critérios de avaliação do teste de queima vertical	38
Tabela 5 – Epóxi aditivada com MMT organicamente modificada	40
Tabela 6 – Composição dos corpos de prova confeccionados (HG).....	49
Tabela 7 – Composição dos corpos de prova utilizando HG e HD dispersos em DMF	51
Tabela 8 – Composição das placas moldadas por RTM (teor de fibras de 27%).....	54
Tabela 9 – Picos de difração dos HDLs intercalados e respectivos espaçamentos basais calculados.....	60
Tabela 10 – Bandas vibracionais dos HDLs produzidos	61
Tabela 11 - Razões atômicas obtidas dos HDL sintetizados	63
Tabela 12 – Ensaio de queima vertical da resina epóxi e dos compósitos	74
Tabela 13 – Teor de resíduos comparando os pontos de injeção (I) e de saída (S) das formulações R-HG2 e R-HD2 usadas nas moldagens por RTM	92
Tabela 14 - Queima vertical dos compósitos contendo o HDL HG	95
Tabela 15 – Queima vertical dos compósitos contendo o HDL HD.....	95
Tabela 16 – Valores de T _g obtidos das curvas de tan delta das amostras contendo HG.....	98
Tabela 17 – Valores de T _g obtidos das curvas de Tan Delta.....	100

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- ABS – Copolímero de acrilonitrila, butadieno e estireno;
- DDS – Dodecil sulfato de sódio;
- DGEBA – diglicidil éter de bisfenol - A;
- DMA – Análise dinâmico-mecânica;
- DMF – dimetilformamida;
- DRX – Difractometria de raios X;
- DSC – Calorimetria diferencial de varredura;
- DTG – Derivada da perda de massa;
- EDS – Espectroscopia de energia dispersiva;
- E' - Módulo de armazenamento;
- E'' - Módulo de Perda;
- FTIR – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier;
- FV – Fibra de vidro;
- gly – glicina;
- HA – HDL intercalado com alaninato;
- HD – HDL intercalado com dodecil sulfato;
- HDL – Hidróxido duplo lamelar;
- HG – HDL intercalado com glicinato;
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura;
- MMT – montmorilonita;
- MO – microscopia ótica;
- NTC – Nanotubos de carbono;
- PA – Poliamidas;

- PE – Polietileno;
- PEBD – Polietileno de baixa densidade;
- PI – Poliimidas;
- PMMA – Poli(metil metacrilato);
- POP – Poli(oxipropileno);
- PP – Polipropileno;
- PS – Poliestireno;
- PVA – Poli(álcool vinílico);
- PVC – Poli(cloreto de vinila);
- PVDF – Poli(fluoreto de vinilideno);
- RTM – Moldagem por transferência de resina;
- RX – raios X;
- Tan δ – Fator de perda;
- TGA – Análise termogravimétrica;
- T_g – Temperatura de transição vítrea;
- TMPT – Trimetilolpropano tioglicólico;
- UV – ultravioleta.

RESUMO

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) são materiais que podem ser utilizados para modificar ou incorporar características a polímeros termoplásticos ou termorrígidos. O presente trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização de HDLs de Mg-Al intercalados com os íons glicinato, alaninato e dodecil sulfato e a sua utilização na formulação de nanocompósitos bicomponente HDL/epóxi, com diferentes teores de HDL, produzidos por *casting* e de compósitos tricomponente HDL/epóxi/fibra de vidro moldados por RTM. Os HDLs foram sintetizados pelo método da coprecipitação e incorporados a epóxi com o auxílio de solventes e de ultrassom. Para tal, foram avaliados os solventes acetona, clorofórmio e DMF, sendo o DMF selecionado como o melhor agente de dispersão. Os compósitos e nanocompósitos obtidos foram caracterizados quanto à dispersão dos HDL na matriz, às suas propriedades de resistência à chama (teste horizontal e vertical), à estabilidade térmica, às propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas. A incorporação dos HDLs provocou um incremento na estabilidade térmica dos compósitos e todas as amostras com esta carga apresentaram comportamento autoextinguível no teste de queima vertical, além de apresentarem uma grande diminuição na taxa de queima em comparação ao epóxi puro. A utilização dos HDL não possibilitou melhora nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas dos compósitos, que só foi obtida com a utilização do reforço de fibra de vidro.

ABSTRACT

Layered double hydroxides (LDHs) can be used to modify or incorporate characteristics into a variety of thermoplastic or thermoset polymers. The present work aims to synthesize and characterize Mg:Al LDHs intercalated with glycinate, alaninate and dodecyl sulfate and to use them in the formulation of bi-component LDH/epoxy nanocomposites, with distinct LDH content, obtained by casting, and tri-component LDH/epoxy/glass fiber composites molded by RTM. The LDH was synthesized, using the coprecipitation method, and incorporated into epoxy with the aid of solvents and ultrasonication. For that, acetone, chloroform and DMF solvents were evaluated, and DMF yielded the best performance as dispersing agent. The obtained composites and nanocomposites were evaluated regarding the quality of the LDH dispersion in the matrix, their flame resistance characteristics (horizontal and vertical testing), thermal stability, mechanical and dynamic-mechanical properties. The incorporation of LDH caused an increase in thermal stability of the composites and all samples containing LDH showed self-extinguishing behavior in the vertical burning test, and a large decrease in the burning rate was found compared to neat epoxy. The use of LDH did not significantly alter the mechanical and dynamic-mechanical properties of the composites, which was only achieved by using a glass fiber reinforcement.

1 INTRODUÇÃO

A incorporação de cargas inorgânicas em polímeros vem recebendo muita atenção nas últimas décadas tanto no meio acadêmico quanto na indústria devido às melhorias significativas em várias propriedades como: resistência e rigidez, condutividade elétrica, estabilidade à radiação UV, retardância à chama, entre outras [Lingaiah *et al.*, 2008; Tan *et al.*, 2008]. Uma série de publicações [Becker *et al.*, 2002; Luo *et al.*, 2003; Kornmann *et al.*, 2001; Wang *et al.*, 2007] destaca a área de síntese e caracterização de nanocompósitos poliméricos. Grande parte destes estudos se concentra no uso de argilominerais (filossilicatos), como por exemplo, a montmorilonita (MMT), a saponita e a hectorita incorporados a polímeros, sendo que as partículas do argilomineral organicamente modificadas estão parcialmente ou completamente dispersas em escala nanométrica.

Outra categoria de material inorgânico lamelar, chamado de hidróxidos duplos lamelares (HDLs), vem sendo utilizada como nanocarga em nanocompósitos [Lingaiah *et al.*, 2008; Nyambo *et al.*, 2009]. Esses materiais também são conhecidos como argilas aniônicas ou compostos do tipo hidrotalcita e podem ser representados pela fórmula $M_{1-x}^{II} M_x^{III} (OH)_2 A_{x/n}^{n-} \cdot mH_2O$, onde M^{II} e M^{III} são cátions di- e trivalentes, tais como Mg^{2+} e Al^{3+} que são passíveis de ocuparem sítios octaédricos da estrutura lamelar e A^{n-} representa um ânion de carga n^- [Lv *et al.*, 2009; Tseng *et al.*, 2007]. Comparados aos silicatos lamelares, os HDLs são vantajosos por apresentarem homogeneidade estrutural, que pode ser controlada durante sua síntese [Wypych *et al.*, 2005]. Além disso, a não-toxicidade, a alta reatividade com espécies orgânicas aniônicas e o fácil controle da sua composição os tornam adequados para diversas aplicações.

As resinas epóxi vêm desempenhando um papel muito importante como matriz polimérica em compósitos devido a propriedades mecânicas superiores [Ratna *et al.*, 2003]. No entanto, estas resinas também possuem características indesejáveis que afetam seu desempenho, tais como a alta inflamabilidade e a baixa resistência à fratura. Neste âmbito, muitos trabalhos vêm buscando melhorar o desempenho dessas resinas, pela modificação de sua estrutura química ou pela

inclusão de materiais orgânicos ou inorgânicos em escala micro ou nanométrica. Alguns estudos mostram o potencial de retardância à chama de nanocargas. Por exemplo, Costa *et al.* [2007] relataram o uso de hidrotalcita (HDLs de ocorrência natural) em concentrações elevadas (> 50% em peso) para a obtenção de propriedade retardante à chama. Embora tais teores elevados normalmente produzam características de retardância à chama em graus industrialmente aceitáveis, tais como UL V0 94 (Underwriters Laboratories Inc.), as propriedades mecânicas dos compósitos obtidos são severamente afetadas [Costa *et al.*, 2007].

Para a obtenção de propriedades de retardância à chama em compósitos contendo HDLs de Mg:Al, é necessário que haja uma boa dispersão das cargas nanométricas na matriz polimérica. Uma forma de alcançar uma boa dispersão é realizar a funcionalização ou intercalação de ânions orgânicos nessas nanoestruturas [Pereira *et al.*, 2009]. Por exemplo, Du e colaboradores [2008] relataram características de retardância à chama com a adição de HDLs Mg-Al em poliamida 6, através da modificação orgânica e da intercalação por fusão do polímero. Entretanto, resultados experimentais sugerem que a dispersão da nanocarga na matriz polimérica é uma tarefa desafiadora e as propriedades resultantes destes nanocompósitos estão diretamente relacionadas ao grau de dispersão e também à transferência de tensão na interface matriz/nanocarga [Zammarano *et al.*, 2005].

Além disso, mesmo havendo uma boa dispersão dos HDL no polímero, as propriedades mecânicas podem estar aquém dos valores desejados para aplicações estruturais, o que torna necessária a incorporação de uma terceira fase no material compósito, i.e. a utilização de fibras de reforço. Neste contexto, os compósitos tricomponente HDL/epóxi/fibra de vidro tornam-se uma promissora escolha para se aliar propriedades mecânicas e de retardância à chamas.

Dentre as diferentes técnicas de fabricação de compósitos termorrígidos reforçados com fibras está a moldagem por transferência de resina (RTM), que é cada vez mais utilizada por possibilitar a confecção de peças grandes e complexas [Zhang *et al.*, 2008]. Essas características fazem com que esta técnica seja amplamente empregada para produzir componentes de elevado desempenho estrutural, aplicados principalmente nas indústrias automotiva e aeroespacial. Nesse processo, a resina é injetada sob pressão em um molde fechado contendo o reforço

fibroso sendo que a própria resina pode conter cargas dispersas e assim possibilitar a moldagem de compósitos tricomponente.

Uma série de estudos tem sido realizada utilizando sistemas fibra/epóxi e alguns utilizando HDLs/epoxi [Chan *et al.*, 2008; Lv *et al.* 2009; Costa *et al.*, 2008]. Entretanto, como sistema tricomponente, não existem relatos na literatura. Neste contexto, a primeira parte deste trabalho é dedicada à síntese e à intercalação de ânions orgânicos funcionais, bem como a caracterização dos HDLs. A segunda parte mostra o desenvolvimento de uma nova metodologia, a qual também não possui antecedentes na literatura, e que possibilitou uma dispersão adequada dos HDL na resina epóxi. Por último, são mostrados os resultados das moldagens dos compósitos e nanocompósitos bi- e tricomponente e as propriedades dos compósitos finais.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi o de sintetizar hidróxidos duplos lamelares (HDLs) intercalados com ânions orgânicos e obter compósitos e nanocompósitos poliméricos bicomponente HDLs/resina epóxi e compósitos tricomponente HDLs/epóxi/fibra de vidro com propriedades de retardância à chama e melhoria das propriedades mecânicas.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar hidróxidos duplos lamelares (HDL) de Mg-Al intercalados com ânions glicinato, alaninato e dodecil sulfato através do método da coprecipitação.
- Desenvolver uma metodologia para a dispersão adequada dos HDLs na resina epóxi baseada na utilização de solventes e ultrassonificação.
- Utilizar os HDLs obtidos na confecção de compósitos e nanocompósitos de matriz epóxi através do método de *casting* e avaliar as suas propriedades morfológicas, mecânicas, térmicas e de retardância à chama.
- Obter compósitos tricomponente HDL/epóxi/fibra de vidro por moldagem por transferência de resina (RTM) e avaliar suas propriedades morfológicas, mecânicas, térmicas e de retardância à chama.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA

Materiais compósitos podem ser definidos como um sistema constituído de dois ou mais materiais com distintas composições, estruturas e/ou propriedades e que estão separados por uma interface [Callister, 2002]. Além disso, um material multifásico, para ser considerado um compósito, deve satisfazer pelo menos 4 critérios. Estes critérios são:

- Ser constituído por 2 ou mais materiais, intrinsecamente imiscíveis;
- As propriedades do compósito devem ser notadamente distintas daquelas dos constituintes;
- Os constituintes têm que estar presentes em proporções razoáveis;
- Os diferentes materiais devem estar separados por uma interface microscópica.

Os materiais compósitos são desenvolvidos para se obter uma melhor combinação de características mecânicas, tais como rigidez e tenacidade, resistência às condições ambientais e a altas temperaturas, entre outros. Muitos materiais compósitos são compostos apenas por duas fases denominadas matriz e reforço [Callister, 2002]. A matriz é o meio contínuo, a fase geralmente presente em maior quantidade e responsável pela transferência de tensões. O reforço é distribuído na matriz e geralmente, mais rígido e mais resistente que a matriz.

Os materiais conhecidos como nanocompósitos usualmente referem-se a compósitos em que pelo menos uma fase possui uma de suas dimensões de até 100 nm [Alexandre *et al.*, 2000]. Os componentes de um nanocompósito podem ser de natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou ainda orgânica/orgânica, porém, esta revisão bibliográfica será focada em nanocompósitos de matriz polimérica de interface inorgânica/orgânica.

A incorporação de nanorreforços ou nanocargas inorgânicas em polímeros vem recebendo muita atenção nos últimos anos, tanto no meio acadêmico quanto na indústria. A arquitetura específica deste tipo de material proporciona um efeito entre seus constituintes que origina materiais com maior resistência mecânica, maior

estabilidade térmica ou com propriedades ópticas, magnéticas ou elétricas superiores [Tan *et al.*, 2008]. Além disso, permite em muitos casos o desenvolvimento de aplicações industriais inovadoras, incluindo catalisadores, biossensores, dispositivos para microeletrônica, etc.

3.2 NANORREFORÇOS

As cargas inorgânicas utilizadas como reforço podem ser de três tipos, dependendo do tipo de nanoestrutura dispersa na matriz:

- (i) Nanopartículas isodimensionais: As partículas possuem três dimensões em escala nanométrica, ex. partículas de sílica esférica e nanocristais;
- (ii) Nanopartículas bidimensionais: Duas dimensões estão em escala de nanômetros, assim possuindo forma alongada, ex. nanotubos de carbono e nanofibras;
- (iii) Nanopartículas unidimensionais: Somente uma dimensão na escala nanométrica, a espessura, sendo normalmente da ordem de poucos nanômetros, enquanto as outras dimensões podem estar na faixa de centenas de nanômetros até micrometros, e.g. argilominerais e grafitas delaminadas/esfoliadas (grafeno, no caso da esfoliada).

As diferentes formas de nanocargas conferem diferentes propriedades aos nanocompósitos. As estruturas lamelares, pela sua elevada anisotropia, são mais adequadas quando o material deve apresentar maior resistência mecânica e melhores propriedades de barreira mecânica. Por outro lado, para nanocompósitos com propriedades ópticas e elétricas diferenciadas, as cargas esféricas e tubulares são mais adequadas.

Além da morfologia, as nanopartículas diferem entre si em propriedades tais como resistência térmica ou reatividade química. Entre as cargas mais comuns em nanocompósitos de matriz polimérica, encontram-se os nanotubos de carbono, os silicatos lamelares [Luo *et al.*, 2003], os óxidos metálicos (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO) e, mais recentemente, os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) [Wypych, 2007], que serão descritos em detalhes a seguir.

3.2.1 ARGILOMINERAIS LAMELARES

Os argilominerais naturais constituintes das argilas são utilizados desde os tempos remotos no desenvolvimento de utensílios domésticos, itens decorativos, para fins habitacionais, entre outros. São originários do período cretáceo (8,5 – 12,5 milhões de anos atrás) e formados por alterações hidrotérmicas de cinzas vulcânicas alcalinas, sendo compostos por cristais extremamente finos, usualmente na forma de lamelas com diâmetro menor que 2 μm e espessura menor que 10 nm [Konta, 1995]. Quase todos são filossilicatos, ou seja, silicatos hidratados de Al, Mg, Fe e outros elementos e sua estrutura cristalina é constituída por tetraedros de silício compartilhados, em duas dimensões, formando uma lamela, onde três dos quatro oxigênios dos tetraedros SiO_4 são compartilhados com os tetraedros vizinhos, levando a uma relação Si:O = 2:5, que é denominada folha tetraédrica. Para a constituição dos minerais dessa classe, as lamelas tetraédricas são unidas a lamelas octaédricas, constituídas por brucita $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ onde os cátions Mg^{2+} podem ser substituídos por Li^+ ou por gibbsita $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ onde os cátions Al^{3+} podem ser substituídos por Mg^{2+} ou Fe^{2+} ou $+3$, gerando cargas negativas que são balanceadas por cargas situadas no espaçamento interlamelar [Alexandre *et al.*, 2000].

Os argilominerais podem ser classificados em sete grupos:

- (i) Grupo dos caulins e das serpentinas;
- (ii) Grupo das ilitas (micas);
- (iii) Grupo das esmectitas;
- (iv) Grupo das vermiculitas;
- (v) Grupo dos talcos e pirofilitas;
- (vi) Grupo das cloritas;
- (vii) Grupo das sepiolitas e paligorsquitas.

Os argilominerais apresentam área superficial relativamente alta o que é de grande importância para a aplicação destes materiais. Montmorilonita, hectorita, saponita e beidelitas são os silicatos lamelares mais conhecidos e utilizados em nanocompósitos [Ho *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2007] e sua estrutura e composição

química estão mostradas na Figura 1 e na Tabela 1. Observam-se duas folhas tetraédricas e uma folha central octaédrica que se repetem formando lamelas bidimensionais, que são empilhadas ao longo da direção basal. As folhas tetraédricas são formadas por átomos de silício coordenados tetraedricamente a átomos de oxigênio (SiO_4^{4-}). Nesses tetraedros, três dos quatro átomos de oxigênio são compartilhados com outras unidades tetraédricas, formando um arranjo hexagonal. O quarto átomo de oxigênio é compartilhado pelo silício da folha tetraédrica e pelo alumínio (ou magnésio) da folha octaédrica. Essas ligações mantêm as folhas unidas, pois as dimensões das folhas são similares e suas simetrias análogas. Seis grupos (OH^-) estão localizados nos vértices dos octaedros, e íons alumínio ou magnésio ocupam o centro [Tronto, 2006].

Nestes argilominerais, podem-se encontrar substituições isomórficas, numa percentagem moderada de silício por alumínio nas posições tetraédricas (beidelitas), e as posições octaédricas podem ser ocupadas por alumínio (montmorilonita) e outros, isoladamente ou em combinação [Ho *et al.*, 2006]. Como resultado, as lamelas passam a apresentar cargas negativas, que são balanceadas pela inserção de cátions localizados na região interlamelar. Quando as folhas de octaedros estão ocupados por cátions M^{2+} , todos os sítios octaédricos são preenchidos para manter a neutralidade das lamelas, e o filossilicato é classificado como trioctaédrico. Por outro lado, o filossilicato é classificado como dioctaédrico quando as folhas de octaedros são ocupadas por cátions M^{3+} , e somente dois terços dos sítios octaédricos são preenchidos para manter a neutralidade da lamela [Tronto, 2006].

O espaçamento entre as lamelas varia com a natureza do cátion interlamelar, com a hidratação disponível e com a presença de outras moléculas polares. A sobreposição das lamelas leva à formação de lacunas regulares denominadas de galerias interlamelares, de espaçamento interlamelar ou de lacuna de Van der Waals, e a soma da espessura de uma única lamela e da lacuna de Van der Waals representa a unidade repetitiva do material lamelar, também conhecida por espaçamento basal - d (*d-spacing*) [Mignoni, 2008].

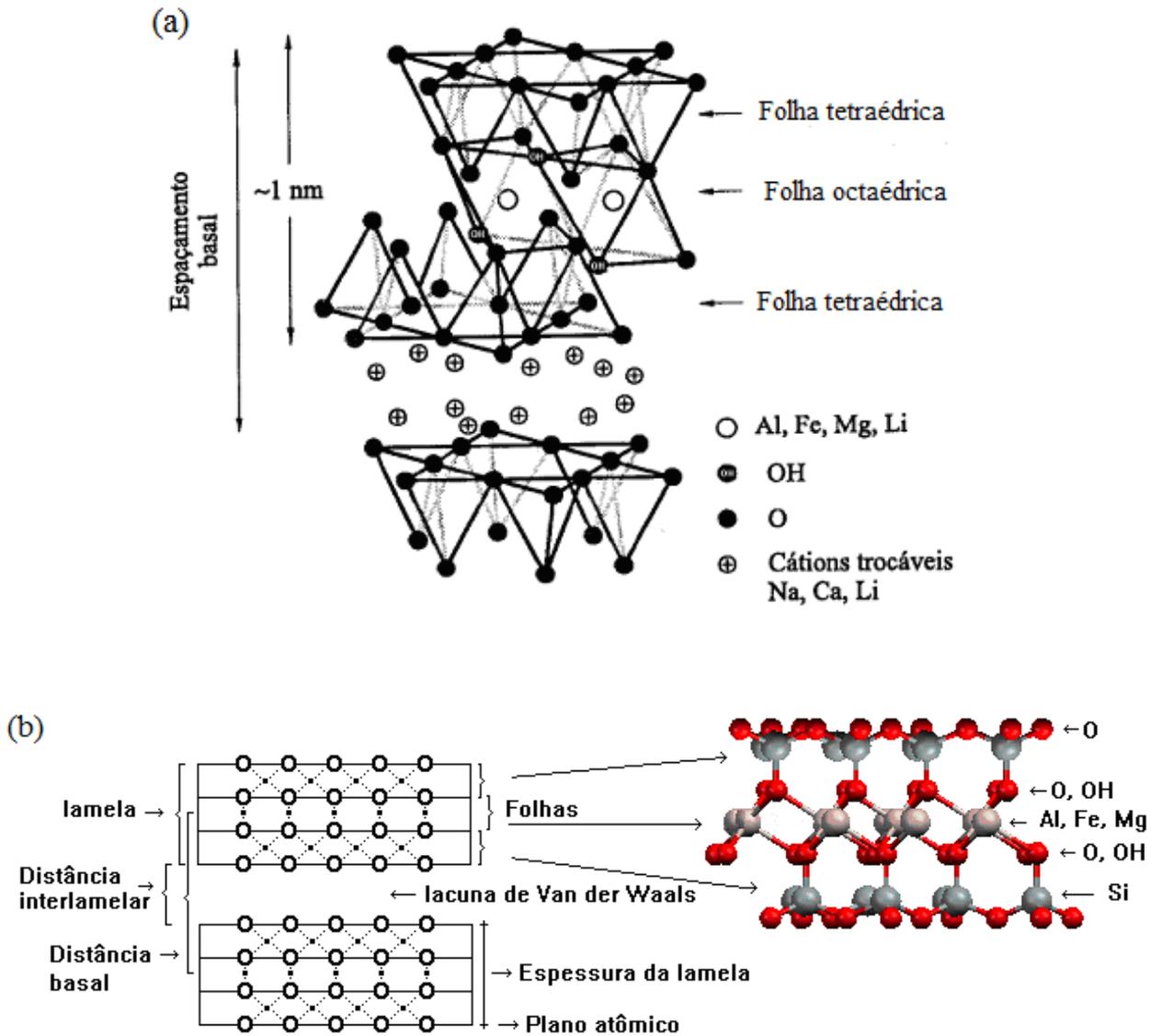


Figura 1 – Desenhos esquemáticos da estrutura dos filossilicatos (a) (adaptado de [Alexandre *et al.*, 2000]) e (b) [Wypych *et al.*, 2008]

Tabela 1 - Composição química dos filossilicatos [Alexandre *et al.*, 2000].

Filossilicatos	Fórmula Geral
Montmorilonita	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Hectorita	$M_x(Al_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Saponita	$M_xAl_6(Si_{8-x}Mg_x)O_{20}(OH)_4$

3.2.3 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDLs)

O primeiro relato da existência das argilas aniônicas ocorreu na Suécia, em 1842, com a descoberta de um mineral branco que podia ser facilmente macerado, resultando em um pó branco semelhante ao talco, o qual foi chamado de hidrotalcita. A primeira fórmula exata para a hidrotalcita $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ foi proposta pelo pesquisador E. Manasse, sendo o primeiro a reconhecer que os íons carbonatos eram essenciais para este tipo de estrutura, já que até então, a idéia corrente era que tais minerais eram constituídos por uma mistura de hidróxidos [Tronto, 2006; Costa *et al.*, 2008].

A primeira patente mencionando compostos de hidrotalcita surgiu em 1970. O material produzido por precipitação apresentava boa atividade catalítica para reações de hidrogenação. Na mesma época, a empresa Bayer AG iniciou a produção de MgAl-CO₃-HDL como antiácido e patenteou este material com o nome comercial de Talcid[®] que atualmente é produzido com outros nomes comerciais por várias indústrias farmacêuticas [Tronto, 2006].

Os HDLs foram sintetizados pela primeira vez em 1933 por Feitknecht pela precipitação controlada de soluções aquosas contendo cátions metálicos com uma base. As primeiras publicações relatando o uso destes compostos, por Miyata e colaboradores [Miyata *et al.*, 1975], focaram na utilização destes compostos em catálises básicas. Nos dias de hoje, interesse da indústria e da comunidade científica neste tipo de material é cada vez maior devido à gama de propriedades e possíveis aplicações para estes materiais.

Na literatura, uma variedade de termos tem sido usada para designar os hidróxidos duplos lamelares (HDLs), incluindo compostos do tipo hidrotalcita, hidróxidos metálicos mistos e sais duplos lamelares. Também são conhecidos como argilas aniônicas devido a um paralelo com o termo argilas catiônicas (filossilicatos). [Santos, 2007; Ardanuy *et al.*, 2011].

3.2.3.1 ESTRUTURA

Os HDL possuem uma formulação genérica do tipo $M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2 A^{n-}_{x/n} yH_2O$ e sua estrutura é semelhante à da brucita $Mg(OH)_2$, onde M^{3+} e M^{2+} representam cátions passíveis de ocuparem sítios octaédricos e A^{n-} representa um ânion de carga n^- . Nesses compostos, um cátion divalente da estrutura do hidróxido M^{2+} (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} ,) encontra-se parcialmente substituído por cátions trivalentes M^{3+} (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+}), criando cargas residuais que são compensadas com a intercalação de ânions hidratados [Ardanuy *et al.*, 2011]. A estrutura é muito coesa devido a forças eletrostáticas entre as lamelas carregadas positivamente e os ânions, além de ligações de hidrogênio estabelecidas entre as moléculas de água co-intercaladas e os grupamentos hidroxila das lamelas [Wypych *et al.*, 2005; Zhu *et al.*, 2008]. A Figura 2 mostra uma representação esquemática da estrutura dos HDLs [Wypych *et al.*, 2005; Crepaldi *et al.*, 1998].

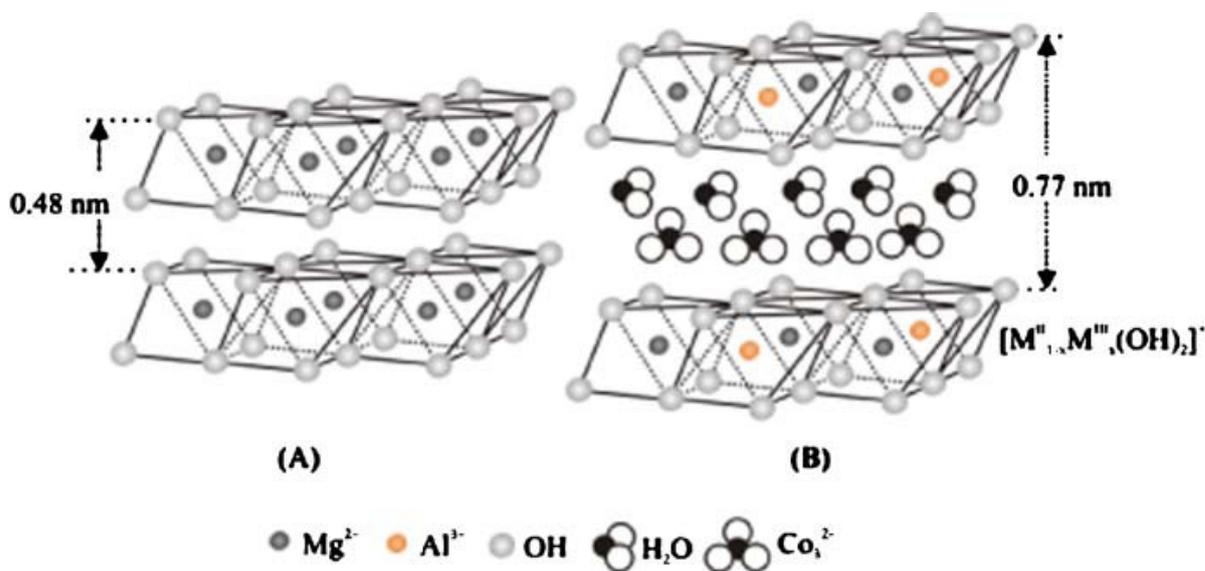


Figura 2 – Representação esquemática da estrutura da Brucita (A) e de um HDL genérico (B) [Costa *et al.*, 2008]

Comparado a outros tipos de argilominerais, os HDLs apresentam como vantagem a homogeneidade estrutural, que pode ser ajustada durante o processo de síntese. Suas características principais incluem [Illaiik *et al.*, 2008; Costa *et al.*, 2008; Ardanuy *et al.*, 2011]:

(i) Morfologia cristalina lamelar, podendo-se utilizar diferentes espécies aniônicas em

sua estrutura;

(ii) Habilidade de trocar as espécies aniônicas contidas entre as lamelas;

(iii) Baixo custo de produção;

(iv) Possibilidade de escolha de vários metais e de variação da densidade de carga das lamelas e, conseqüentemente, dos teores de espécies intercaladas.

Um grande número de HDLs, contendo uma variedade de cátions metálicos, tem sido sintetizados e estudados. Os cátions divalentes mais comuns são Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Ca [Liu *et al.*, 2006; Sun *et al.*, 2008; Botan *et al.*; 2011], e os cátions trivalentes, Al, Cr, Mn, Fe, Co e Ni [Rodrigues, 2007; Borgohain *et al.*, 2010]. Conforme a combinação desses cátions na síntese, obtêm-se resultados dependentes da composição e do método de síntese utilizados.

Como já descrito anteriormente, o domínio interlamelar é constituído principalmente por ânions e moléculas de água. Praticamente não há limitação para a natureza dos ânions que podem compensar a carga residual positiva das lamelas dos HDLs. Entretanto, a obtenção de materiais puros e cristalinos não é uma tarefa fácil. Ânions inorgânicos simples que apresentam maior relação carga/raio têm normalmente uma tendência maior para serem intercalados, pois apresentam uma maior interação eletrostática com as lamelas inorgânicas. Para a intercalação de ânions orgânicos, principalmente no caso de polímeros aniônicos, fatores como a geometria do ânion, a interação entre os ânions, o tamanho, e a relação entre tamanho e carga devem ser levados em consideração. Alguns ânions interlamelares apresentam grande mobilidade, proporcionando a estes materiais propriedades de troca. Quando polímeros estão localizados no espaço interlamelar dos HDLs, as reações de troca são dificultadas pela lenta difusão do polímero, promovendo uma grande estabilidade cinética do material [Leroux *et al.*, 2001].

3.2.3.2 SÍNTESE DOS HDLs

Para a síntese dos HDLs, vários fatores devem ser levados em consideração, como por exemplo, o grau de substituição dos cátions, a natureza dos cátions, a natureza do ânion interlamelar, o pH de síntese, e, em alguns casos, o controle da atmosfera reacional. Além disso, para a obtenção de materiais mais cristalinos,

devem ser controladas as concentrações das soluções, a velocidade de adição de uma solução sobre a outra, o grau de agitação, o pH final da suspensão obtida, o pH durante a adição e a temperatura da mistura (normalmente a temperatura ambiente).

Os HDLs podem ser preparados por diferentes métodos e os mais conhecidos são: coprecipitação ou método sal-base, método sal-óxido, síntese hidrotérmica e substituição do ânion interlamelar [Rodrigues, 2007]. Nesta revisão, somente será abordado o método da coprecipitação, que pode ser realizado a pH variável, ou a pH constante. O primeiro consiste na adição de uma solução contendo os sais dos cátions divalente e trivalente a uma solução contendo hidróxido e o ânion a ser intercalado. A precipitação é seguida de um tratamento para cristalização do material [Reichle, 1986]. No método de coprecipitação em pH constante, adiciona-se a solução dos sais dos cátions e a solução alcalina simultaneamente. Este método necessita de um potenciômetro para controle do pH e de dois tituladores automáticos para que as soluções sejam adicionadas ao mesmo tempo, apresentando como vantagem a maior homogeneidade dos materiais obtidos e a maior versatilidade quanto ao controle de condições [Reichle, 1986].

3.2.3.3 PARÂMETROS DE SÍNTESE

Apesar de a síntese dos HDLs ser relativamente simples, muitos fatores podem influenciar nas características do material obtido. Sendo assim, alguns parâmetros como a natureza dos cátions metálicos, a velocidade de adição dos reagentes de partida, pH e atmosfera, devem ser controlados para que os HDLs obtidos apresentem boa cristalinidade e pureza [Crepaldi *et al.*, 1998].

Na preparação dos HDLs, ocorre uma substituição isomórfica na estrutura do hidróxido de um metal em um determinado estado de oxidação, por outro de um estado de oxidação diferente. Dessa forma, alguns aspectos são importantes para que um dado par de cátions possa formar um HDL. Cátions com raios iônicos muito diferentes provavelmente não formarão um hidróxido duplo. Também, o número de coordenação dos cátions deve ser o mesmo e o tamanho dos cátions com os ligantes hidroxila deve ser próximo, sendo este influenciado pelo raio iônico, pela carga e orbitais disponíveis do cátion. Além disso, uma solução contendo NaOH ou KOH é adicionada durante a síntese para manter o pH constante num valor

considerado ótimo para a coprecipitação.

Quanto à velocidade de adição, uma baixa saturação é obtida quando a adição da solução de cátions metálicos é lenta, por exemplo, até $1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, enquanto que uma alta saturação ocorre quando a velocidade de adição da solução dos cátions é rápida. A condição de baixa saturação é empregada para a obtenção de materiais mais cristalinos, pois acarreta em uma maior velocidade de nucleação e, conseqüentemente, um grande número de partículas de tamanho reduzido [Reichle, 1986]. Além desses parâmetros, a preparação de compostos com ânions outros que não o carbonato deve ser realizada em atmosfera livre de CO_2 para evitar a contaminação, já que na ausência da adição artificial as espécies CO_3^{2-} podem ser derivadas do CO_2 atmosférico, que se dissolve em água e se dissocia em HCO_3^- e CO_3^{2-} [Rodrigues, 2007].

3.2.3.4 APLICAÇÃO DOS HDLs EM MATERIAIS COMPÓSITOS

Dependendo da sua composição, cristalinidade, estabilidade térmica e outras propriedades físico-químicas, os HDLs podem apresentar uma grande variedade de aplicações. Entre as aplicações mais exploradas, pode-se citar seu uso como catalisadores e como suporte para catalisadores, como adsorventes e trocadores iônicos, em aplicações farmacêuticas, na aditivação de polímeros, entre outros [Zhang *et al.*, 2008; Santos, 2007; Chuang *et al.*, 2010].

Trabalhos recentes descrevem a utilização de HDLs, em particular do sistema [Mg-Al- CO_3], como material de carga na formação de nanocompósitos poliméricos. Para esta finalidade, comumente são empregados HDLs intercalados com ânions orgânicos, já que estes ânions têm a função de reduzir a polaridade da superfície das lamelas inorgânicas do HDL, permitindo assim sua delaminação e aumentando sua compatibilidade com o polímero. Entretanto, a maioria dos trabalhos encontrados na literatura relata o uso dos HDLs em matrizes termoplásticas [Zhou *et al.*, 2010; Borgohain *et al.*, 2010, Wang *et al.*, 2011; Huang *et al.*, 2008] como o poli(cloreto de vinila) (PVC), polipropileno (PP), copolímero de acrilonitrila, butadieno e estireno (ABS), poli(álcool vinílico) (PVA) e poliestireno (PS), trazendo benefícios como maior estabilidade térmica, maior resistência à chama, maior estabilidade frente à radiação ultravioleta, além da possibilidade de conferir mudanças de

coloração nos polímeros a que são adicionados [Marangoni *et al.*, 2008; Wypych *et al.*, 2009].

3.3 POLÍMEROS UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS

A escolha da matriz polimérica para um determinado compósito ou nanocompósito é feita em função do tipo de aplicação, do ambiente a que o compósito será exposto e do custo. Dentre as matrizes termoplásticas, o grupo de maior expressão é o das poliolefinas como polietileno (PE) [Costa *et al.*, 2007], polipropileno (PP) [Gilman *et al.*, 2000] e poliestireno (PS) [Gilman *et al.*, 2000], e seguido das poliamidas (PA) [Samyn *et al.*, 2008]

Atualmente, são produzidas centenas de diferentes tipos de matrizes termorrígidas puras ou modificadas com outras matrizes híbridas ou blendas. As principais são as resina fenólicas, poliéster, éster-vinílicas, epóxis [Wang *et al.*, 2006; Pereira *et al.*, 2009] entre outras.

3.3.1 MATRIZ POLIMÉRICA EPÓXI

Resinas epóxi são polímeros caracterizados pela presença de pelo menos dois grupos epóxi terminais, conhecidos como epóxi, epóxido, oxirano ou etano epóxi [Levy Neto e Pardini, 2006]. Estas resinas são amplamente utilizadas em uma gama de aplicações industriais, como a indústria eletrônica, automotiva, construção civil e aeroespacial devido às suas excelentes propriedades mecânicas e químicas, como alta resistência à tração e à compressão e boa resistência química a solventes, além de custo razoável e facilidade de processamento [Qi *et al.* 2006; Chen *et al.*, 2007].

As resinas epóxi são convertidas em polímeros termorrígidos por um processo chamado de reação de cura, em que a resina de baixa massa molar é transformada em um polímero de massa molar “infinita” com uma estrutura em rede tridimensional envolvendo segmentos da resina e do agente de cura [Riegel *et al.*, 1999]. A reação de cura pode ser realizada tanto à temperatura ambiente como em

altas temperaturas, dependendo dos produtos iniciais (agentes de cura e resina) ou das propriedades desejadas do produto final [Almeida, 2005].

Cerca de 90% da resina epóxi comercial é preparada a partir da reação do bisfenol – A [2,2-di(4'-hidroxifenil)propano] com a epícloridrina (1-cloro-2,3-epóxi propano) [Almeida, 2005]. Essa reação produz a resina diglicidil éter de bisfenol – A (DGEBA), cuja estrutura química está representada na Figura 3. A Figura 4 mostra um esquema da epóxi curada com grupos amina.

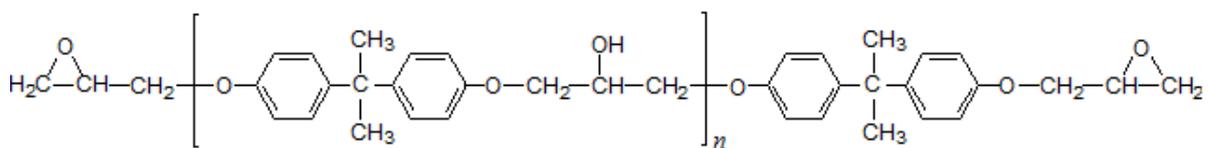


Figura 3 – Estrutura química da resina epóxi diglicidil éter do bisfenol – A (DGEBA)

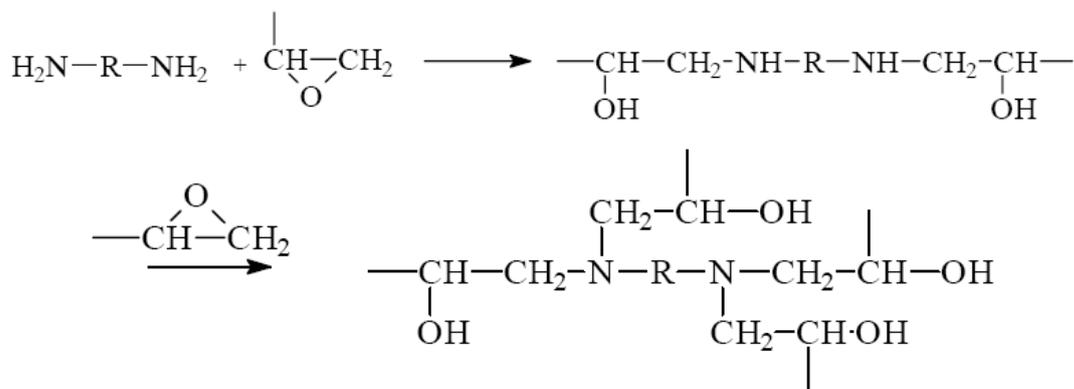


Figura 4 – Reação de cura entre grupos epóxi e grupos amina [Almeida, 2005]

A DGEBA, em específico, apresenta muitas propriedades atrativas, como baixa viscosidade e baixa contração durante a cura. O produto curado tem boa resistência física, porém apresenta estabilidade térmica e resistência à flamabilidade relativamente baixas [Suave, 2008].

Uma enorme variedade de agentes de cura é empregada no processamento de resinas epóxi e o tipo do agente de cura utilizado determina o tipo da reação de

cura que ocorre. Os agentes de cura de amina são divididos em aminas alifáticas e aminas aromáticas. As aminas alifáticas são altamente reativas e apresentam um tempo de gel relativamente curto à temperatura ambiente. Por outro lado, as aminas aromáticas têm menor reatividade que as aminas alifáticas necessitando de altas temperaturas de cura (150 – 180 °C).

As pesquisas mais recentes na área de nanocompósitos com nanocargas focam extensivamente a inserção de argilominerais em resina epóxi visando ao incremento em alguma propriedade da resina [Becker *et al.*, 2002; Chan *et al.*, 2008; Kornmann *et al.*, 2001]. Messersmith e colaboradores [1994] desenvolveram nanocompósitos de matriz epóxi contendo silicatos do tipo mica organo-modificados utilizando diversos tipos de agentes e temperaturas de cura. Os nanocompósitos obtidos apresentaram boa dispersão das nanocargas na matriz epóxi, boas propriedades óticas e propriedades dinâmico-mecânicas quando comparados com a resina epóxi pura. Triantafillidis e colaboradores [2002] obtiveram uma melhora nas propriedades dinâmico-mecânicas de materiais compósitos pela incorporação de montmorilonita (MMT) organo-modificada em resina epóxi, com um aumento do módulo de armazenamento de 3,0 GPa para até 4,5 GPa. Tan e colaboradores [2008] obtiveram melhora na estabilidade térmica da resina epóxi pela adição de silicatos lamelares modificados com organossilanos e dispersos em acetona.

Fenzo e colaboradores [2009] estudaram o efeito da adição de compostos à base de Zn (5 a 40% em massa) nas propriedades de retardância à chama da resina epóxi. Os resultados mostraram que a adição destes compostos melhorou significativamente esta característica em relação à epóxi pura, sendo os melhores resultados obtidos em 30 e 40% de aditivação.

3.5 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE ARGILAS

Os pioneiros no desenvolvimento de nanocompósito poliméricos utilizando argilominerais foi o Laboratório de pesquisa e desenvolvimento da Toyota em Magakupe, Japão, há mais de 20 anos [Botan *et al.*; 2011]. Desde então, inúmeras pesquisas têm sido feitas na busca de novos nanocompósitos visando à aplicações em diversas áreas, como na indústria automobilística, aeroespacial, biotecnologia, esporte, entre outras.

Diferentes metodologias vêm sendo desenvolvidas e aprimoradas visando à melhoria das propriedades do nanocompósito final. Dependendo da natureza dos componentes utilizados (nanocargas e matriz polimérica) e do método de preparação, podem-se obter materiais com características diferentes, como mostra a Figura 5. Na primeira situação, a matriz polimérica não é capaz de se intercalar entre as lamelas de argilominerais, sendo obtido um material que apresenta uma fase separada (Figura 5a) e propriedades semelhantes às dos microcompósitos tradicionais. Quando a matriz polimérica é capaz de penetrar e se intercalar entre as lamelas de um material, o compósito obtido pode ser chamado de intercalado (Figura 5b), e, quando as lamelas estão totalmente dispersas na matriz, obtém-se um compósito esfoliado (Figura 5c) [Alexandre *et al.*, 2000]. O material delaminado consiste numa esfoliação parcial, ou seja, algumas lamelas ainda se encontram ordenadas em relação às outras.

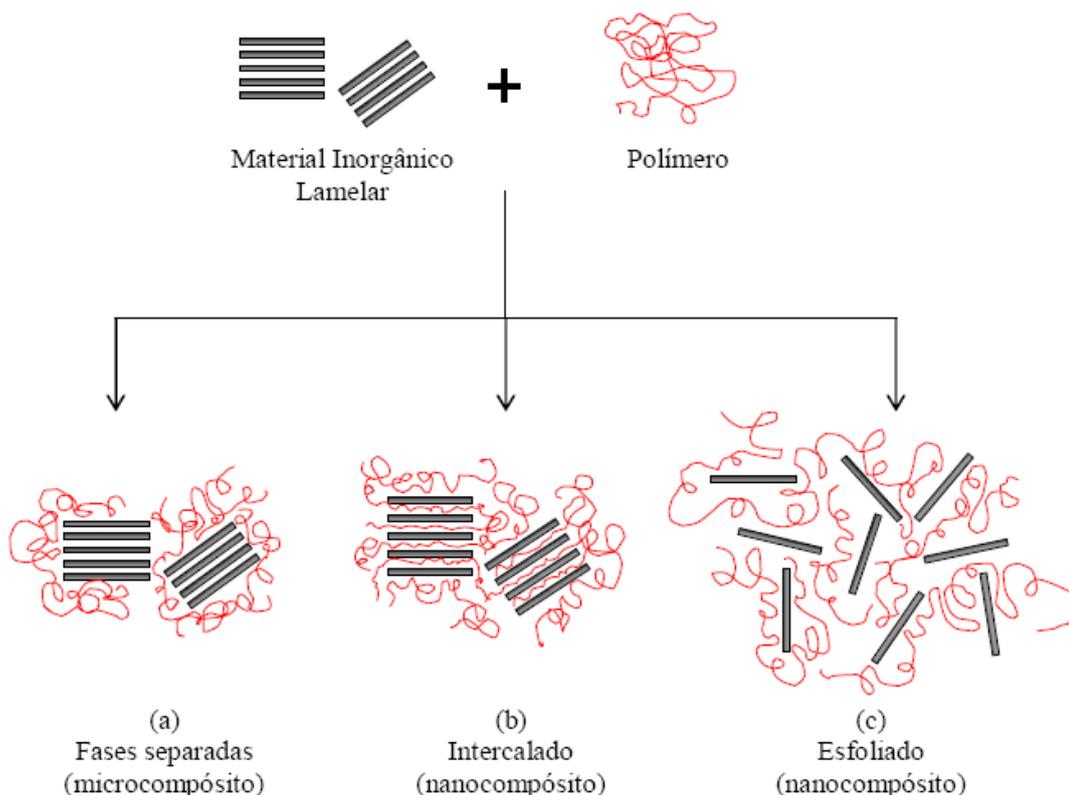


Figura 5 - Diferentes tipos de nanocompósitos obtidos pela dispersão de lamelas na matriz polimérica: (a) Fase separada (microcompósito), (b) Nanocompósito intercalado, e (c) Nanocompósito esfoliado (adaptada de Tronto, 2006)

3.5.1 ETAPAS DE OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS

Na síntese de nanocompósitos, buscam-se uma distribuição uniforme das cargas na matriz polimérica e uma boa adesão na interface entre os componentes. No que concerne à mistura dos componentes, destacam-se os métodos de preparação que envolvem a mistura de componentes como esfoliação/adsorção, intercalação por fusão e os métodos onde ocorre a polimerização *in-situ* [Tan *et al.*, 2008; Esteves *et al.*, 2004; Wypych *et al.*, 2005].

3.5.1.1 ESFOLIAÇÃO/ADSORÇÃO EM SOLVENTE

Alguns materiais lamelares utilizados como reforço em nanocompósitos podem ser delaminados ou esfoliados. Normalmente, a delaminação é promovida pela introdução de espécies químicas entre as lamelas inorgânicas, como por exemplo, solventes [Iyi *et al.*, 2008]. A esfoliação é um procedimento viável para a preparação de nanocompósitos, pois ajuda na dispersão deste material na matriz polimérica, e ocorre quando a adição de um solvente causa o inchamento da nanocarga fazendo com que ocorra um afastamento das lamelas do material [Wypych *et al.*, 2005]. A esfoliação é normalmente completada por agitação mecânica e/ou aplicação de ultrassom.

Hibino e colaboradores [Hibino, 2004; Hibino *et al.*, 2001] sintetizaram e esfoliaram HDLs de Mg-Al intercalados com diversos tipos de aminoácidos utilizando formamida como solvente. Estes estudos visaram verificar a eficácia do solvente na delaminação dos HDLs intercalados. O trabalho publicado por Wu [2007] relatou que com o uso da formamida e auxílio de ultrassom foi possível esfoliar HDLs Mg-Al intercalados com glicina a uma concentração de $42,5 \text{ g.L}^{-1}$, sendo esta concentração a maior já reportada na literatura.

Brown e colaboradores [2000] e Wang e colaboradores [2006] prepararam nanocompósitos epóxi/argilominerais esfoliadas utilizando acetona como solvente promotor de dispersão (esfoliação) das cargas no nanocompósito. Os resultados obtidos mostraram nanocargas esfoliadas e dispersas na matriz epóxi e foram justificados pela baixa viscosidade da matriz, que permite que os monômeros penetrem facilmente por entre as lamelas esfoliadas.

Chan e colaboradores [2008] confeccionaram nanocompósitos contendo HDL intercalados com POP-aminoácidos [(poli(oxipropileno)amino ácido)] utilizando tolueno para auxiliar na sua esfoliação em resina epóxi. Os HDLs intercalados foram utilizados como agentes de cura da resina epóxi a qual foi acompanhada por DSC. Os resultados mostraram que a cura do material aumenta com a concentração dos HDLs intercalados. Isto ocorre devido ao aumento dos sítios reativos (POP-aminoácidos) que atuam como agentes reticulantes. Por outro lado, a análise morfológica desses materiais mostrou que, com o aumento do teor de HDL, a dispersão/esfoliação das estruturas é comprometida. Ou seja, mesmo utilizando os HDLs intercalados como agentes de cura, a esfoliação do material é limitada pela sua concentração.

3.5.1.2 INTERCALAÇÃO POR FUSÃO

Este método é mais ecologicamente amigável já que não é necessário utilizar solventes orgânicos voláteis. No entanto, é termodinamicamente desfavorável devido à grande incompatibilidade entre os nanorreforços e a matriz polimérica que é geralmente não polar. Por isso, as nanocargas são normalmente submetidas a modificações químicas na superfície (funcionalização), que serão descritas posteriormente, de modo a promover a compatibilização [Wang *et al.*, 2011].

O procedimento de intercalação por fusão consiste no aquecimento de uma mistura do polímero e das cargas inorgânicas funcionalizadas, a uma temperatura superior ao ponto de fusão para polímeros semicristalinos, ou acima da T_g para os polímeros amorfos. No que diz respeito à dispersão de cargas lamelares, determinados segmentos poliméricos podem adquirir mobilidade suficiente e difundir para os espaçamentos interlamelares. Estes nanocompósitos podem ser processados por algum método utilizado freqüentemente na transformação de polímeros termoplásticos, tal como a extrusão [Costa *et al.*, 2007].

Costa e colaboradores [2005] prepararam nanocompósitos de polietileno de baixa densidade (PEBD)/HDL Mg-Al. Neste trabalho, um concentrado (*master batch*) contendo HDL modificado com anidrido maleico e funcionalizado em poliestireno foi adicionado a uma base de PEBD em duas etapas de fusão. A primeira para a produção do concentrado e a segunda para adição à matriz diluente. Para a

produção de nanocompósitos utilizando poliolefinas como matriz, o processo em duas etapas é comumente utilizado. Quando são utilizados polímeros polares, o processo de produção do nanocompósito é feito em somente uma etapa, onde as cargas, modificadas ou não, são diretamente adicionadas à matriz polimérica. Como por exemplo, Zammarano e colaboradores [2005] prepararam um nanocompósito de poliamida 6/HDL utilizando HDLs Mg-Al quimicamente modificado, tendo sido observado um alto grau de delaminação das partículas de HDL na matriz polimérica.

Wang e colaboradores [2011] confeccionaram nanocompósitos de matriz de polipropileno contendo HDL funcionalizados com dodecilbenzeno sulfonato. A mistura HDL/PP foi feita em uma extrusora dupla rosca na temperatura de 190 °C com um tempo de mistura de 10 min nas concentrações de 1,2%, 2,4% e 4,8% e o método foi considerado eficiente para a boa dispersão dos HDLs na matriz de polipropileno.

3.5.1.3 POLIMERIZAÇÃO *IN-SITU*

A polimerização “in-situ” pode ser considerada a técnica de preparação de nanocompósitos mais referenciada na literatura. A síntese controlada do polímero na presença de nanopartículas inorgânicas permite obter uma boa dispersão das cargas na matriz, originando nanocompósitos homogêneos de fácil processamento e baixo custo de produção. Assim como os esfoliados em solventes, os nanocompósitos obtidos por esta técnica também podem apresentar alto grau de delaminação [Tan *et al.*, 2008].

Entre os polímeros mais usados na preparação de nanocompósitos, destacam-se as poliolefinas, poliamidas, poliésteres insaturados e as resinas epóxi. Polímeros condutores, como a polianilina e o polipirrol, podem ser utilizados para a preparação, por este método, de nanocompósitos com propriedades elétricas. Outras matrizes muito utilizadas são os polímeros vinílicos, copolímeros de estireno e o poliestireno [Esteves *et al.*, 2004].

Para essas matrizes as técnicas de síntese mais utilizadas são: polimerização por emulsão, por dispersão e em massa. Nestas técnicas, a primeira etapa da preparação do nanocompósito consiste na intercalação dos monômeros entre as lamelas das nanocargas, que, em seguida, são submetidos à iniciação da

polimerização pelo uso de calor ou de um iniciador químico [Costa *et al.*, 2007; Vieille *et al.*, 2004; Illaik *et al.*, 2008]. Por exemplo, Leroux e colaboradores [2006 e 2001] prepararam nanocompósitos poliestireno/HDL através da intercalação dos monômeros e subsequente polimerização de poli(estireno sulfonato) contendo HDL Ca-Al e 3-sulfopropil metacrilato contendo HDL Zn-Al. Nestes dois trabalhos, os monômeros dos polímeros foram intercalados entre as lamelas dos HDL e polimerizados para a formação do nanocompósito. Os autores sugerem que este método é muito eficiente para a obtenção de estruturas esfoliadas já que a reação de polimerização contribui para o afastamento das lamelas dos HDLs.

Na preparação de nanocompósitos através da polimerização *in-situ*, os monômeros penetram entre as lamelas e a polimerização ocorre com a utilização de calor, radiação ou tratamento redox. Por estereo impedimento ou afinidade (hidrofobicidade), a incorporação do polímero pode ser desfavorável, e, por isso, um método alternativo consiste na pré-intercalação de uma outra substância, um solvente ou um agente compatibilizante, que atua como espaçador ou modificador de superfície.

Métodos envolvendo a troca das cargas iônicas contidas nos espaços interlamelares são bastante utilizados para facilitar a intercalação dos polímeros. Esses processos possibilitam a funcionalização das lamelas das nanocargas e estabilizam sua estrutura neutralizando o excesso de cargas residuais que podem estar contidas entre as lamelas [Costa *et al.*, 2008].

Na Figura 6, compósitos HDL/polímero são obtidos via polimerização *in situ* através de várias rotas: pela intercalação dos monômeros (A) que podem ser polimerizados (B) obtendo-se ao final da reação nanocompósitos (C); pela esfoliação dos HDLs em solvente orgânico (D) e posterior intercalação dos monômeros do polímero (E e F) seguida da polimerização pela utilização de um agente de cura ou iniciador (I) ou intercalação de um pré-polímero (H e J) que poderá ser polimerizado ou ligados quimicamente às lamelas dos HDLs (K e L) [Wypych *et al.*, 2008].

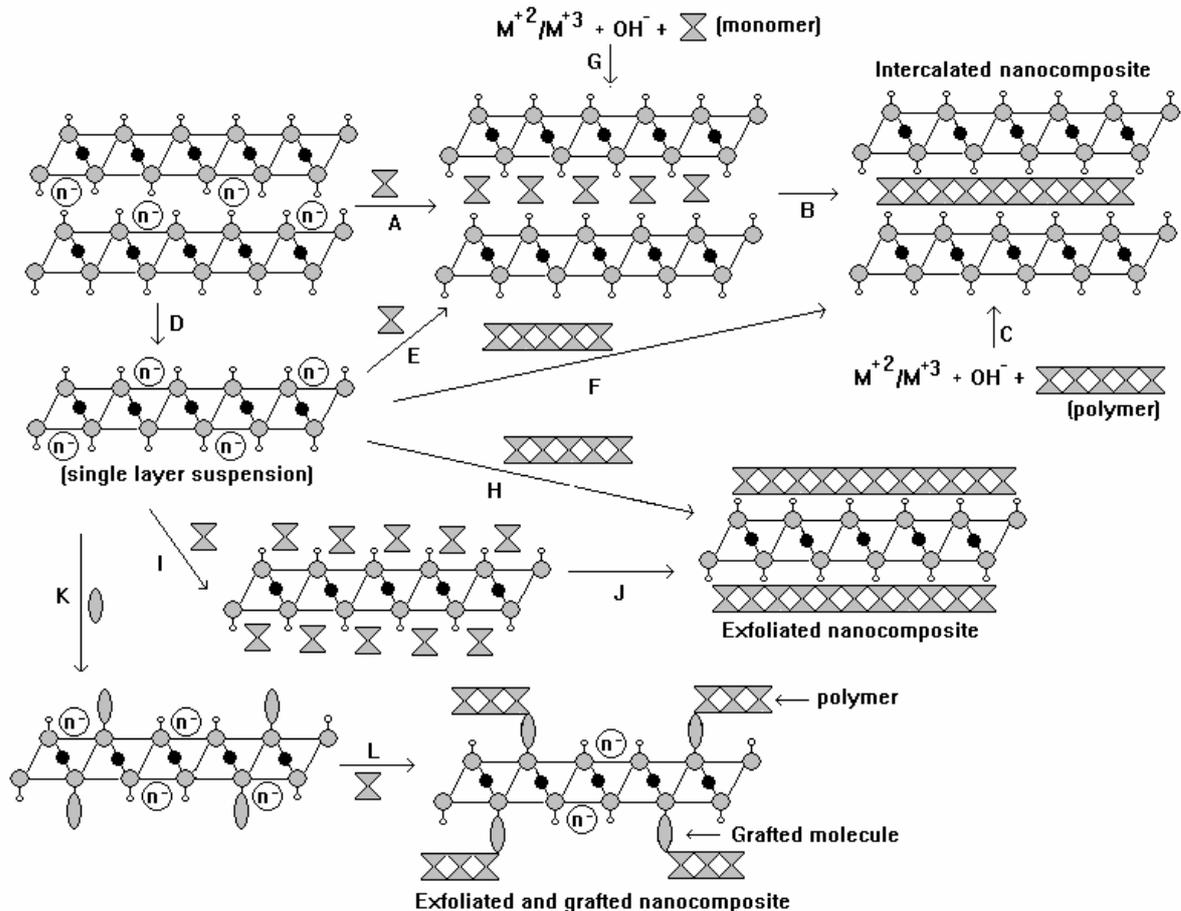


Figura 6 – Representação esquemática da obtenção de nanocompósitos HDL/polímero [Wypych *et al.*, 2008]

3.6 FUNCIONALIZAÇÃO E/OU PROCESSOS DE INTERCALAÇÃO DE MOLÉCULAS FUNCIONAIS

A modificação da superfície das nanocargas é uma etapa crucial na preparação de nanocompósitos poliméricos, pois visa aumentar a adesão entre seus constituintes e melhorar a dispersão das nanocargas na matriz polimérica. Entre os métodos disponíveis, a modificação orgânica ou a intercalação têm como objetivos:

- (i) Ampliar a distância entre as nanocargas pela intercalação de uma molécula orgânica capaz de promover o afastamento entre as lamelas da nanocarga e assim ajudar na sua dispersão na matriz polimérica,
- (ii) Promover a adesão nanocarga/matriz, quando a molécula de intercalação apresenta grupamentos funcionais passíveis de reagir com segmentos

da cadeia polimérica da matriz a ser usada, além de serem capazes de estabilizar a sua estrutura neutralizando o excesso de cargas residuais que possam estar presentes entre as lamelas [Costa *et al.*, 2008; Plank *et al.*, 2008].

Para a modificação são bastante utilizados ácidos orgânicos, surfactantes aniônicos e outras moléculas que contenham grupamentos funcionais vinil, amino, acrilatos, sulfonatos, entre outros [Zhu *et al.*, 2008; Tan *et al.*, 2008]. Whilton e colaboradores [1997] prepararam nanocompósitos com HDLs Mg-Al funcionalizados com o íon aspartato. Weimer e colaboradores funcionalizaram montmorilonita com uma base orgânica catiônica e a adicionaram ao poliestireno para produção dos nanocompósitos pelo método de intercalação por fusão.

Costa e colaboradores [2008] intercalaram HDLs de Mg-Al com os surfactantes dodecilsulfato, dodecil benzenosulfonato, laurato e bis(2-etilexil) hidrogenofosfato com o objetivo de funcionalizar as lamelas das nanocargas para a utilização deste material como carga de reforço em matrizes termoplásticas. Os resultados obtidos mostraram que o método utilizado foi eficiente, podendo ser utilizado para a modificação de grandes quantidades de HDL com diferentes tipos de íons intercalados.

Tseng e colaboradores [2007] e Hsueh e colaboradores [2003] modificaram as lamelas de HDLs Mg-Al com aminobenzoato que foram utilizados como nanocargas em nanocompósitos de matriz epóxi através do método da esfoliação das nanocargas e da polimerização "*in-situ*" da polimida, respectivamente. No segundo caso, o mecanismo provável de polimerização interlamelar está demonstrado na Figura 7.

Wang e colaboradores [2005] prepararam nanocompósitos através da polimerização em solução do poli(metil metacrilato) (PMMA) contendo HDLs quimicamente modificados com aminobenzoato. Os HDLs modificados mostraram um aumento no espaçamento interlamelar de 4,8 Å para 15,4 Å, comprovando a intercalação do aminobenzoato entre as lamelas da nanocarga.

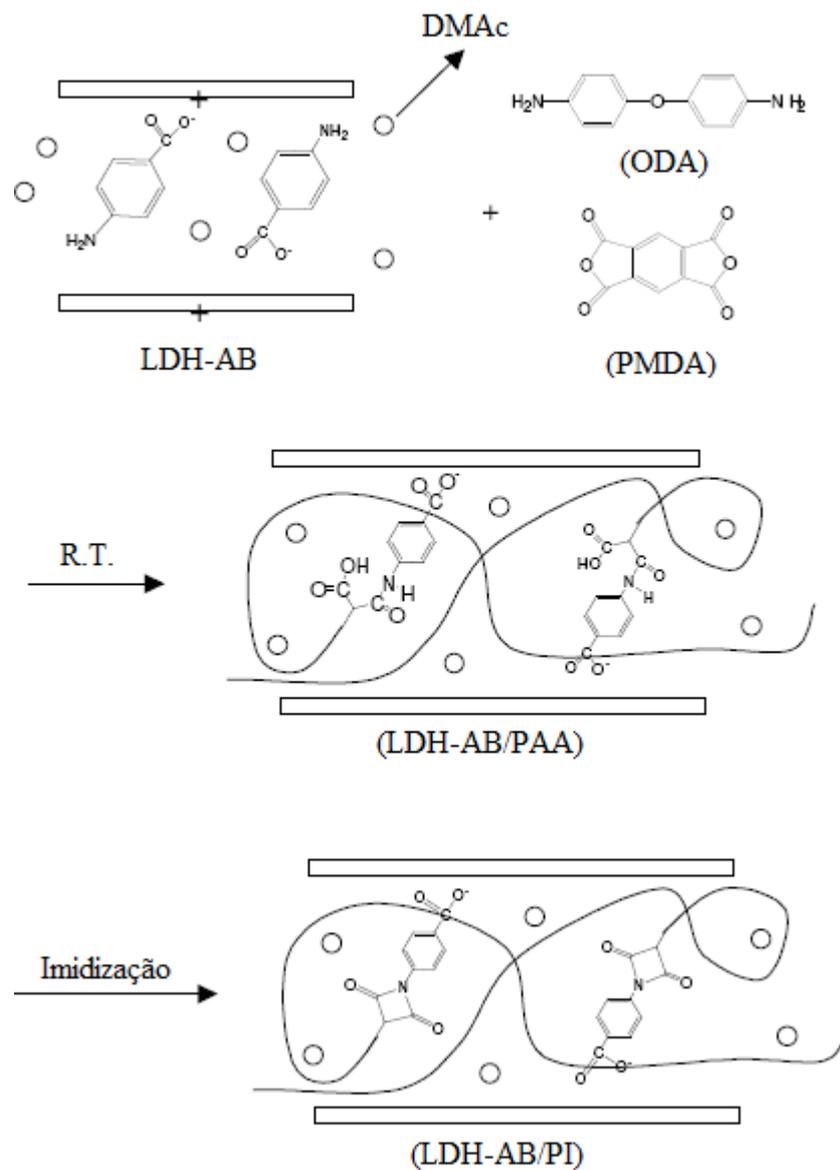


Figura 7 – Preparação de nanocompósitos polimida-HDL Mg-Al [Hsueh *et al.*, 2003]

Uma metodologia bastante inovadora desenvolvida recentemente, que foi utilizada como método de dispersão em solvente orgânico em parte desta tese foi desenvolvida por Yuan e colaboradores [Yuan *et al.*, 2011]. Um diagrama ilustrativo do método está mostrado esquematicamente na Figura 8. Primeiramente, foram sintetizados HDLs intercalados com dodecil sulfato de sódio (chamados de HDL-DS), sendo então esfoliados em tolueno e tratados com silano (KH560) seguido da remoção do tolueno com o uso de vácuo. Os HDLs intercalados (HDL-EP) e silanizados foram tratados com acetato de trimetilolpropano tioglicólico (TMPT), sendo chamados de HDL-SH. Finalmente os HDL-SH foram adicionados nas

concentrações de 1, 3 e 5% em massa em resina acrílica e curados com radiação UV.

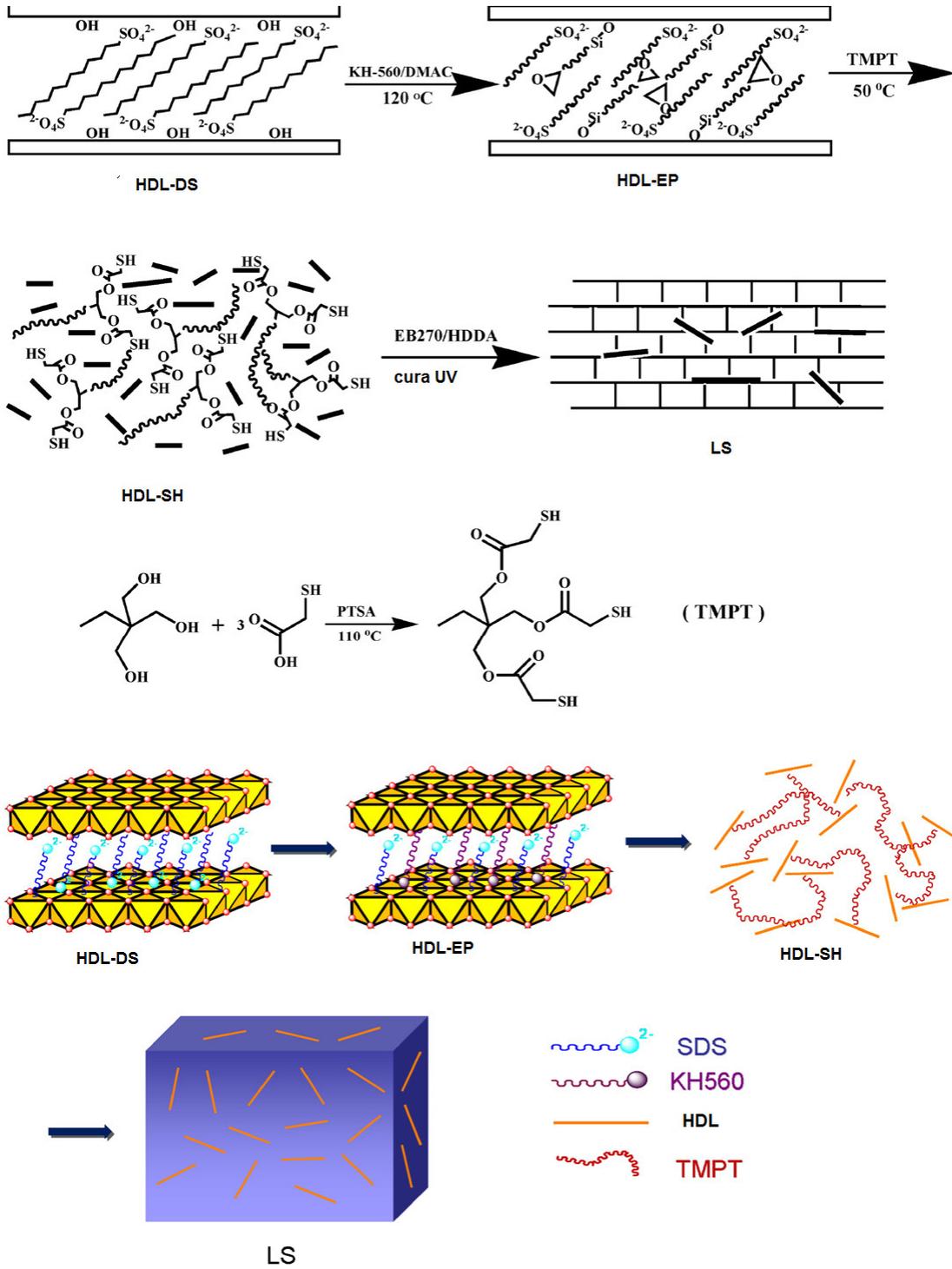


Figura 8 – Diagrama ilustrativo dos HDLs funcionalizados e dos nanocompósitos [Yuan et al, 2011]

3.4 FIBRAS

Os reforços para compósitos podem se apresentar na forma de fibras e partículas. As fibras podem ser curtas ou longas, contínuas ou picadas. O papel das fibras no compósito é de suportar o carregamento mecânico. Estruturalmente, as fibras não têm utilidade se não forem aglutinadas por uma matriz. O pequeno diâmetro e grande comprimento das fibras proporcionam um alto valor na relação área superficial/volume e, por conseqüência, a área interfacial fibra/matriz disponível para transferência por unidade de volume da fibra aumenta em função da relação comprimento/diâmetro [Levy Neto e Pardini, 2006]. Tais fatores, aliados ao baixo custo, alta resistência à tração e uma grande inércia química fazem com que as fibras sintéticas sejam largamente utilizadas como reforço de resinas poliméricas, e dentre todas, a mais utilizada é a fibra de vidro [Sreekumar *et al*, 2007; Wambua *et al.*, 2003], que será detalhada a seguir.

3.4.1.1 FIBRA DE VIDRO

A fibra de vidro é um material produzido pela aglomeração de filamentos finos de vidro, normalmente compostas por SiO₂ e outros óxidos metálicos, ou seja sílica. Existem duas variantes de processo para produção destas fibras, no entanto, ambas utilizam o vidro fundido que atravessa uma fieira onde são produzidas as fibras. No primeiro processo, o vidro é primeiramente pelletizado para posterior fusão e formação das fibras. No segundo, e mais usual, as fibras são fiadas diretamente do forno de fusão [Levy Neto e Pardini, 2006].

O vidro é usual como reforço com fibras por diversas razões, tais como: a facilidade de processamento, produzindo fibras de alta resistência; a ampla disponibilidade do material; sua inércia química e, principalmente, seu baixo custo relativo [Callister, 2002]. As fibras de vidro permitem ainda a produção de peças com grande variedade de formatos e tamanhos, tais como placas, cascos e hélices de barcos, fuselagens de aeronaves, caixas d'água, piscinas, recipientes de armazenamento, carrocerias de automóveis, na construção civil e em uma grande variedade de aplicações [Barrera *et al.*, 2007].

Em contrapartida, as desvantagens dessa fibra incluem baixo módulo de elasticidade, em relação a outras fibras sintéticas, autoabrasividade e a baixa

resistência à fadiga quando utilizada em compósitos.

Esta fibra sintética não possui um ponto de fusão definido, porém amolece em torno de 2000°C. A 1713°C, a maioria das moléculas do material podem se mover livremente. Se o vidro é resfriado rapidamente, elas serão incapazes de formar uma estrutura ordenada [Kothari, 1997]. Apesar disto, a maioria dos compósitos poliméricos reforçados com fibras de vidro tem suas aplicações limitadas a temperaturas de serviço abaixo de 200°C; pois nesta faixa, a maioria dos polímeros começa a escoar e se deteriorar.

As fibras de vidro têm condutividade térmica equivalente a 1,3 W/m.K e calor específico de 850 J/g.K. A composição do vidro pode variar significativamente as propriedades da fibra obtida. As fibras de vidro do tipo S, de maior resistência, têm uma dificuldade inerente de serem estiradas devido à estreita faixa de temperatura para a formação do filamento e, portanto, apresentam maior custo. As fibras de vidro do tipo E apresentam desempenho satisfatório em ambientes aquosos neutros, mas são susceptíveis de degradação em ambientes ácidos e alcalinos. As fibras do tipo AR contem em sua composição ZrO_2 e Na_2O que conferem resistência à corrosão alcalina [Levy Neto e Pardini, 2006]. A Tabela 2 mostra as propriedades dos tipos de fibra de vidro.

Tabela 2 – Propriedades dos tipos de fibra de vidro

Tipos de fibras de vidro	Vidro E	Vidro S	Vidro AR
Massa específica (g/cm ³)	2,54	2,55	2,70
Módulo de elasticidade (GPa)	70	86	75
Resistência à tração (GPa)	2,40	2,80	1,70
Módulo específico (Mm)	27	34	34

3.7 MOLDAGEM DE MATERIAIS COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS

3.7.1 MOLDAGEM POR RTM (*RESIN TRANSFER MOLDING*)

A moldagem por transferência de resina (RTM) de compósitos é um processo amplamente empregado para produzir componentes de médio a alto desempenho, aplicados em grande parte na indústria automotiva e aeronáutica. O processo de RTM tem muitas vantagens sobre outros processos de fabricação que incluem a possibilidade de fabricação de estruturas complexas e peças com grandes dimensões [Lee *et al.*, 2002].

A moldagem é feita pela disposição do reforço seco com formato e orientação definidos, dentro do molde que é então fechado. Uma resina polimérica de baixa viscosidade é injetada no molde sob baixa pressão. O molde pode ser aquecido para que o processo de cura seja efetuado mais rapidamente e, após a cura, a peça no formato desejado é desmoldada [Levy Neto e Pardini, 2006]. A fabricação bem sucedida de um compósito é dependente de um preenchimento completo da cavidade do molde, expelindo todo o ar de dentro dele. A impregnação do reforço é influenciada por diversos fatores, tais como as propriedades químicas e reológicas da resina líquida, orientação ou anisotropia da pré-forma fibrosa, temperatura do molde, pressão de injeção e características superficiais entre a fibra e a resina [Lee *et al.*, 2002].

A permeabilidade é uma medida indireta da resistência ao fluxo do fluido no reforço fibroso e varia de acordo com a natureza e a arquitetura do reforço [Amico *et al.*, 2001]. Para descrever a impregnação da resina no reforço e prever/otimizar o tempo de preenchimento do molde de modo a reduzir o ciclo de produção dos compósitos, normalmente são utilizados modelos numéricos de preenchimento que são baseados na lei de Darcy, que considera o fluxo de um fluido Newtoniano através de um meio poroso homogêneo [Cho *et al.*, 2003].

O fluxo progride através do reforço de duas formas: um movimento global da resina nos macroporos e, simultaneamente, a impregnação dos microporos dentro dos feixes. Sob condições normais, o fluxo macroscópico se move de forma avançada em relação ao microscópico.

No processo de RTM, são empregadas duas técnicas de infiltração, a infiltração unidirecional e a infiltração radial para medir a permeabilidade planar de

reforços fibrosos ou para produzir o compósito propriamente dito. A infiltração radial possui algumas vantagens em relação à unidirecional no que diz respeito à medida da permeabilidade, pois é possível determinar, simultaneamente, as duas componentes da permeabilidade no plano bem como indicar a orientação principal do fluxo. Uma vez que os reforços usados no RTM são secos, é possível distinguir duas regiões distintas durante a impregnação da resina, a região impregnada e a região seca a ser posteriormente impregnada [Schmidt, 2008]

Na moldagem por RTM, podem ser adicionados alguns tipos de cargas à resina com o objetivo de se reduzirem custos da formulação ou incrementarem-se propriedades do compósito. A adição destes materiais influencia diretamente a viscosidade, o tempo de gel e a temperatura de cura da resina. Além disso, influencia na permeabilidade do reforço. Existem alguns trabalhos na literatura utilizando CaCO_3 [Garay *et al.*, 2009], nanoargila e nanotubos de carbono [Silva, 2011; Bekyarova *et al.*, 2007; Kim *et al.*; 2009] na moldagem de compósitos por RTM visando a avaliar a influência da adição destas nanocargas no processo de moldagem e nas propriedades do compósito final. No entanto, não se encontram trabalhos utilizando hidróxidos duplos lamelares em compósitos tricomponente moldados por RTM.

3.8 AVALIAÇÃO DO ESTADO DE DISPERSÃO DAS NANOESTRUTURAS

Como já comentado, o desempenho de um nanocompósito é dependente da estrutura intercalada e/ou esfoliada do nanorreforço na matriz polimérica. Com base nisso, a técnica de difratometria de raios X (DRX) é um método bastante eficaz para caracterizar as estruturas cristalinas e avaliar os processos de intercalação/delaminação das estruturas lamelares em um nanocompósito. Nos difratogramas, a posição e a intensidade dos picos de difração evidenciam a existência de uma estrutura cristalina [Ray *et al.* 2003]. Para estruturas lamelares, os picos de difração permitem o cálculo da distância basal (d) através da lei de Bragg ($\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$). Em nanoestruturas funcionalizadas, espera-se observar um aumento em d quando comparado aos mesmos materiais não funcionalizados [Gilman *et al.*, 2000, Le Baron *et al.*, 1999].

Malucelli e colaboradores [2007] prepararam nanocompósitos epóxi/o-

montmorilonita (Cloisite 30B, Southern Clay product Inc.) modificados com polibutadienos tratados com anidrido maleico (LPB 1, 2 e 3, tratados com 7,5 % de anidrido maleico). Nos difratogramas de raios X obtidos, as amostras de argilominerais funcionalizados exibiram picos de difração deslocados para ângulos (2θ) menores se comparados com a amostra do argilomineral não funcionalizado (Cloisite 30B), caracterizando o aumento do espaçamento basal que ocorre com a funcionalização.

Em nanocompósitos, as cargas precisam estar esfoliadas e, por isso, não devem ser observados picos basais na difratometria de raios X devido à perda do registro estrutural do empilhamento das lamelas do nanorreforço [Lingaiah *et al.*, 2008]. Ma e colaboradores [2006] e Liu e colaboradores [2006] esfoliaram HDLs de Co-Al para a confecção de filmes nanocompósitos com propriedades clarificantes. Os difratogramas de raios X (Figura 9) mostram a perda da estrutura cristalina com a adição de formamida e o uso de agitação mecânica, indicando a esfoliação dos HDLs na matriz polimérica.

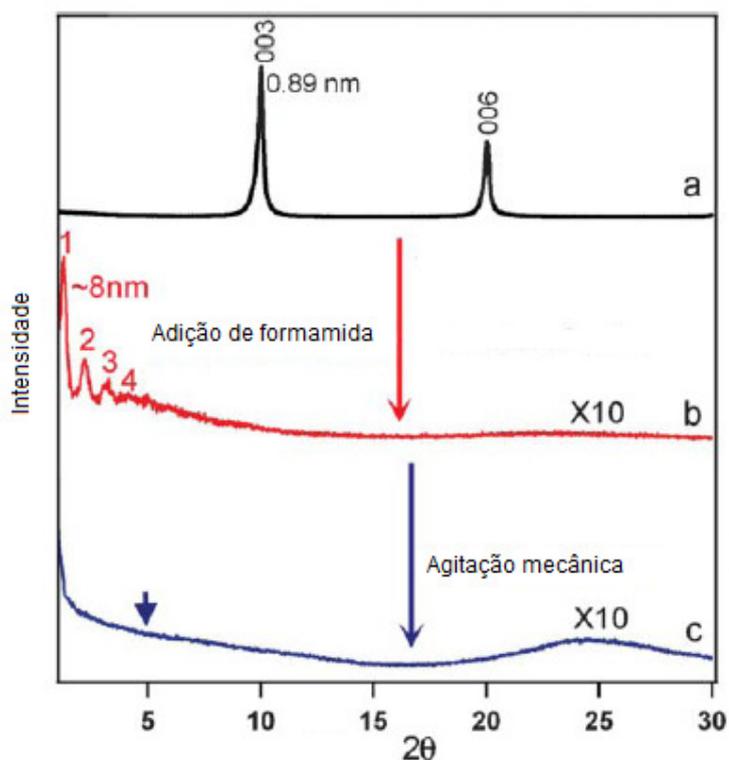


Figura 9 – Difratogramas de RX dos HDLs Co-Al antes da esfoliação (a), após a adição de formamida (b) e após agitação mecânica (c) (modificada de [Ma *et al.*, 2006])

Os difratogramas da Figura 10 mostram a pré-esfoliação dos HDLs funcionalizados com dodecilsulfato (HDL-DS) e após silanizados (HDL-EP) e a esfoliação dos HDL-SH de um trabalho desenvolvido por Yuan e colaboradores. Os resultados mostram que através desta técnica é possível identificar estruturas pré-esfoliada e esfoliada de uma não esfoliada, já que esta última apresentaria picos bem definidos no difratograma de raios X.

É importante enfatizar que a ausência de picos basais não caracteriza a presença de um nanocompósito, já que a técnica de difração de raios X necessita de um teor mínimo de carga para mostrar sinais de difração.

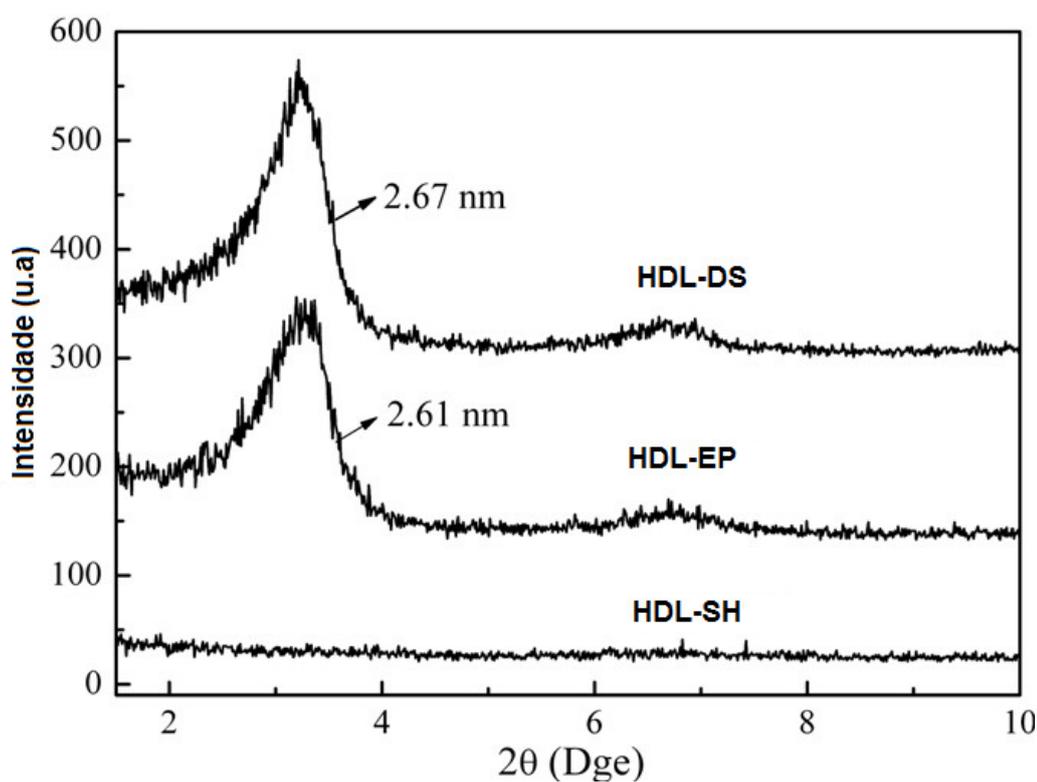


Figura 10 – Difratograma de raios X dos HDLs funcionalizados [Yuan et al., 2011]

3.9 PROPRIEDADES DOS NANOCOMPÓSITOS TERMORRÍGIDOS

A adição de nanocargas, mesmo em quantidades inferiores a 1%, tem o potencial de produzir um efeito significativo nas propriedades dos polímeros. Entre essas propriedades pode-se destacar resistência à tração, módulo de elasticidade,

resistência ao impacto, alongamento na ruptura, estabilidade térmica, propriedades de barreira, entre outras. Além disso, a adição de nanocargas pode ser responsável pelo surgimento de novas características como retardância à chama, condutividade elétrica e iônica e propriedades óticas.

3.9.1 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Nanocompósitos poliméricos contendo argilominerais ou HDLs apresentam propriedades mecânicas diferenciadas quando comparados com compósitos de escala micrométrica com a mesma composição química [Wang *et al.*, 2005]. Ensaio de tração feitos com nanocompósitos epóxi/nanoargilas [Ho *et al.*, 2006], variando-se o percentual de nanorreforço de 0 a 8% mostraram que a adição deste diminui drasticamente a ductilidade do material, como se observa na curva de tensão *versus* deformação apresentada na Figura 11. Os melhores resultados de resistência foram obtidos em percentuais de 4 a 6%. Em percentuais superiores, ocorre um aumento da viscosidade da mistura resina/nanocarga que pode dificultar a dispersão dos nanorreforços na matriz polimérica, fazendo com que a resistência à tração diminua.

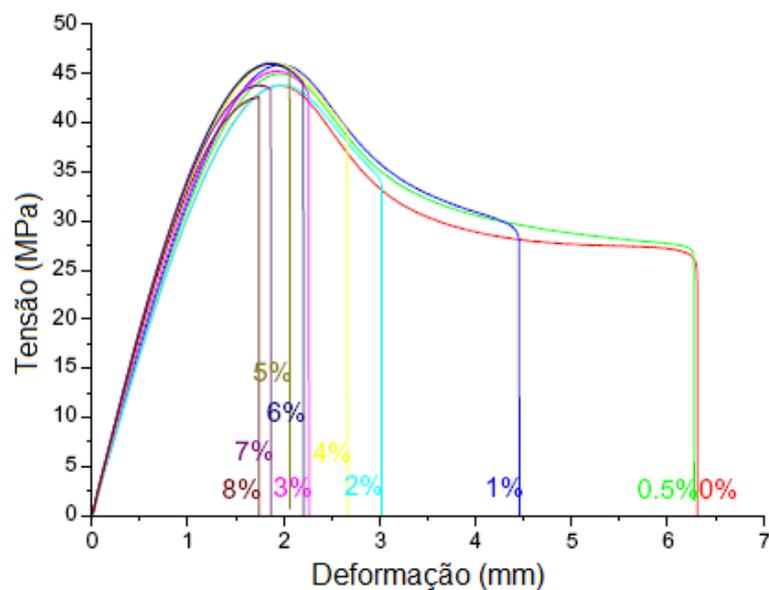


Figura 11 – Curvas tensão *versus* deformação dos nanocompósitos com 0 a 8 wt% de argilomineral [Ho *et al.*, 2006]

Lv e colaboradores [2009] estudaram as propriedades mecânicas de tração, de flexão e de impacto de nanocompósitos epóxi/MgAl HDLs intercalados com dodecil sulfato. Os resultados, que estão apresentados na Tabela 3, mostram que a incorporação dos HDLs provocou um aumento na resistência à tração e à flexão. No entanto, a resistência ao impacto diminuiu pela incorporação da nanocarga. De acordo com Hernandez-Perez [2008], foi obtido um aumento de até 30% na resistência à tração de nanocompósitos epóxi/HDL em relação à resina epóxi pura, enquanto no sistema epóxi/nanotubos de carbono, usado para comparação, a resistência permaneceu constante.

Tabela 3 – Propriedades mecânicas de nanocompósitos epóxi/MgAl HDL [Lv *et al.*, 2009]

Amostra	Resistência à tração (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Resistência à flexão (MPa)	Resistência ao impacto (kJ/m)
Epóxi	32,3	2,8	122	7,3
epóxi/HDL 3%	36,2	2,2	133	6
epóxi/HDL 5%	42,0	1,7	148	4,5

As propriedades mecânicas obtidas na literatura e apresentadas nesta revisão demonstram a necessidade de um agente compatibilizante que melhore a adesão nanorreforço/matriz, como discutido na seção 3.6. Além disso, a utilização de agentes dispersantes também poderia ser uma alternativa viável para se obterem melhores propriedades mecânicas.

3.9.2 PROPRIEDADES TÉRMICAS

Os nanocompósitos poliméricos contendo nanocargas lamelares podem exibir propriedades muito positivas incluindo: maior estabilidade térmica, em relação ao polímero original e capacidade de retardância à chama [Du *et al.*, 2009]. Esses materiais apresentam uma vantagem crucial em relação aos chamados polímeros à prova de fogo, o baixo teor de carga (tipicamente em torno de 5 a 10%) em contraste

com até 60% de aditivos normalmente utilizados nos polímeros à prova de fogo [Tronto, 2006].

A estabilidade térmica de um material é usualmente avaliada através da análise termogravimétrica (TGA), onde a perda de massa que ocorre devido à degradação dos materiais é monitorada em função do aumento da temperatura. Blumstein (1965) foi quem primeiro relatou um aumento da estabilidade térmica de um polímero quando se adiciona nanoargilas. Neste caso, um nanocompósito de polimetilmetacrilato (PMMA) com 10% em massa de montmorilonita [Gilman *et al.*, 2000]. Estes autores relatam que a adição dos filossilicatos é capaz de elevar a temperatura de degradação do PMMA em 50 °C e propuseram que a estabilidade térmica dos nanocompósitos é devida não somente à estrutura das nanocargas nele contidas, mas também à intercalação do PMMA entre as lamelas da nanocarga.

Costa e colaboradores [2008] estudaram as propriedades térmicas de nanocompósitos de polietileno de baixa densidade com HDLs de Mg-Al comerciais (Süd Chemie AG). As curvas de TGA mostraram um aumento na estabilidade térmica dos compósitos em comparação ao polietileno puro, que alcançou 50 °C com apenas 2% de adição de HDLs na matriz. Alguns pesquisadores especulam que a natureza da interface entre os componentes orgânicos e inorgânicos é responsável pela melhoria na estabilidade térmica. Outra hipótese é a de que o polímero esteja realmente agindo como uma camada protetora, retardando a cristalização do subproduto.

Outros estudos das propriedades térmicas de compósitos epóxi/HDLs mostram resultados contrastantes. Tsai e colaboradores [2008] avaliaram as propriedades térmicas, sob ar, de compósitos epóxi/LiAl HDL dispersos em acetona e concluíram que a adição dos HDLs em pequenas quantidades, até 5%, aumenta a temperatura de degradação da resina epóxi em até 10 °C, sendo que para maiores teores, a temperatura de degradação do material diminui. Em outro trabalho, Lv e colaboradores [2009] utilizaram HDL MgAl intercalados com dodecil sulfato na confecção de nanocompósitos de matriz epóxi (Figura 12). Os resultados, sob N₂, mostraram o aumento da estabilidade térmica com a adição dos HDLs.

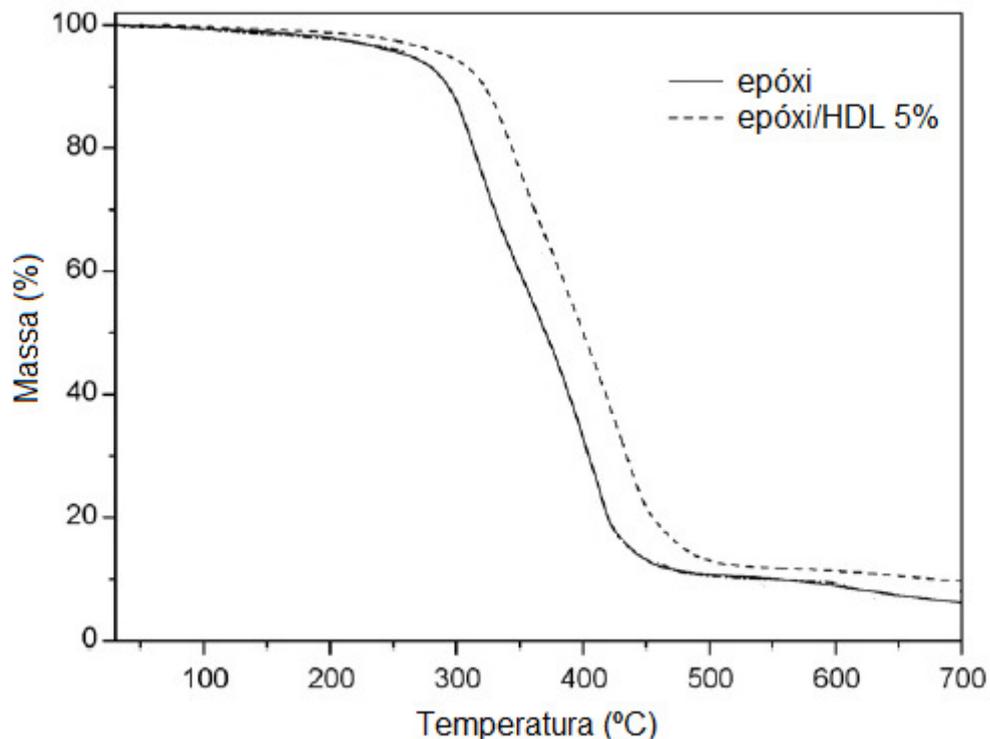


Figura 12 – Curvas de TGA da resina epóxi pura e do nanocompósito epóxi/HDL 5% (modificada de [Lv et al., 2009])

3.9.3 CARACTERÍSTICAS ANTICHAMA

De acordo com estatísticas, mais de 12 milhões de incêndios ocorrem todos os anos em todo o mundo matando e ferindo milhares de pessoas, além de trazer enormes prejuízos [Wang et al. 2010]. Com grande incremento da utilização de polímeros termoplásticos e compósitos termorrígidos estruturais nos mais diversos setores, como construção civil, transportes e artigos esportivos, fica evidente a necessidade da utilização de materiais com propriedades de retardância à chama.

Os mais comuns aditivos de retardância à chama são compostos halogenados, os quais apresentam elevada eficiência e baixo custo. Por outro lado, têm como grande desvantagem a produção de dioxinas. A segunda maior classe destes aditivos são à base de fósforo, os quais são mais eficientes quando utilizados em polímeros que contenham oxigênio e nitrogênio em sua estrutura química [Jeng et al., 2002]. A maior desvantagem desse tipo de aditivo é a formação de fosfatos no polímero, causando a plastificação, que leva ao decréscimo das propriedades

mecânicas do material [Perret *et al.*, 2011]. Atualmente, os hidróxidos metálicos inorgânicos, como $Mg(OH)_2$, estão sendo bastante utilizados por serem ecologicamente corretos. No entanto, para se atingirem propriedades antichama satisfatórias, faz-se necessário adicionar 20 a 30% em massa de carga, o que prejudica muito as propriedades do polímero [Lewin, M., 2003].

Retardantes de chama constituídos de pequenas partículas são de grande interesse, principalmente se forem em escala nanométrica, já que este tipo de partícula apresenta algumas vantagens em relação às partículas de tamanhos maiores [Gou *et al.*, 2010; Kandola *et al.*, 2003]. Nestes sistemas, as propriedades antichama podem ser alcançadas com a utilização de pequenas quantidades de material o que minimiza o decréscimo nas propriedades mecânicas provocado pela adição de um grande teor de carga. Neste contexto, enquadram-se os HDLs [Nyambo *et al.*, 2009] e o primeiro registro da sua utilização para este fim foi publicado por Miyata *et al.* [1975], utilizando hidrotalcita não modificada e em altas concentrações como aditivo em poliolefinas [Costa *et al.*, 2007; Costa *et al.*, 2008; Du *et al.*, 2009].

O mecanismo pelo qual a propriedade antichama se manifesta pode ser atribuído a vários fenômenos, como a decomposição endotérmica do $Mg(OH)_2$ com liberação de vapor d'água e, muitas vezes, de dióxido de carbono. Os resíduos de combustão na forma de óxidos metálicos retardam o processo de queima pelo acúmulo desses óxidos na superfície do nanocompósito e, concomitantemente, a formação de um revestimento carbonáceo que atua como protetor térmico limitando a transferência de massa [Samyn *et al.*, 2008; Wang *et al.* 2008]. A formação da camada isolante superficial não só retarda a degradação do polímero mas também diminui o poder calorífico.

Entre os métodos utilizados para medir os parâmetros de flamabilidade, as normas UL 94 (Underwriters Laboratories Inc.) são as mais utilizadas e aceitas internacionalmente. As normas UL 94 definem a flamabilidade dos materiais através de dois tipos básicos de queima às quais os corpos de prova são submetidos, a vertical e a horizontal, daí as classificações UL 94 –V (*vertical burning*) e UL 94 HB (*horizontal burning*) [Laoutid *et al.*, 2009].

Ensaio de queima vertical permitem estabelecer o tempo de permanência da chama e representam o tempo em que a degradação do material, pela temperatura da chama, libera compostos combustíveis. De acordo com a norma UL 94 - V, a amostra deve ser disposta verticalmente e a chama aplicada em uma ou duas etapas de 10 s. O tempo entre a retirada da chama e a autoextinção do fogo no corpo de prova (t_1) é registrado. Após a extinção da chama, caso ocorra, aplica-se novamente a chama por mais 10 segundos e registra-se novamente o tempo entre a retirada da chama e a auto-extinção do fogo no corpo de prova (t_2). Deve-se registrar também o tempo que o corpo de prova permaneceu incandescente após a segunda aplicação (t_3). Os critérios de avaliação do teste de queima vertical estão mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Critérios de avaliação do teste de queima vertical

Critérios	V-0	V-1	V-2
Tempo máximo de queima de cada corpo de prova (t_1 ou t_2)	≤10s	≤30s	≤30s
Tempo total de queima do conjunto de 5 corpos de prova (somatória $t_1 + t_2$ de cada corpo de prova)	≤50s	≤250s	≤250s
Tempo de queima mais tempo de incandescência de cada corpo de prova após a segunda aplicação da chama ($t_2 + t_3$)	≤30s	≤60s	≤60s
Queima do corpo de prova até o prendedor por propagação da chama ou incandescência	Não	Não	Não
Queima do algodão por gotas ou fagulhas emitidas.	Não	Não	Sim

O teste deve ser realizado dentro de uma câmara fechada (capela de laboratório) e com um sistema de exaustão e quanto menor o tempo de permanência da chama, maior é o caráter autoextinguível do material. A Figura 13 mostra um esquema da montagem do ensaio UL 94 – V que é similar à norma ASTM D3801-06. O ensaio de queima horizontal representa a velocidade de propagação da chama, e está diretamente relacionado à reatividade do material, e, portanto, à sua taxa de decomposição e de liberação de compostos combustíveis. A Figura 14 mostra um esquema da montagem do ensaio UL 94 – HB que é similar à norma ASTM D635-06.

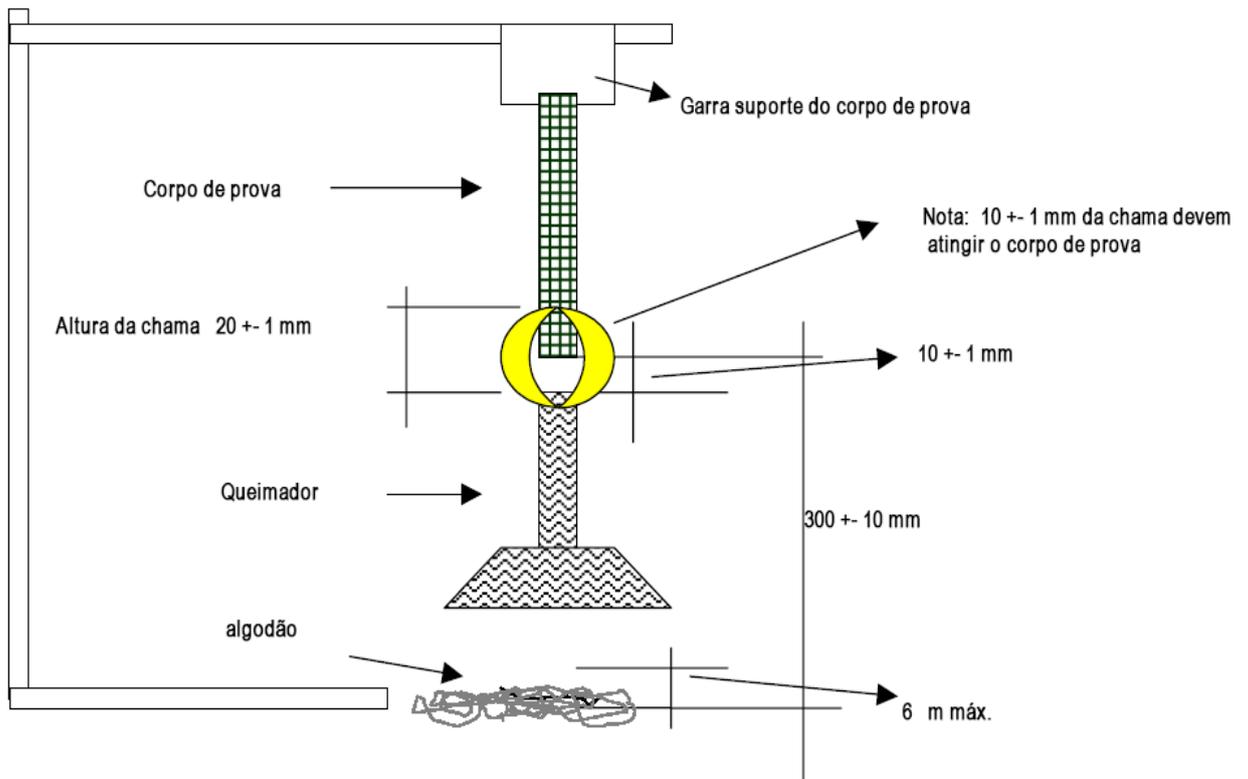


Figura 13 – Montagem do ensaio de queima vertical

[Fonte: www.nitriflex.ind.br/Produtos-CompostosAntiChama.asp (acessado em outubro de 2009)]

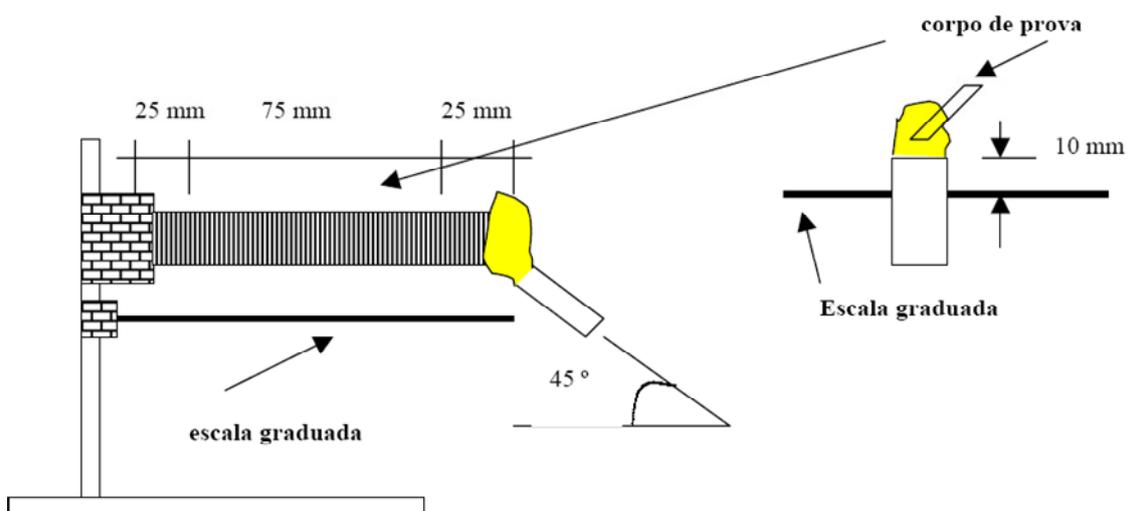


Figura 14 – Montagem do ensaio de queima horizontal

[Fonte: www.nitriflex.ind.br/Produtos-CompostosAntiChama.asp (acessado em outubro de 2009)]

Das e colaboradores [2009] sintetizaram epóxi com propriedades antichama aditivadas com 1, 2,5 e 5% em massa de MMT organicamente modificada. Os resultados dos ensaios de queima vertical (Tabela 5) mostraram que a propriedade de retardância à chama que já existia na resina pura (V-1) melhorou com a adição de MMT, atingindo a classificação V0. Ho e colaboradores [2009] aditivaram epóxi (DGEBA) com diferentes percentuais de 2-(6-oxido-6H-dibenz(c,e)(1,2)-oxaphosphorin-6-yl)-1,4-benzenodiol (DOPOBQ). Os resultados obtidos mostram o aumento da característica antichama na presença do aditivo à base de fósforo passando de V2 para V1 e V0 [Ho *et al.*, 2009].

Tabela 5 – Epóxi aditivada com MMT organicamente modificada [Das *et al.*, 2002]

Amostra	Classificação UL 94 V
Epoxy pura	V-1
Epoxy/argila 1%	V-0
Epoxy/argila 2,5 %	V-0
Epoxy/argila 5%	V-0

Costa e colaboradores [2007] avaliaram a taxa de queima de nanocompósitos de PE com teores de HDL Mg-Al variando de 0 a 6%. Os resultados obtidos (Figura 15) mostram que a adição de HDL diminui a taxa de queima de 33 para 23 mm/mim (6% de HDL), confirmando a propriedade de retardância à chama conferida por este tipo de nanocarga.

Resultados obtidos por Zammarano e colaboradores [2005] também mostraram (Figura 16) o comportamento autoextinguível de nanocompósitos epóxi/HDLs modificados com aminobenzoato (MG 61-D230) em comparação com nanocompósitos epóxi/MMT (30B-D230), epóxi/MMT modificada (DAP-D230 e ATH-D230) e com a resina epóxi pura (D230). As resinas epóxi aditivada com os HDLs modificados apresentarem taxa de queima inferiores à resina aditivada com MMT modificada ou epóxi pura.

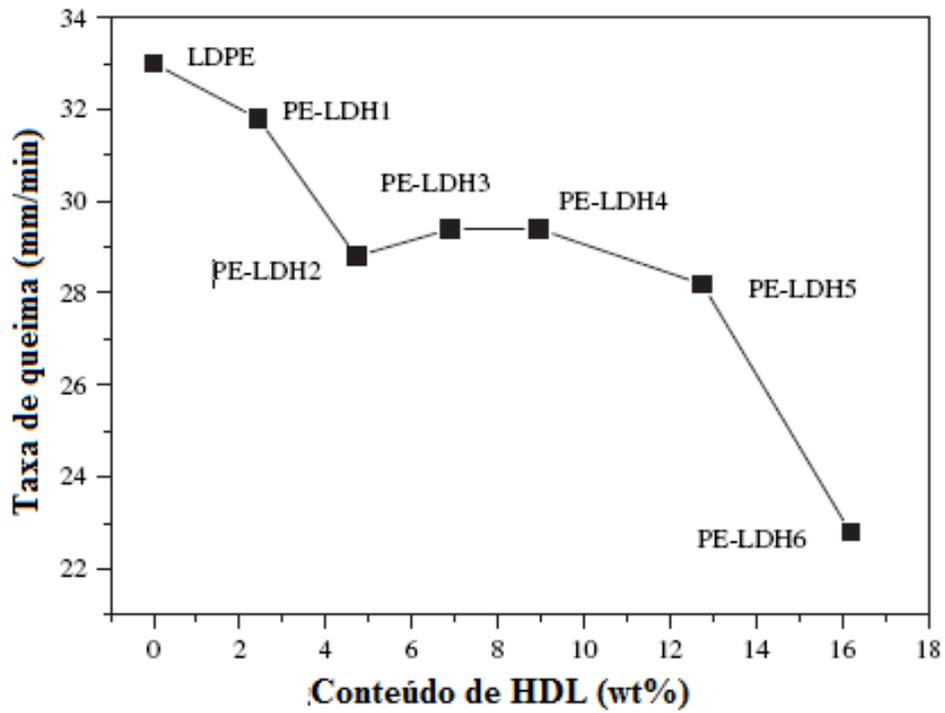


Figura 15 – Influência do teor de HDL na taxa de queima dos nanocompósitos PE/HDL Mg-Al (modificado de [Costa *et al.*, 2007])

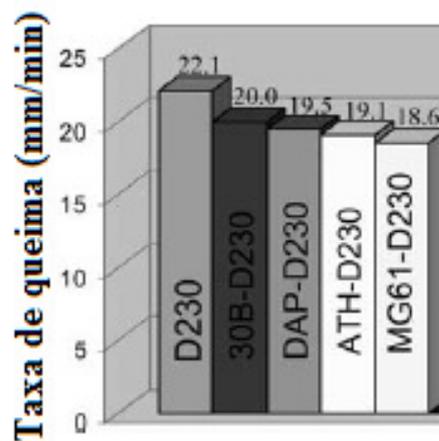


Figura 16 – Taxa de queima da resina epóxi (D230), e dos nanocompósitos epóxi/MMT epóxi/HDL [Zammarano *et al.*, 2006]

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo foi dividido em três partes, sendo que na primeira são apresentados os materiais e os métodos utilizados na síntese dos HDLs, bem como a sua caracterização. A segunda parte descreve a confecção dos materiais compósitos e nanocompósitos moldados por *casting* e as técnicas empregadas na caracterização desses materiais. Por último, é mostrado o processo de moldagem dos compósitos tricomponente por RTM e a caracterização dos corpos de prova extraídos a partir das placas moldadas.

4.1 SÍNTESE DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

4.1.1 MATERIAIS UTILIZADOS NA SÍNTESE DOS HDL

Foram utilizados para a síntese dos HDLs Mg-Al, nitrato de magnésio hexahidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (Vetec), e, para precipitar os hidróxidos, NaOH (Vetec). Como material de intercalação, foram utilizados os aminoácidos glicina (Nuclear), alanina (Synth) e dodecilsulfato de sódio (Vetec).

4.1.2 MÉTODOS

Na preparação dos hidróxidos duplos lamelares (HDLs), utilizou-se o método de coprecipitação a pH constante. O procedimento experimental escolhido foi o descrito por Hibino e Jones [2001] pela simplicidade na preparação e principalmente pela disponibilidade de informação.

Foram sintetizados HDLs de Mg:Al (3:1) intercalados com os íons glicinato (HG), alaninato (HA) ou dodecil sulfato (HD). Uma quantidade de glicina (0,48 mol), ou alanina (0,48 mol) ou dodecil sulfato de sódio (0,22 mol) foi dissolvida em 100 mL de uma solução aquosa de NaOH (0,40 mol) e mantida sob agitação magnética. Foi gotejada uma solução aquosa contendo os cátions Mg:Al, numa razão molar 3:1,

preparada a partir dos respectivos nitratos. Manteve-se o pH entre 11,5 - 12,0 para os sistemas reacionais contendo os íons glicinato e alaninato e 12,0 - 13,0 para o sistema contendo dodecil sulfato pela adição de uma solução aquosa de NaOH $\sim 2,3 \text{ mol.L}^{-1}$. A reação foi conduzida sob atmosfera de N_2 para minimizar a contaminação com íons carbonato. A água utilizada na síntese dos HDLs passou por um processo de destilação, no entanto, ainda é possível haver contaminação com carbonato. A Figura 17 mostra um esquema do sistema utilizado na síntese dos HDLs.

É importante esclarecer que a escolha das faixas de pH para a precipitação dos HDLs teve como base resultados de sínteses preliminares feitas a pHs variados, realizadas no laboratório. As faixas de pHs que possibilitaram obter maiores rendimentos aliado a uma estrutura cristalina, com base em difratogramas de raios X, característica do composto sintetizado, foram eleitas para dar sequência ao trabalho.

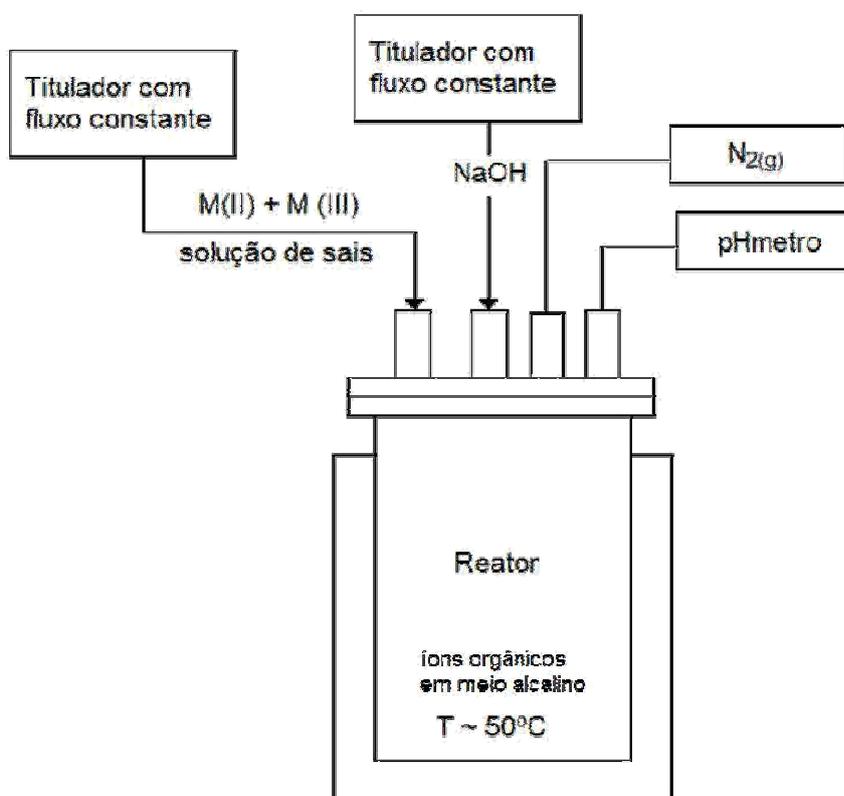


Figura 17 – Sistema utilizado na síntese dos HDLs

Durante o processo de adição, verificou-se a formação de pequenos flocos de

cor branca formando uma suspensão densa da mesma cor. Manteve-se a agitação magnética à temperatura ambiente por 4 h e, após um período de repouso de aproximadamente 15 h, o material precipitado foi lavado 5 vezes com água destilada, centrifugando-se o gel a 9000 rpm por 4 min. O material obtido foi seco por um período de 30 h em estufa de circulação de ar, a uma temperatura de 70°C.

4.1.2 CARACTERIZAÇÃO DOS HDLS

4.1.2.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Os HDLs obtidos foram caracterizados quanto a sua estrutura cristalina por difratometria de raios X (DRX). Os difratogramas foram obtidos de amostras na forma de pó depositadas em um porta amostra, utilizando-se um difratômetro PHILLIPS XPERT, operando com radiação $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ (40 kV e 30 mA) e velocidade de varredura de $1^\circ.\text{min}^{-1}$. O ângulo foi variado de 2 a 50° e foi escolhida com base nos difratogramas destes materiais encontrados na literatura. O cálculo do espaçamento basal, (d) é feito através do valor do ângulo de difração 2θ , utilizando a lei de Bragg dada pela Equação (1):

$$\lambda = 2d \text{ sen } \theta \quad (1)$$

onde λ representa o comprimento de onda do feixe de raios X incidente na amostra.

4.1.2.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

As medidas de FTIR foram realizadas em um espectrômetro Spectrum 1000 da Perkin Elmer. As amostras foram analisadas na forma de pastilha com KBr e os espectros foram obtidos com resolução de 4 cm^{-1} com acumulação de 32 varreduras.

4.1.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As amostras dos HDLs foram metalizadas com ouro e submetidas à análise de MEV, utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura JEOL – JSM 6060, localizado no Centro de Microscopia da UFRGS, com uma tensão de 20 kV.

4.1.2.4 ANÁLISE ELEMENTAR POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSA (EDS)

Nesta técnica, quando o feixe de elétrons incide sobre o material, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida, a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de cada tipo de átomo possuem energias distintas, é possível determinar quais os elementos químicos presentes no ponto de incidência do feixe e assim identificar o material analisado.

As amostras dos HDLs foram metalizadas com ouro e submetidas à análise elementar por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura JEOL - JSM 5800 localizado no Centro de Microscopia da UFRGS, com uma tensão de 20 kV. A análise por EDS foi empregada para indicar a razão Mg/Al das amostras dos HDLs.

4.1.2.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As medidas de TGA foram realizadas em um analisador termogravimétrico (TG) da TA 2050 Instrument, com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e aquecimento de 25 a 975°C em atmosfera estática de ar.

4.2 CONFECÇÃO DOS COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS

4.2.1 MATERIAIS UTILIZADOS NA CONFECÇÃO DOS COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS

Na confecção dos compósitos e nanocompósitos, foram utilizados HDLs de

Mg-Al na proporção 3:1, previamente obtidos na primeira etapa deste trabalho e intercalados com os íon glicinato (HG) e dodecil sulfato (HD). Os HDLs intercalados com glicinato foram escolhidos em relação aos HDLs intercalados com alaninato devido ao maior rendimento da síntese deste material, já que em ambos, o espaçamento basal foi semelhante. Para promover a dispersão dos compostos intercalados foi utilizada acetona (Vetec), clorofórmio (Vetec) ou dimetilformamida (DMF) (Nuclear) para o HDL HG, e somente DMF para o HDL HD. Os compósitos foram produzidos com a resina epóxi (Araldite LY 1316) à base de DGEBA e o endurecedor Aradur HY 1208 à base de poliamina alifática modificada, ambos da Huntsman. Foram utilizados os desaerantes A 500 e A 560 cedidos pela BYK-Chemie GmbH para minimizar a formação das bolhas de ar que podem ser formadas no interior dos compósitos e nanocompósitos.

4.2.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Uma metodologia foi elaborada para a dispersão dos HDL nos solventes e na resina e para a confecção dos compósitos e nanocompósitos. O sistema de dispersão foi constituído de um Ultrassom de alta energia da Sonics/Vibracell modelo VCX 750, apresentado na Figura 18, que foi utilizado para fazer a dispersão dos HDL no solvente e na resina epóxi.

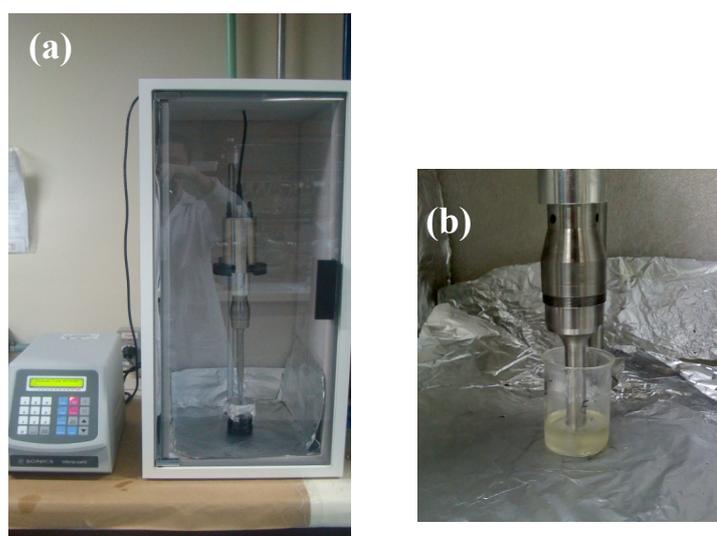


Figura 18 – Equipamento de ultrassom de alta energia da Sonics/Vibracell modelo VCX 750 (a), em ação (b)

Foi montado um sistema para fazer a remoção dos solventes e a degaseificação da resina, o qual foi composto por uma bomba de vácuo, garrafa de resfriamento com nitrogênio líquido e agitador magnético com aquecimento controlado da FISATOM, modelo 725A. Este sistema está apresentado na Figura 19.



Figura 19 – Sistema a vácuo de evaporação do solvente

4.2.3 PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

Os desaerantes foram adicionados à resina epóxi nas proporções sugeridas pelo fabricante e deixados descansar por 30 min. Foram utilizados dois procedimentos diferentes para a confecção dos corpos de prova:

(i) EPÓXI PURO:

Os corpos de prova de epóxi puro foram obtidos pela mistura dos monômeros Araldite LY 1316 com o agente de cura Aradur HY 1208 na proporção de 10:1. A mistura foi submetida à agitação mecânica e banho de ultrassom durante 3 min e em seguida, vazada (*casting*) em moldes de silicone e deixado curar à temperatura ambiente durante 24 h. Após a cura, os corpos de prova foram pós-curados a temperatura de 70 °C durante 2 h.

(ii) HG E HD DISPERSOS EM SOLVENTES:

O procedimento seguido neste trabalho difere daqueles encontrados na maioria dos trabalhos na literatura, onde a fase intercalada é dispersa em um polímero ou precursor do polímero. Neste caso, a dispersão/esfoliação é iniciada com a utilização de um agente de dispersão (solvente) e termina pela adição ao precursor polimérico. É importante citar que o processo de esfoliação antes da dispersão dos agentes de reforço na resina citado aqui não possui antecedentes na literatura.

Para elaborar o procedimento de confecção dos primeiros compósitos foram utilizadas algumas referências na literatura focadas na esfoliação dos HDL em solventes para a utilização em outros fins que não em materiais compósitos [Hibino et. al., 2006]. Para tal, foram selecionados três solventes: acetona e clorofórmio, que devido ao baixo ponto de ebulição poderiam ser facilmente removidos antes da cura da resina, e dimetilformamida (DMF) devido a sua possível afinidade com a estrutura dos HDLs, conforme já descrito na literatura [Hibino, 2001; Becker et. al., 2011].

Os primeiros testes de esfoliação em solvente foram realizados utilizando o HDL HG os quais foram dispersos nos três solventes testados em proporções que variaram de 10 a 50 mL de solvente para cada 1 g de HDL. A esfoliação foi realizada em ultrassom de alta potência, como já mostrado anteriormente, e estes resultados serão mostrados no próximo capítulo. Os primeiros compósitos também foram confeccionados utilizando somente o HDL HG disperso nos três solventes visando investigar o efeito da adição do solvente na resina após a cura. Para tal, foram confeccionados corpos de prova utilizando as suspensões de HDL HG que foram adicionadas à resina, seguido da evaporação do solvente a 70 °C e posterior adição do endurecedor.

A preparação dos corpos de prova contendo HG dispersos em solvente seguiu cinco etapas: i) HG em concentração de 1, 3 e 5% em massa foram dispersos em um dos solventes com o auxílio de ultrassom de alta potência utilizando 30% da potência máxima, por 10 min; ii) uma quantidade determinada de epóxi foi adicionada à suspensão de HG + solvente, sendo então sonificada por mais 10 min; iii) Os solventes foram removidos com a utilização do sistema a vácuo nas

temperaturas de 50, 60 e 98 °C para acetona, clorofórmio e DMF, respectivamente, de acordo com a temperatura de ebulição de cada solvente. iv) O agente de cura foi adicionado e misturado por agitação mecânica durante 3 min; v) A mistura HG/resina foi vazada em moldes de silicone, curada à temperatura ambiente por 24 h e pós-curada a 70 °C em estufa por 2 h. A Tabela 6 mostra a composição dos compósitos produzidos utilizando HG.

Com base nos resultados dos testes preliminares utilizando os compósitos confeccionados com HG e os três solventes avaliados, foram confeccionados compósitos utilizando HDLs HD e novamente utilizando HG. A partir deste ponto, foi utilizado somente DMF como agente dispersante, já que os primeiros resultados, que serão mostrados no próximo capítulo, mostraram que, apesar da maior temperatura de ebulição, este solvente foi totalmente removido antes da cura dos compósitos e se mostrou mais eficiente na dispersão dos HDL HG.

Tabela 6 – Composição dos corpos de prova confeccionados (HG)

Identificação da amostra	HDL HG (% em massa)	Solvente
R (pura)	0	–
R-H0a	0	Acetona
R-H0c	0	Clorofórmio
R-H0d	0	DMF
R-H1a	1	Acetona
R-H1c	1	Clorofórmio
R-H1d	1	DMF
R-H3a	3	Acetona
R-H3c	3	Clorofórmio
R-H3d	3	DMF
R-H5a	5	Acetona
R-H5c	5	Clorofórmio
R-H5d	5	DMF

A preparação dos corpos de prova contendo HD e HG dispersos em DMF seguiu as mesmas cinco etapas descritas anteriormente para confecção dos compósitos preliminares. Os compósitos feitos na etapa seguinte do trabalho foram confeccionados utilizando 0, 1, 2, 3 e 5% em massa dos HDs. A Tabela 7 mostra a composição dos compósitos produzidos com HD e HG e o fluxograma da Figura 20 apresenta em detalhes a sequência de etapas para a moldagem dos compósitos. Os compósitos obtidos por *casting* podem ser visualizados na Figura 21.

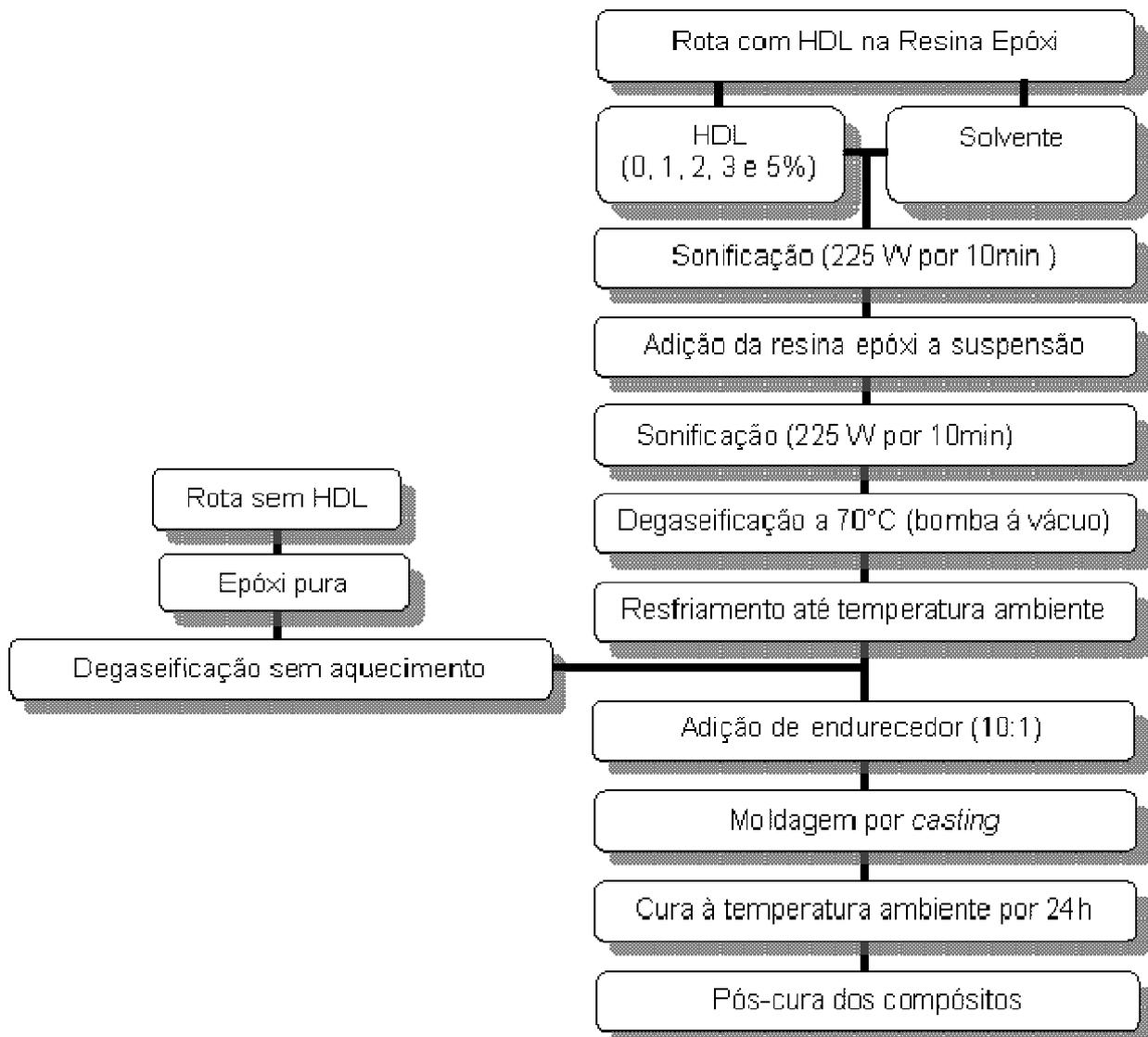


Figura 20 – Fluxograma das etapas para a moldagem por *casting*



Figura 21 – Moldes de silicone utilizados e corpos de prova após desmoldagem

Tabela 7 – Composição dos corpos de prova utilizando HG e HD dispersos em DMF

Identificação da amostra	HDL (%)	Solvente
R-HD0	0	DMF
R-HD1	1	DMF
R-HD2	2	DMF
R-HD3	3	DMF
R-HD5	5	DMF
R-HG0	0	DMF
R-HG1	1	DMF
R-HG2	2	DMF
R-HG3	3	DMF
R-HG5	5	DMF

4.2.3 CARACTERIZAÇÃO DAS DISPERSÕES E DOS COMPÓSITOS BICOMPONENTE

Para avaliar a estabilidade da delaminação/esfoliação dos HDLs na matriz epóxi após a cura, os compósitos também foram caracterizados por difratometria de raios X. Os difratogramas de raios X foram obtidos de amostras na forma de um corpo de prova retangular de superfície lisa, utilizando-se um difratômetro Phillips Xpert, operando com radiação $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ (40 kV e 30 mA) e velocidade de varredura de $1^\circ.\text{min}^{-1}$ e faixa de ângulo variando de 2 a 50° . Análises de FTIR e de TGA dos compósitos foram realizadas nas mesmas condições citadas anteriormente para a caracterização dos HDLs. As características de inflamabilidade foram investigadas através dos ensaios de queima horizontal (taxa de queima) e queima vertical (grau de inflamabilidade) já descritos.

Os compósitos produzidos foram caracterizados por ensaios mecânicos de tração, flexão e impacto de acordo com as normas ASTM D638-08, ASTM D790-07 e D256-06a, respectivamente. Foram ensaiados no mínimo 5 corpos de prova para cada ensaio. Os compósitos bicomponente foram caracterizados por DMA a fim de se observar o seu comportamento viscoelástico em função do teor de HDL. Os ensaios foram realizados em um analisador dinâmico-mecânico 2980 TA Instruments, no modo de tensão Single Cantilever, com varredura da temperatura ambiente até 200°C e frequência de 3 Hz.

4.3 MOLDAGEM DOS COMPÓSITOS COM FIBRA DE VIDRO POR RTM

4.3.1 MATERIAIS UTILIZADOS NA CONFECÇÃO DOS COMPÓSITOS

Nesta etapa do trabalho, foram empregados HDLs HG e HD utilizando DMF como agente dispersante. Os compósitos foram produzidos com a resina epóxi (Araldite LY 1316) à base de DGEBA e o endurecedor Aradur HY 1208 à base de poliamina alifática modificada, ambos da Huntsman. Foram utilizados os desaerantes A 500 e A 560 cedidos pela BYK-Chemie GmbH. O procedimento foi realizado conforme o método empregado na confecção dos compósitos por *casting*.

Utilizou-se como reforço para o compósito, mantas de fibra de vidro de gramatura de 300 g/m² (Owens Corning). A manta é constituída de fibras cortadas, aglutinadas umas às outras através de um ligante de baixa solubilidade.

4.3.2 PROCESSO DE MOLDAGEM

Para a moldagem dos compósitos com fibra de vidro, foi utilizado um sistema de moldagem por transferência de resina, o qual é composto pelos seguintes dispositivos: sistema de injeção de fluidos com vaso de pressão e compressor, molde inferior em aço inox (dimensões da cavidade interna 300 x 300 x 3 mm), portas de entrada de resina e de saída para ventilação e descarte, e molde superior de vidro reforçado e com uma moldura metálica. Equipamentos auxiliares incluem um controlador de pressão de injeção, transdutores de pressão, termopares, sistema de aquisição de dados e cronômetro. A Figura 22 mostra uma visão geral do aparato experimental de RTM disponível no LACOMP/UFRGS e de alguns dos seus componentes.

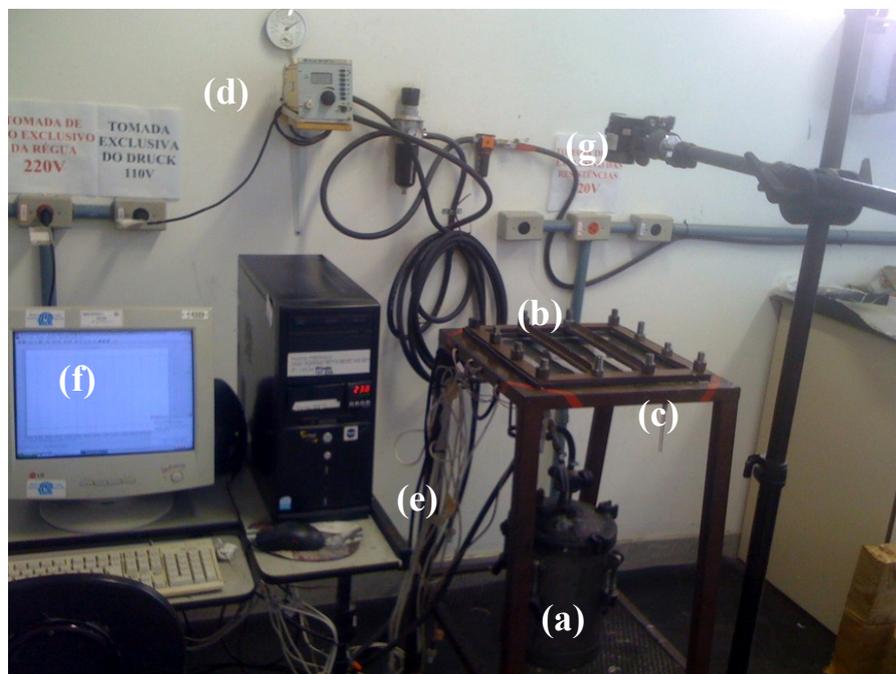


Figura 22 – Foto do aparato experimental RTM do LACOMP/UFRGS: (a) Vaso de pressão, (b) Molde superior em vidro reforçado, (c) Molde inferior em aço, (d) Controlador de pressão (*Druck*), (e) Transdutores de pressão, (f) Sistema de aquisição de dados e (g) Câmera.

Antes da moldagem, é feita a preparação do molde que consiste em colocar o selante (borracha esponjosa) e o desmoldante no molde (aço)/contramolde (vidro). Após a secagem do desmoldante, o reforço é colocado na cavidade do molde. As mantas (quatro camadas em cada moldagem) são cortadas no formato do molde de RTM (300 x 300 mm²), pesadas uma a uma, totalizando frações volumétricas de fibra (V_f) de 27%. Por fim, as quatro mantas são sobrepostas no molde RTM, observando para que não permaneçam retalhos de fibra para fora da borracha de vedação do molde. O molde é então fechado aplicando-se um torque de 10 N.m nos parafusos.

Paralelamente à preparação do molde, é feito o preparo da resina que segue a mesma metodologia utilizada na seção 4.2. Para esta etapa, foram moldadas placas de resina pura, e placas contendo 1 e 2% em massa de HDL HG e HD utilizando DMF como agente dispersante. Após a mistura do endurecedor à resina, esta é introduzida em um recipiente dentro do vaso de pressão para a injeção (0,6-0,8 bar no manômetro). O fluxograma da Figura 23 mostra toda a sequência de etapas para a obtenção dos compósitos tricomponente. A composição das placas está apresentada na Tabela 8.

Tabela 8 – Composição das placas moldadas por RTM (teor de fibras de 27%)

Identificação da amostra	HDL (%)	Solvente
F-R	0	–
F-R-HG0	0	DMF
F-R-HG1	1	DMF
F-R-HG2	2	DMF
F-R-HD0	0	DMF
F-R-HD1	1	DMF
F-R-HD2	2	DMF

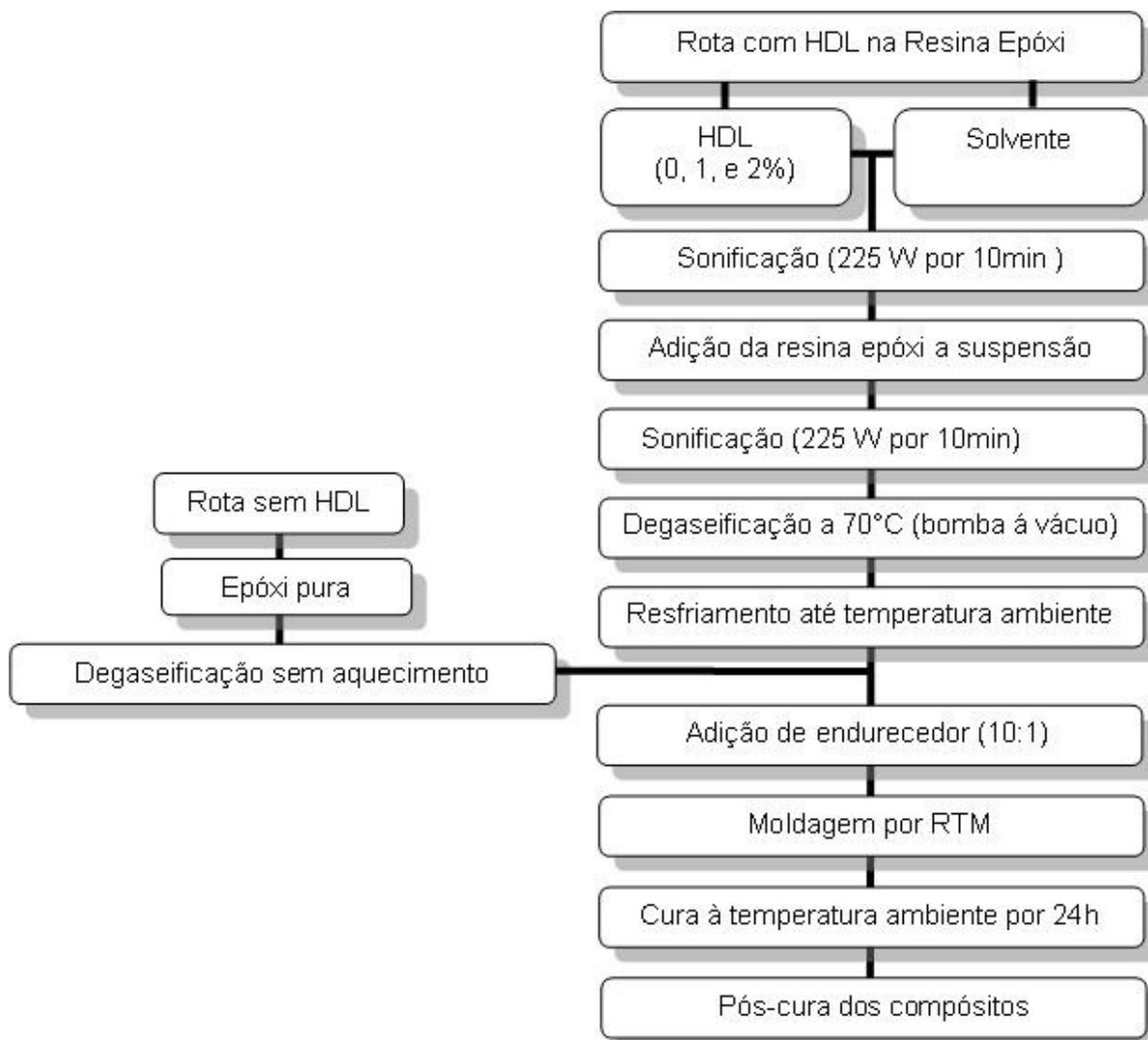


Figura 23 – Fluxograma da produção dos compósitos por RTM

Durante o processo de moldagem, o molde vai sendo preenchido como mostra a Figura 24 e, quando totalmente preenchido, a injeção é interrompida trancando-se o fluxo de resina. Após a moldagem, as placas permanecem fechadas no molde durante 24 h, à temperatura ambiente para a cura. Após esse período, as placas são desmoldadas e pós-curadas em uma estufa de circulação de ar a 70 °C durante 2 h. A Figura 25 mostra o aspecto das placas após a moldagem.

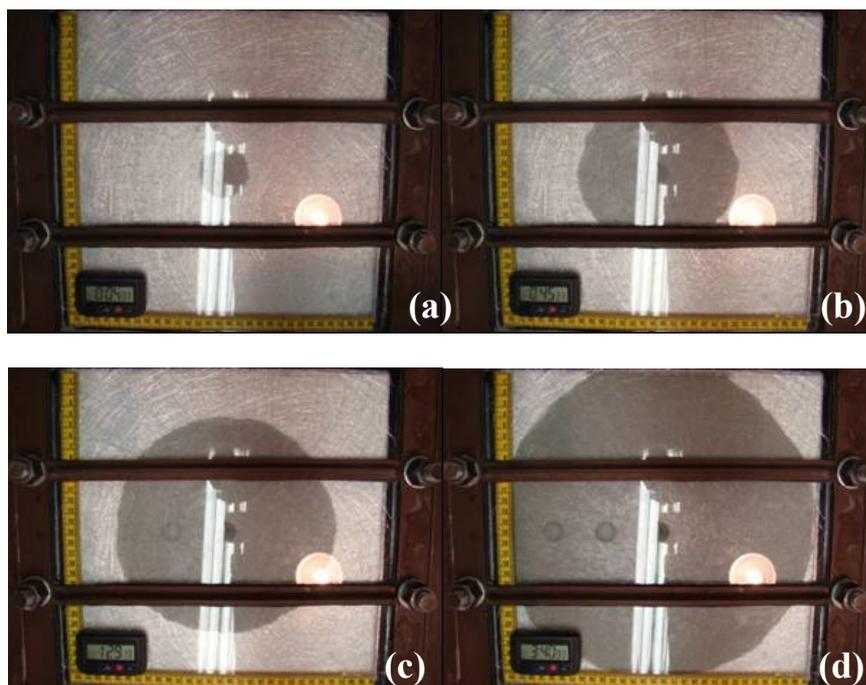


Figura 24 – Sequência de fotos do processo de moldagem por RTM. (a) 4 s, (b) 45 s, (c) 89 s, (d) 220 s.

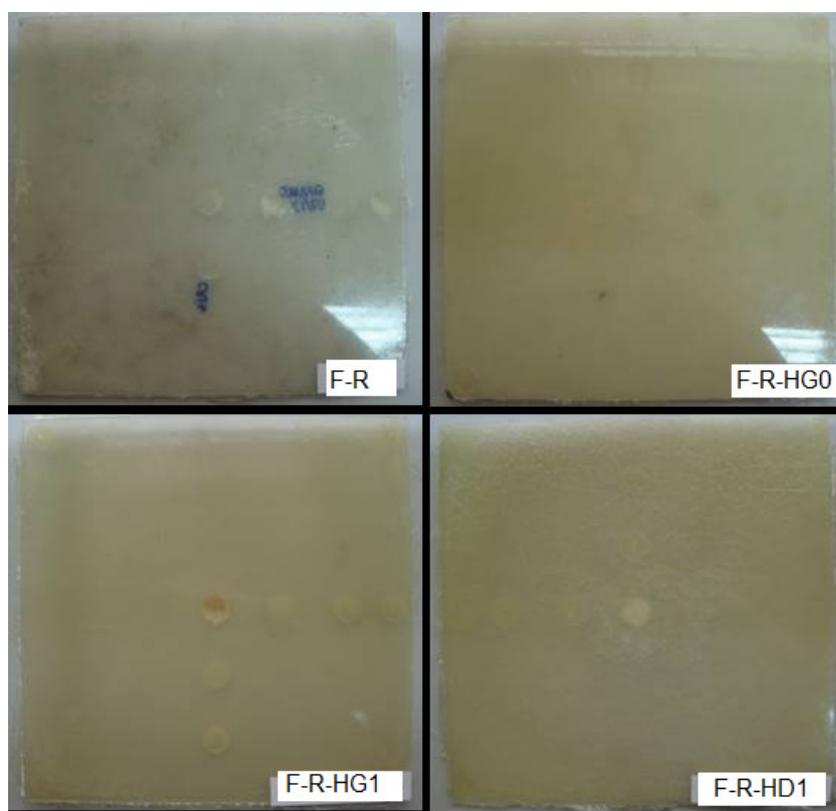


Figura 25 – Aspecto das placas moldadas por RTM

4.3.3 PREPARO DOS CORPOS DE PROVA E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS TRICOMPONENTE

Os corpos de prova dos compósitos tricomponente moldados por RTM foram cortados com serra circular para os ensaios mecânicos de tração, flexão e impacto conforme as normas ASTM D3039-08, ASTM D790-07 e D256-06a, respectivamente, e para os ensaios de queima vertical e horizontal conforme as respectivas normas para serem posteriormente caracterizados. Após o corte os corpos de prova, foram lixados em lixa abrasiva buscando retirar rebarbas e para controle dimensional.

Os compósitos foram também caracterizados por DMA (análise dinâmico-mecânica) a fim de se conhecer o seu comportamento viscoelástico em função do teor de HDL nas fibras de vidro. Os ensaios foram realizados no mesmo equipamento já descrito.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção foi dividida em três partes. A primeira parte apresenta os resultados obtidos na síntese dos HDLs intercalados com os ânions glicinato, alaninato e dodecil sulfato. A segunda trata da esfoliação dos HDLs sintetizados e da escolha do agente dispersante para ser utilizado na confecção de compósitos de matriz epóxi. A terceira compara o desempenho dos compósitos bicomponente (HDL/epóxi) confeccionados com os HDLs HG e HD esfoliados no agente dispersante selecionado com o desempenho dos compósitos tricomponente (HDL/epóxi/fibra de vidro) moldados por RTM.

5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS HDL

Nesta parte do trabalho, o objetivo foi a síntese dos HDLs de MgAl intercalados com os ânions orgânicos glicinato, alaninato e dodecil sulfato para posterior utilização na preparação de compósitos e nanocompósitos de matriz epóxi. A intercalação dos íons orgânicos glicinato e alaninato é capaz de criar uma interface quimicamente compatível com a matriz epóxi [Hsueh *et al.*, 2003] e a intercalação do dodecil sulfato permite a obtenção de um grande espaçamento interlaminar que pode facilitar a difusão das cadeias poliméricas entre as lamelas do HDL intercalado com esse íon. A Figura 26 mostra as estruturas químicas do glicinato, alaninato e dodecil sulfato.

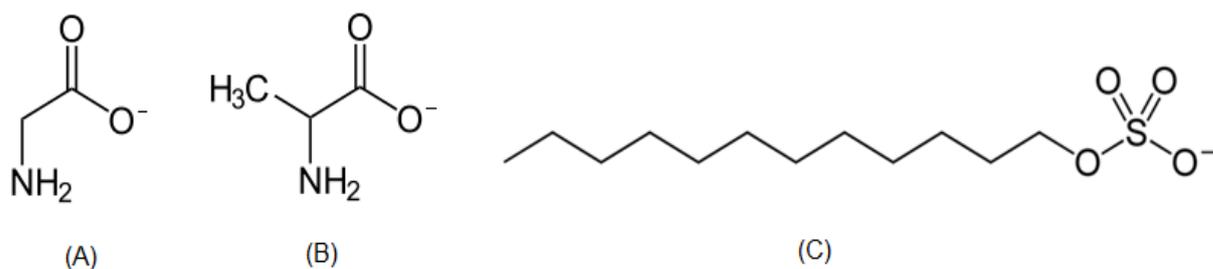


Figura 26- Estruturas químicas dos ânions glicinato (A), alaninato (B) e dodecil sulfato (C).

A Figura 27 mostra os difratogramas de raios X dos HDLs intercalados que foram interpretados em relação à posição das reflexões dos picos basais (001) que depende da distância entre duas lamelas dos HDLs. A distância basal com índices de Miller 001 inclui o contribuição das lamelas de Mg-Al (cerca de 0,48 nm, o valor teórico calculado por Miyata [1975] para cada lamela de HDL com Mg e Al) e do espaço interlamelar que contém os ânions intercalados.

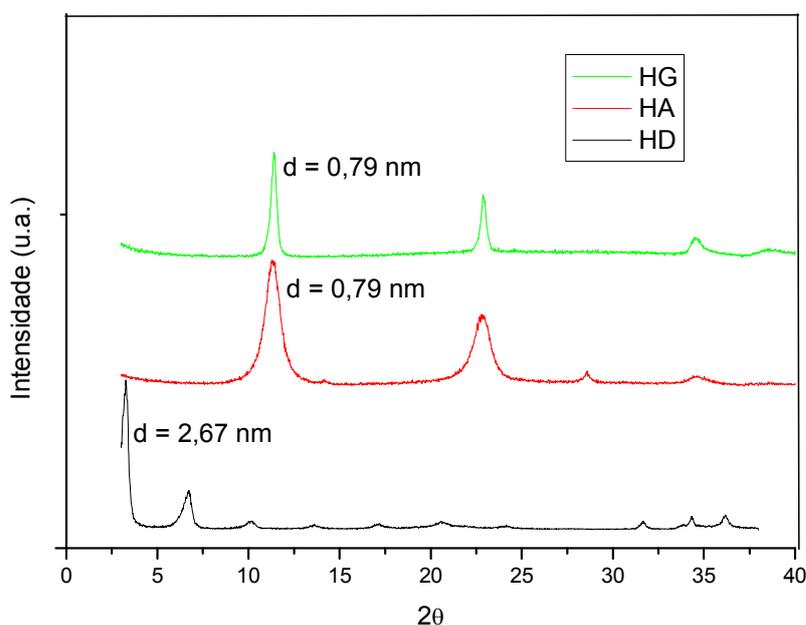


Figura 27 – Difractometria de raios X das amostras dos HDL Mg-Al sintetizados

As posições dos picos de difração, bem como os espaçamentos (d) que foram calculados usando a equação de Bragg estão mostrados na Tabela 9. Para os HDLs intercalados com os ânions glicinato, alaninato e dodecil sulfato, os primeiros picos de difração ocorreram em $2\theta = 11,21^\circ$, $11,20^\circ$ e $3,31^\circ$, respectivamente e correspondem a um espaçamento basal de 0,79, 0,80 e 2,67 nm, respectivamente.

Nos HDLs intercalados com os ânions glicinato e alaninato, o espaçamento basal calculado é praticamente igual. Por outro, no HDL intercalado com dodecil sulfato houve um aumento pronunciado no espaçamento basal (de 0,79 para 2,67 nm) e isto indica que o ânion de dodecil sulfato estaria orientado perpendicularmente em relação à lamela de HDL. Estes valores obtidos estão de acordo com os valores

de d encontrados na literatura [Ardanuy *et al.*, 2011], Crepaldi *et al.* [1998] entre outros. Para a utilização dos HDLs como nanocarga em materiais compósitos de matriz polimérica, este incremento no espaçamento basal que ocorre no HD pode facilitar a difusão das cadeias poliméricas levando à esfoliação das lamelas do HDL na matriz durante a confecção dos compósitos.

Tabela 9 – Picos de difração dos HDLs intercalados e respectivos espaçamentos basais calculados

Material	<003>		<006>		<009>	
	2 θ	d (nm)	2 θ	d (nm)	2 θ	d (nm)
HG	11,21	0,79	22,42	0,39	33,70	0,27
HA	11,20	0,79	22,40	0,39	33,69	0,27
HD	3,31	2,67	6,63	1,33	10,10	0,87

Para permitir uma melhor caracterização dos materiais obtidos, análises de espectroscopia na região do infravermelho foram feitas para identificar a intercalação dos ânions na estrutura do HDL. Os espectros de FTIR apresentados na Figura 28 e a Tabela 10 mostram as bandas de absorção correspondentes aos HDL intercalados com os ânions glicinato, alaninato e dodecil sulfato. Todos os espectros mostram uma banda intensa e alargada entre 3700 e 3000 cm^{-1} que corresponde ao estiramento de ligações O-H presentes nas lamelas e nas moléculas de água que também podem estar presentes no espaçamento interlamelar. Na região entre 1200-400 cm^{-1} , aparecem diferentes bandas atribuídas aos estiramentos M-O, para as ligações Al-O (960, 780 e 560 cm^{-1}) e o estiramento Mg-O (680 cm^{-1}). Para os HDLs intercalados com os ânions glicinato e alaninato, observa-se uma banda alargada entre 2800 a 3200 cm^{-1} que é atribuída as ligações N-H e C-N, também são observadas bandas referentes aos estiramentos assimétrico e simétrico dos grupos COO^- em 1550 e 1450 cm^{-1} respectivamente. No espectro do HDL intercalado com dodecil sulfato são observadas bandas em 2965 e 2850 cm^{-1} referentes aos grupos CH_2 e CH_3 , em 1229 e 1054 cm^{-1} os estiramentos simétrico e assimétrico das ligações S=O e em 630 cm^{-1} os estiramentos referentes às ligações C-S [Sun *et al.*, 2008; Costa *et al.*, 2007].

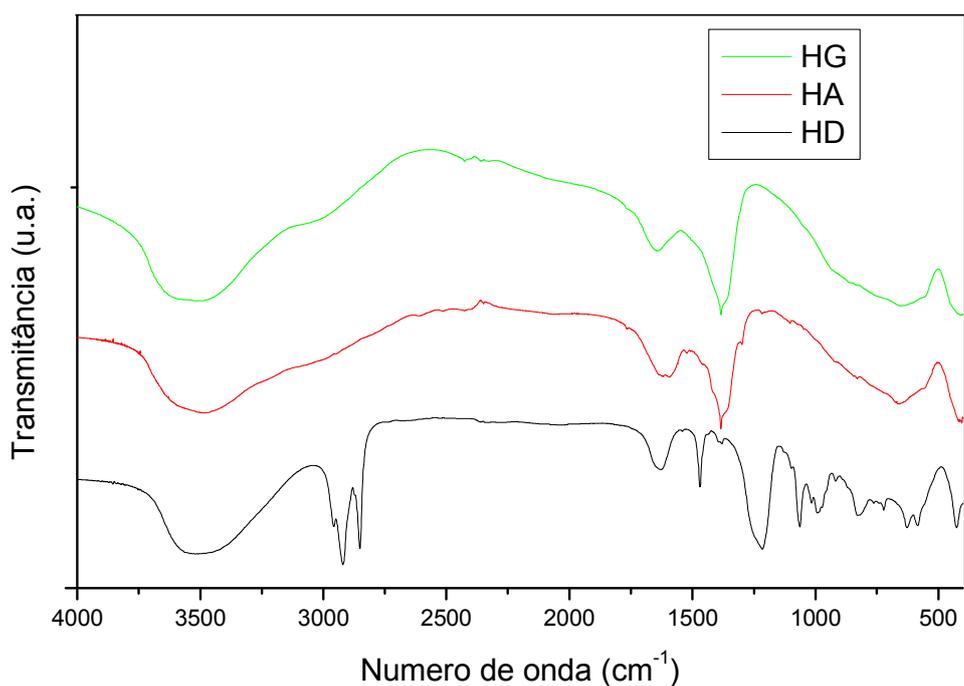


Figura 28 – FTIR dos HDL Mg-Al sintetizados

Tabela 10 – Bandas vibracionais dos HDLs produzidos

Material	Posição da banda (cm ⁻¹)	Tipo de vibração
HG	1550	v _{-COO⁻} (simétrico)
	1450	v _{-COO⁻} (assimétrico)
	960, 780 e 560	Al-O
	680	Mg-O
HÁ	1550	v _{-COO⁻} (simétrico)
	1450	v _{-COO⁻} (assimétrico)
	960, 780 e 560	Al-O
	680	Mg-O
HD	2965 – 2850	v _{-CH₂} e _{-CH₃}
	1229	v _{S=O} (simétrico)
	1054	v _{S=O} (assimétrico)
	630	v _{C-S}
	960, 780 e 560	Al-O
	680	Mg-O

Para estimar a razão Mg/Al dos HDLs sintetizados foi realizada a análise elementar por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplada a um microscópio eletrônico de varredura (MEV). Os gráficos da Figura 29 obtidos a partir das análises por EDS mostram uma maior incidência de Mg e uma menor quantidade de Al e O. A partir dos resultados obtidos no EDS é possível estimar as razões atômicas dos átomos Mg/Al [Santos, 2007]. O cálculo das razões Mg/Al está mostrado na Tabela 11, o que está em acordo com as proporções dos reagentes utilizados na síntese.

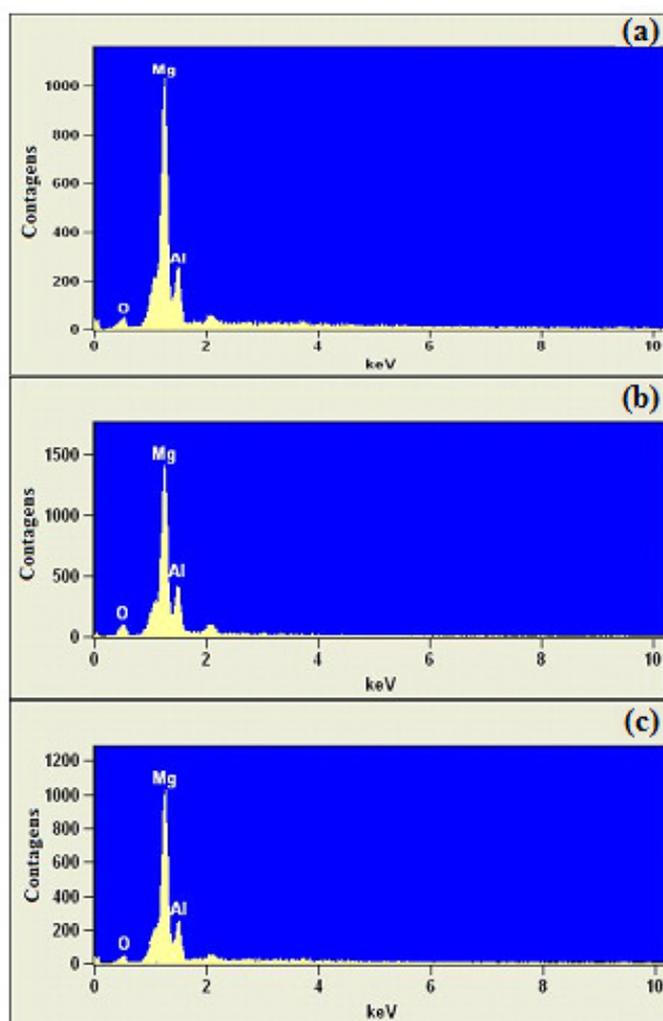


Figura 29 - Análise elementar por espectroscopia de energia dispersa. (a) HG, (b) HA e (c) HD.

Tabela 11 - Razões atômicas obtidas dos HDL sintetizados

Íon intercalado	Razão atômicas (Mg/Al)
HG	3,25
HA	3,05
HD	3,10

A Figura 30 mostra as micrografias MEV dos HDLs sintetizados intercalados com os ânions glicinato (HG), alaninato (HA) e dodecil sulfato (HD). Analisando as imagens é possível constatar que os HDLs intercalados com os derivados de aminoácidos HG e HA formaram estruturas lamelares com cristais tabulares com folhas de comprimento/largura inferior a 500 nm. Os HDLs intercalados com os ânions glicinato (HG) são menores em relação aos intercalados com HA, possivelmente com comprimento/largura inferior a 100 nm. No entanto, os HDLs intercalados com dodecil sulfato (HD) mostram espessura nanométrica, mas comprimento/largura bem superior à escala micrométrica.

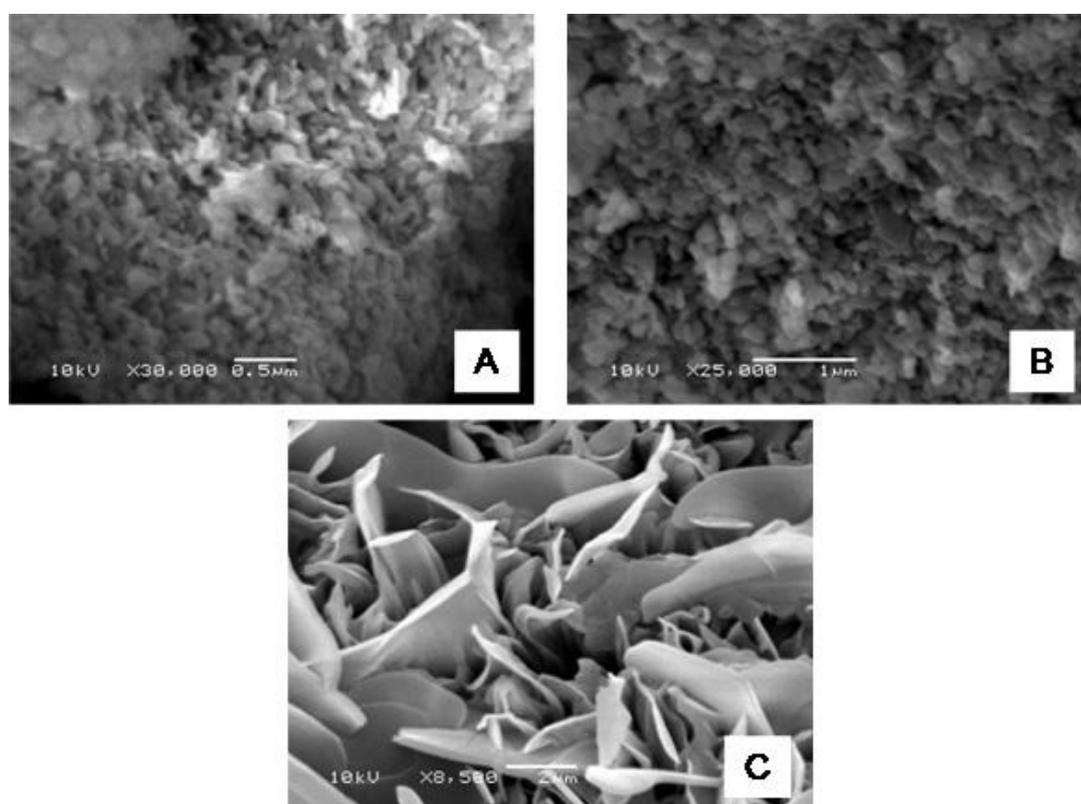


Figura 30 – Microscopia eletrônica de Varredura dos HDL: (A) HG, (B) HA e (C) HD

Trabalhos na literatura relatam que a intercalação de surfactantes durante a síntese pelo método da coprecipitação é capaz de originar HDLs com comprimento/largura bem superior às dimensões de HDL não intercalados ou intercalados com outros tipos de ânions orgânicos [Costa *et al.*, 2007; 2008]. Com base na análise destas micrografias, é possível constatar que, embora os HDL HG e HA sejam muito menores que o HDL HD, o que seria vantajoso para a formação dos nanocompósitos com propriedades otimizadas, a elevada razão de aspecto (L/D) exibida pelo HD poderia contribuir significativamente para o incremento nas propriedades do compósito [Pereira *et al.*, 2009].

Os HDL sintetizados intercalados com os ânions glicinato, alaninato ou dodecil sulfato foram avaliados através da análise termogravimétrica. Com o objetivo de investigar os estágios de degradação da fração orgânica intercalada, a decomposição dos hidróxidos dos metais e sua aplicabilidade em materiais compósitos de matriz epóxi devido à temperatura de cura da resina.

As curvas de TGA da Figura 31 sugerem que a decomposição dos HDLs ocorre em três estágios bem definidos, que podem ser melhor identificados através dos gráficos da derivada da perda de massa (DTG) (Figura 32). Embora a decomposição térmica dos HDLs seja fortemente dependente da natureza dos cátions constituintes das lamelas, da natureza dos ânions interlamelares e das condições experimentais, geralmente, ocorre em quatro etapas [Rives, 2002]. Na primeira faixa de decomposição, que vai da temperatura ambiente até cerca de 105 °C, observa-se a perda de água que pode ser atribuída, primeiramente, a remoção da água fisissorvida na superfície externa dos cristalitos, seguida da remoção da água intercalada [Rives, 2002; Borgahain *et al.*, 2010]. De 230 °C até cerca de 250 °C, ocorre a desidroxilação dos HDLs formando um óxido duplo de magnésio e alumínio, com colapso da estrutura lamelar [Ardanuy, 2011]. De 350 °C até cerca de 405 °C, verifica-se a decomposição dos ânions [Rives, 2002].

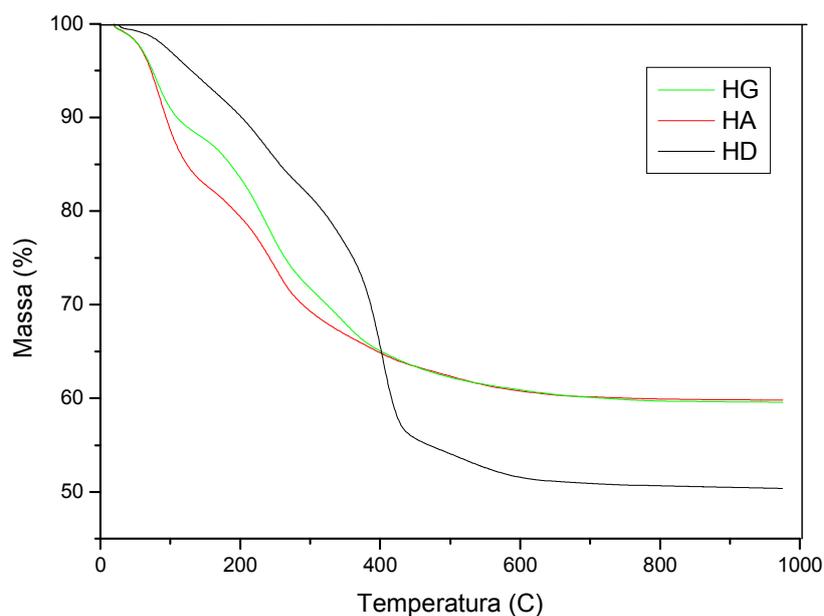


Figura 31 – Curvas de TGA dos HDL intercalados com glicinato (HG), alaninato (HA) e dodecil sulfato (HD)

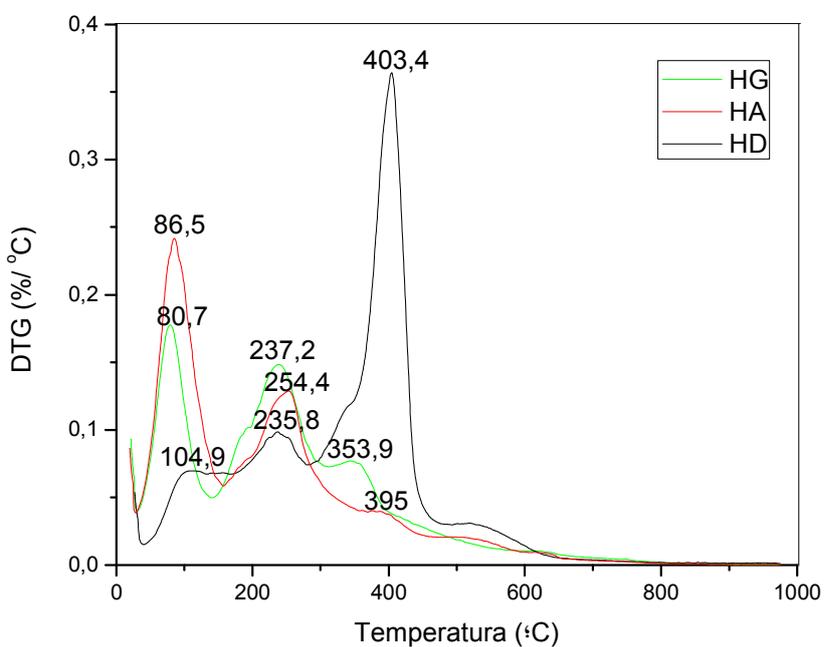


Figura 32 – Curvas de DTG dos HDL intercalados com os ânions glicinato (HG), alaninato (HA) e dodecil sulfato (HD)

Os HDLs HG e HA mostram comportamento térmico similar. Nestes, a perda de massa referente ao primeiro estágio de degradação é maior que no HD, o que

pode ser explicado pela maior hidrofiliçidade ocasionada pela formaçãõ de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e os nitrogênios dos íons intercalados originados dos aminoácidos glicina e alanina. Por outro lado, a pequena perda de massa que ocorre no primeiro estágio de degradação da curva de análise térmica do HD, está associada à hidrofobicidade provocada pela intercalação dos ânions de dodecil sulfato, que possuem caráter anfifílico. A região hidrofílica da molécula tem afinidade com os grupos OH das lamelas, deixando suas cadeias alifáticas (hidrofóbicas) expostas, tornado o HDL mais hidrofóbico, levando a uma menor retenção de água.

O segundo estágio da perda de massa ocorre de maneira similar para os três hidróxidos intercalados, e a desidroxilação entre 235 e 255 °C, transformando os hidróxidos em óxidos nanoestruturados de Mg e Al. No último estágio que vai de 354 °C até aproximadamente 400 °C, ocorre a decomposição dos ânions orgânicos [Ardanuy, 2011]. Neste estágio, percebe-se uma maior perda de massa no HD comparado aos demais, isso porque as cadeias apolares do ânion dodecil sulfato degradam em torno de 400 °C. Com base nas curvas de análise térmica, pode-se dizer que embora, o HD seja termicamente mais estável, os três HDLs intercalados podem ser adicionados a polímeros e resinas que apresentem temperatura de processamento, cura e trabalho de até 200 °C sem que haja perda de suas características.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES - SELEÇÃO DO AGENTE DISPERSANTE

5.2.1 CARACTERIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES CONTENDO HG/SOLVENTE

Esta seção apresenta os resultados do estado da interação da carga HG com os solventes acetona, clorofórmio e DMF. Este estudo teve como finalidade de selecionar um solvente adequado à esfoliação dos HDLs e assim possibilitar uma boa dispersão dos HDLs no compósito.

Antes da preparação dos primeiros nanocompósitos, as suspensões de HG/solvente e HG/solvente/resina foram avaliadas para comprovar a esfoliação nos diferentes solventes. As suspensões coloidais analisadas visualmente estavam em concentração de 50 g/L de solvente. A Figura 33 mostra o efeito Tyndall que é observado quando um feixe de laser é incidido nas suspensões coloidais e parte da

luz incidente é espalhada pelas partículas em solução, permitindo a visualização do feixe incidido neste meio. Se o feixe de luz for observado com um microscópio, as partículas aparecerão como pontos de luz brilhantes, embora muito pequenas para permitir que a sua forma seja perceptível [Réfega, 2011]. Uma solução coloidal possui o diâmetro médio de partículas dispersas entre 1 e 100 nm as quais se encontram em constante movimento Browniano e, por este motivo, as partículas dispersas não se depositam no fundo do recipiente.

As soluções observadas mostram diferentes graus de dispersão. Na solução (A), formada por HG/acetona, o laser incidente é levemente espalhado e, alguns minutos após o processo de sonificação, já é possível observar a deposição das partículas de HDL no fundo do becker (Figura 34). O que evidencia uma má dispersão do HG neste solvente. Na suspensão (B), composta por HG/clorofórmio, embora bastante turva, é possível verificar a trajetória da luz pela suspensão. No entanto, a vista lateral do copo mostra um gradiente dos HDL em direção ao fundo do becker. Por outro lado, a suspensão (C) composta por HG/DMF possibilitou a visualização da trajetória do laser através das partículas dispersas além de se mostrar bem mais translúcida que as demais, o que evidencia a delaminação dos HG em DMF, nesta concentração.

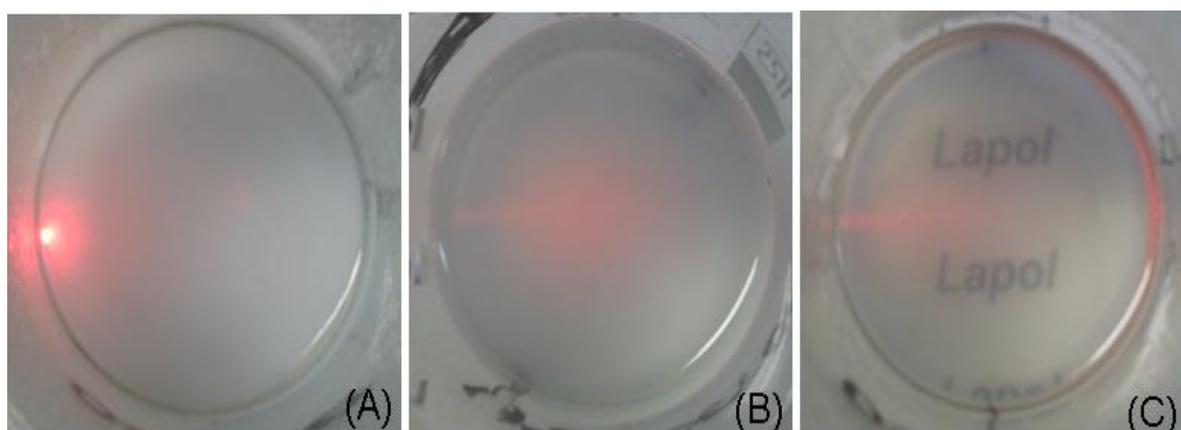
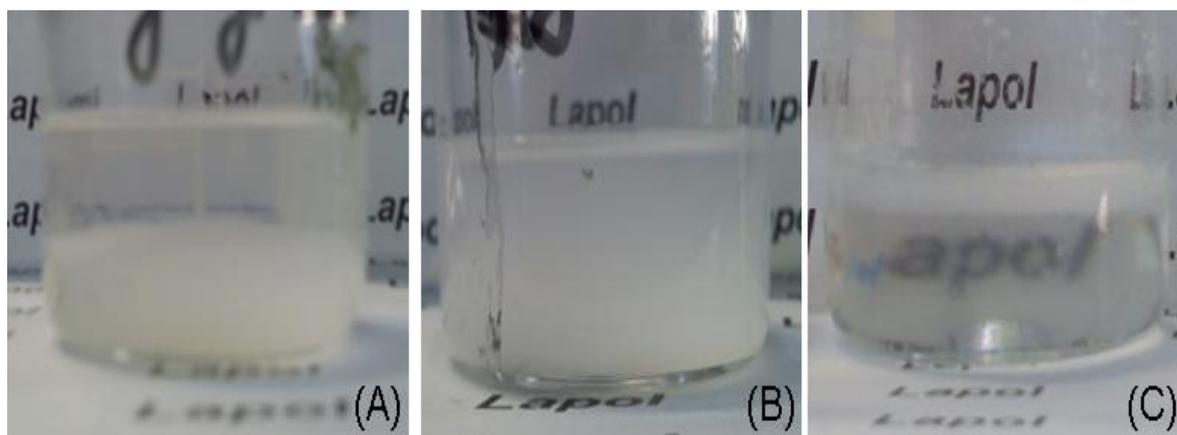


Figura 33 – Efeito Tyndall observado das suspensões coloidais HG/acetona (A), HG/clorofórmio e HG/DMF



**Figura 34 – Análise visual das suspensões HG/acetona (A), HG/clorofórmio e HG/DMF
HG/solvente**

Além da análise visual, as suspensões HG/solvente foram caracterizadas por difratometria de raios X (Figura 35). Comparando os 3 difratogramas é possível perceber que, de fato, a acetona foi o solvente que menos interagiu com o HG, pois os padrões de difração de raios X continuam bastante intensos. Na suspensão contendo clorofórmio, é observada uma diminuição na intensidade de aproximadamente 400 para 250 unidades. Por outro lado, na suspensão com DMF, há formação de um pico alargado centrado em 20° que é característico da conformação amorfa apresentada pela resina epóxi. Apesar de esses resultados serem coerentes com o que foi observado nas imagens das Figuras 33 e 34, deve-se ressaltar que logo após as suspensões HG/solvente serem depositadas sobre o porta-amostra, durante a análise de difratometria de raios X, os solventes evaporaram rapidamente, principalmente o clorofórmio. Isso poderia ter causado o rearranjo das lamelas dos HDL, justificando assim a presença dos picos intensos nesses difratogramas de raios X.

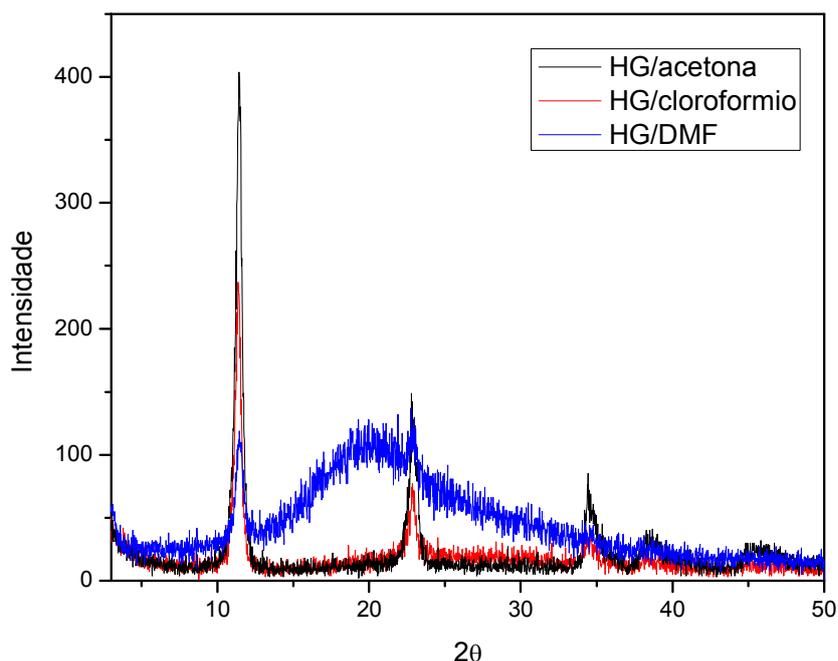


Figura 35 – Difractometria de raios X do HG disperso nos solventes acetona, clorofórmio e DMF

5.2.2 SELEÇÃO DO AGENTE DISPERSANTE COM BASE NOS COMPÓSITOS HG/EPÓXI

De acordo com o procedimento descrito na seção 4.2.2, os nanocompósitos confeccionados por *casting* foram caracterizados quanto ao aspecto morfológico (dispersão das cargas na matriz epóxi), composição química, comportamento perante a chama, estabilidade térmica e propriedades mecânicas.

A difratometria de raios X permite avaliar a intercalação da resina epóxi nos HDLs. Dessa forma, reconhecer-se uma possível estrutura intercalada ou esfoliada, que pode caracterizar o material como um micro- ou nanocompósito, respectivamente. A Figura 36 mostra os difratogramas de raios X dos compósitos de matriz epóxi contendo 3 e 5% em massa de HG confeccionados com o auxílio dos agentes dispersantes acetona, clorofórmio e DMF. Um padrão característico visto em todos difratogramas de raios X se refere ao pico alargado centrado em 19° que é atribuído à conformação amorfa da matriz epóxi. Nas amostras nas quais foi utilizada acetona, R-H3a e R-H5a, são observados fortes picos de difração em $2\theta = 11,2^\circ$ (003), $22,4^\circ$ (006) e $33,6^\circ$ (009), que indicam a conservação da estrutura

cristalina original, assim evidenciando que a acetona não é um bom solvente para promover a esfoliação destes HDLs. Para amostras R-H3c e R-H5c, onde foi utilizado o clorofórmio, são observados picos de baixa intensidade, sugerindo a esfoliação parcial dos HDLs.

Por outro lado, nas amostras onde se utilizou o DMF como agente dispersante, amostras R-H3d e R-H5d, não são observados picos de difração. Isso indica que as moléculas de DMF são capazes de ampliar o espaçamento interlamelar e assim permitir que as moléculas de epóxi possam difundir entre as lamelas dos HDLs. A ausência de picos de difração pode sugerir esfoliação total.

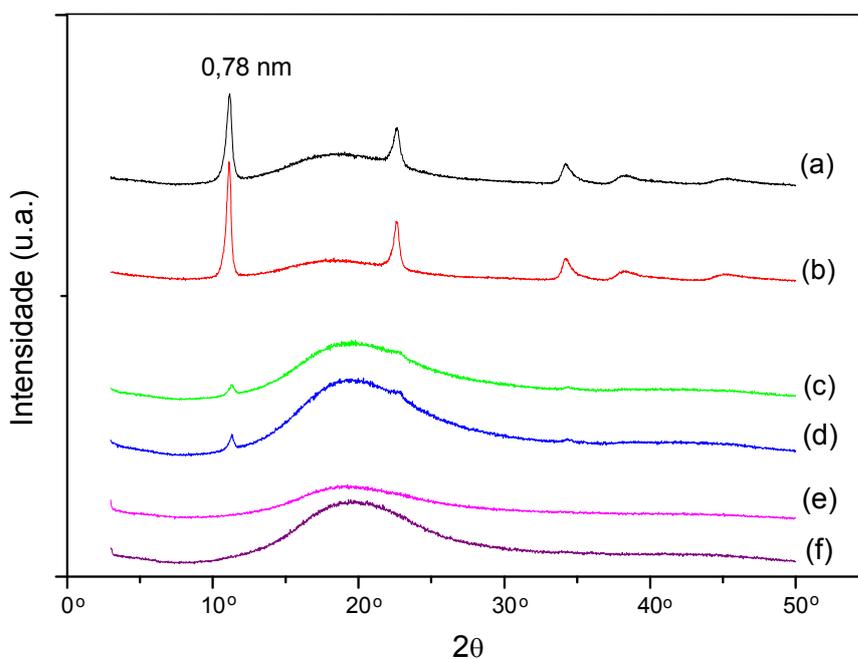


Figura 36 – Difrátogramas de RX dos compósitos epóxi/HG: (a) R-H3a, (b) R-H5a, (c) R-H3c, (d) R-H5c, (e) R-H3d e (f) R-H5d

As curvas b, c e d da Figura 37 mostram os espectros de FTIR dos compósitos R-H3a, R-H3c e R-H3d, respectivamente. O acompanhamento dos grupos de aminoácidos através de espectroscopia no infravermelho é complexo, pois ocorre sobreposição de bandas de absorção destes grupamentos com as bandas de outros grupos encontrados na resina. Por exemplo, o grupo amino (geralmente em 3391 cm^{-1}) e o grupo hidroxila (em 3500 cm^{-1}) produzem uma banda

muito larga perto de 3391 cm^{-1} , já os picos de absorção do grupo amina em 752 cm^{-1} coincidem com os picos do anel aromático monossustituído (768 e 748 cm^{-1}), produzindo uma banda alargada próximo a 750 cm^{-1} .

Os espectros da resina epóxi pura e das amostras preparadas com os solventes acetona, clorofórmio e DMF mostram aproximadamente as mesmas bandas, e isto indica que a utilização destes solventes como agente dispersante não afetou a estrutura da resina epóxi. Além disso, não foi possível observar o aparecimento de outras bandas que pudessem indicar a presença dos solventes utilizados. Deste modo, não foi possível identificar por este método a presença de resíduos dos solventes utilizados durante o preparo do compósito.

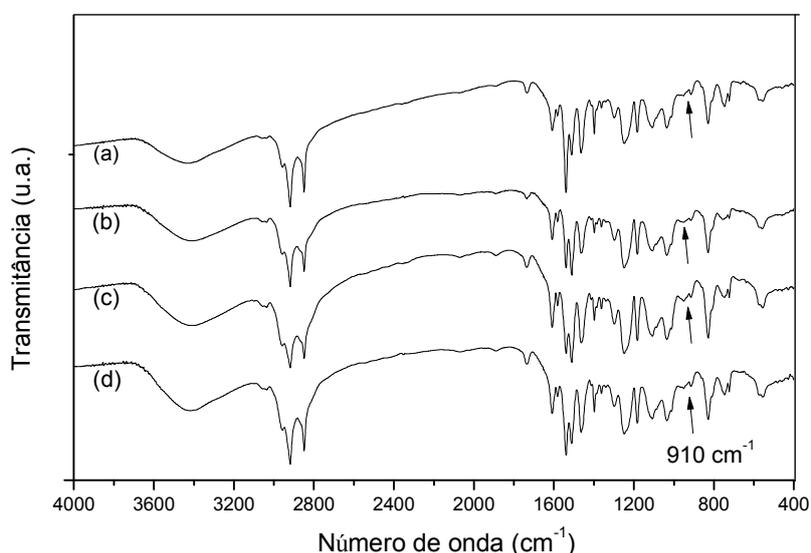


Figura 37 – Espectros de FT-IR dos compósitos de composição: (a) R-H0, (b) R-H3a, (c) R-H3c, (d) R-H3d

A Figura 38 mostra o acompanhamento da reação de cura da resina epóxi após 10 min da mistura com o agente de cura, após 1 h e após a pós-cura, quando a amostra já está curada. A diminuição da intensidade do pico em 910 cm^{-1} , que corresponde ao grupo oxirano, é usada para identificar a abertura do anel que é provocada pelas reações de reticulação entre os grupamentos amina do agente de cura e as moléculas de DGEBA [Tseng *et al.*, 2007]. Por outro lado, mesmo com a resina curada pode ser possível perceber alguma presença de anéis oxirano se estes não forem em sua totalidade abertos pelas ligações de reticulação.

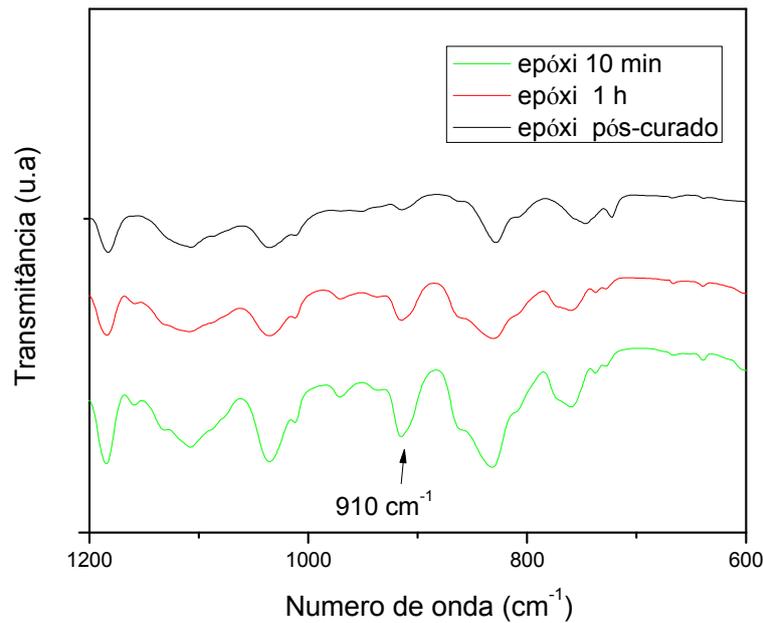


Figura 38 – Espectros de FTIR do acompanhamento da reação de cura da resina epóxi: após 10 min, após 1 h e após pós-cura.

Os materiais confeccionados foram avaliados quanto ao seu desempenho perante o fogo. Para isso, foram realizados testes de inflamabilidade na vertical (UL 94 V) e na horizontal (UL 94 HB). Tanto a resina com solvente, quanto os compósitos confeccionados com 0, 1, 3 e 5% em massa de HDL utilizando os agentes dispersantes acetona, clorofórmio e DMF puderam ser avaliados pela norma UL94 HB. A Figura 39 mostra as fotos dos corpos de prova submetidos aos ensaios de queima horizontal. Todos os compósitos apresentaram taxa de queima muito inferior à exibida pela resina epóxi (Figura 40). Além disso, mesmo havendo pouca diferença se compararmos os nanocompósitos contendo 3 e 5% de HDL, a taxa de queima tende a diminuir com o aumento da concentração HDL. Isso ocorre porque os HDLs sofrem decomposição nestas condições, através de reação endotérmica, e agem como um dissipador de calor, reduzindo o total de calor gerado durante a combustão [Costa, 2007]. Quando há uma boa dispersão dos HDLs na matriz polimérica, a queima desses materiais leva à formação de uma estrutura de óxidos metálicos (produzidos pela degradação térmica do HDL) que atuam como retardantes de chama. Pode-se ressaltar que os HDLs apresentam vantagem em relação à utilização de silicatos lamelares, como montmorilonita, por exemplo, como retardantes de chama [Zammarano *et al.*, 2005], pois estes últimos permanecem quimicamente inativos durante a combustão dos nanocompósitos feitos com esse

tipo de carga, atuando simplesmente como uma barreira física entre a frente de chama e o material.

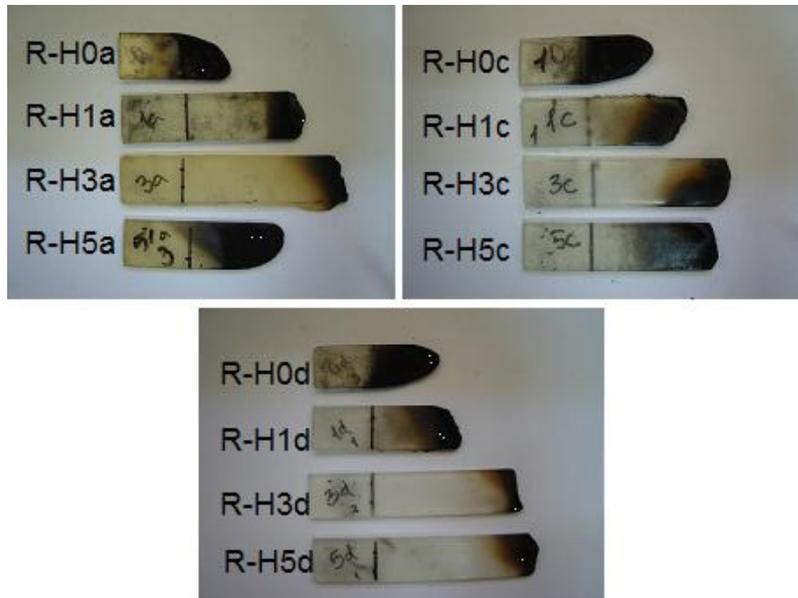


Figura 39 – Corpos de prova submetidos ao ensaio de queima horizontal

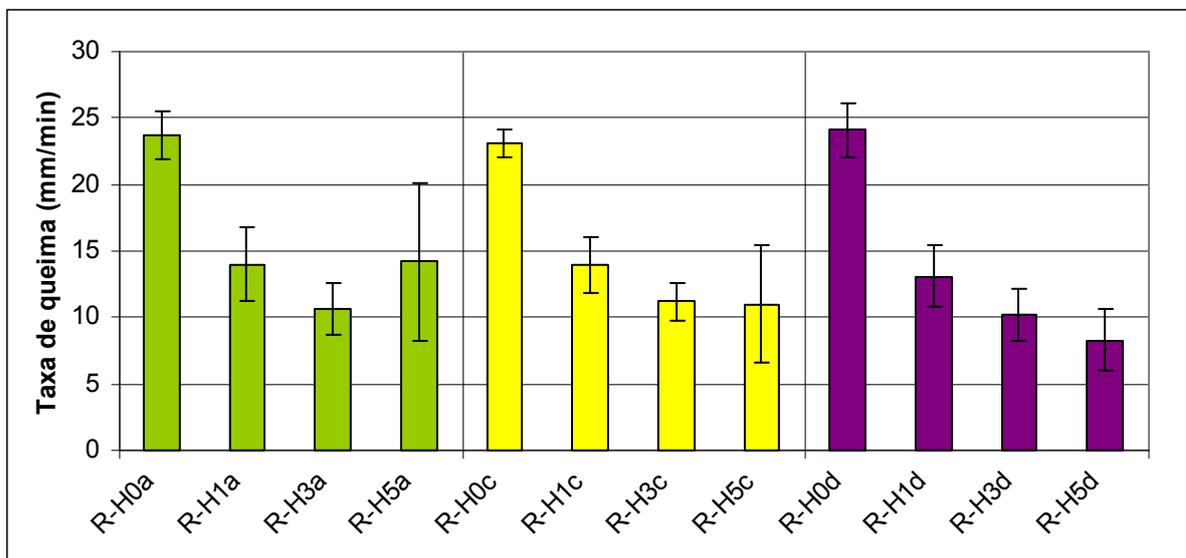


Figura 40 – Resultado dos ensaios de queima horizontal da resina epóxi sem e com HDL

Os melhores resultados foram obtidos para os compósitos onde foi utilizado o DMF. Isso pode ser justificado pela melhor eficácia deste solvente em dispersar os

HDLs no meio, como foi observado nos difratogramas de raios X. O uso da acetona e do clorofórmio pode ser responsável por uma maior heterogeneidade na dispersão da carga nas amostras e, conseqüentemente, um aumento na taxa de combustão dos compósitos contendo 5% de HDL disperso nestes dois solventes, que é a situação mais crítica.

Todas estas amostras também foram submetidas aos testes de queima vertical UL94 V, cujos resultados estão apresentados na Tabela 12. Entretanto, as três amostras onde não se adicionaram HDL (R-H0a, R-H0c e R-H0d) e a amostra R-H5a não puderam ser classificadas segundo esta norma, pois apresentaram queima sustentável após a retirada da chama, consumindo toda a amostra até a garra de fixação. Isso significa que estes materiais não apresentam caráter autoextinguível segundo a norma UL94 V.

Tabela 12 – Ensaio de queima vertical da resina epóxi e dos compósitos

Amostra	Tempo de queima (s)	Classificação
R-H0a	Queima total	Sem classificação
R-H1a	~ 28	V-1
R-H3a	~ 24	V-1
R-H5a	Queima total	Sem classificação
R-H0c	Queima total	Sem classificação
R-H1c	~ 26	V-1
R-H3c	~ 23	V-1
R-H5c	~31	V-2
R-H0d	Queima total	Sem classificação
R-H1d	~ 23	V-1
R-H3d	~ 20	V-1
R-H5d	~ 21	V-1

Os demais compósitos avaliados apresentaram comportamento

autoextinguível, sendo classificados como V-1 e V-2, portanto, demonstrando que os HDLs utilizados podem ser empregados como aditivos para melhorar o comportamento das resinas epóxi perante o fogo. É interessante salientar que a inflamabilidade pode aumentar quando quantidades maiores de HDLs são adicionadas se uma boa dispersão dessas cargas não for mantida, como o que ocorreu na amostra R-H5a. Nesta amostra, o aumento do teor de HDL faz com que as cargas se depositem no fundo dos corpos de prova e estes, quando submetidos aos testes de queima, apresentam um comportamento heterogêneo.

Os materiais nanocompósitos foram avaliados quanto à estabilidade térmica e comparados à resina pura e à resina tratada com os solventes acetona, clorofórmio e DMF. As Figuras 41 e 42 mostram as curvas de perda de massa e de derivada da perda de massa (DTG) para os diferentes materiais. Isso porque, mesmo que removidos, os solventes podem provocar alteração na estabilidade térmica da resina. Além disso, se houverem resíduos de solvente, a análise das curvas de TGA pode auxiliar na identificação destes.

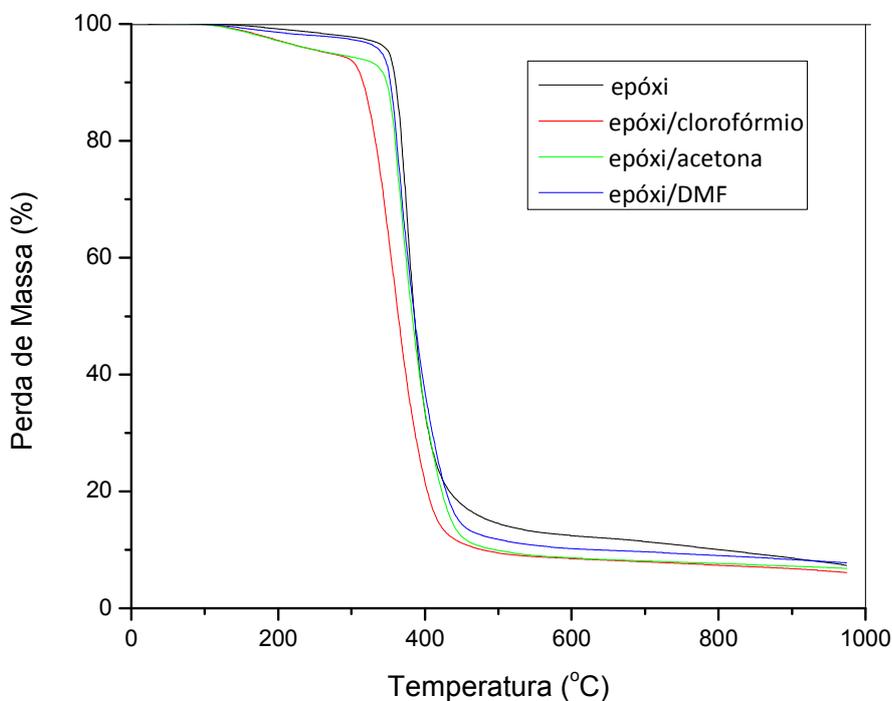


Figura 41 – Curvas de TGA da epóxi pura e da epóxi onde foram adicionados os agentes dispersantes

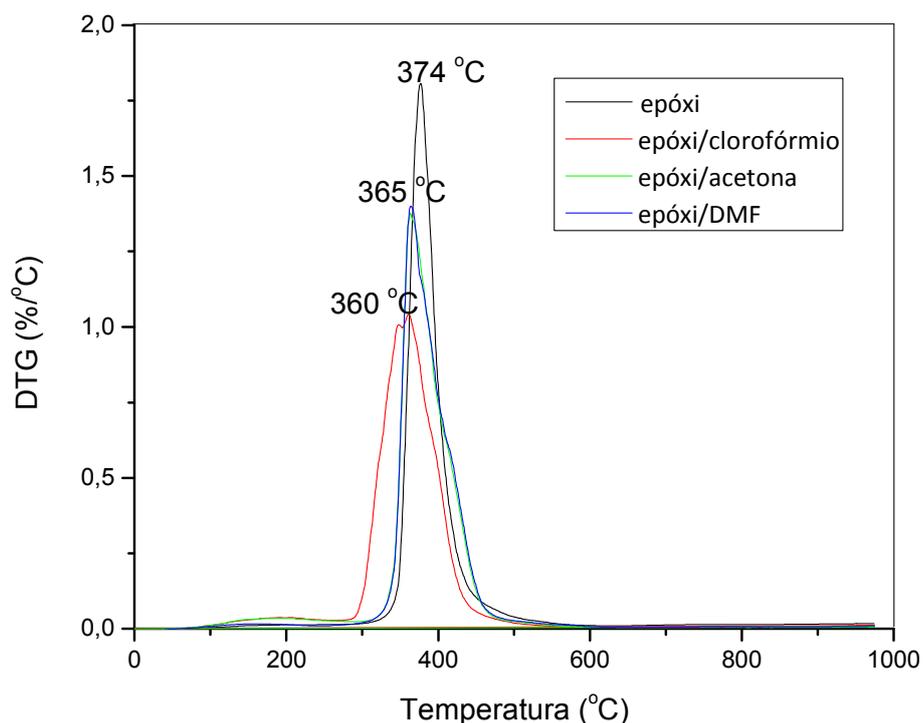


Figura 42 – Curvas de DTG da epóxi pura e da epóxi onde foram adicionados os agentes dispersantes

A decomposição da resina epóxi pura e das resinas tratadas com solventes ocorre através de reações de cisão das cadeias polimérica num intervalo de temperatura de cerca de 350 a 410 °C. Em epóxis curadas com aminas (como é o caso deste trabalho), as ligações do nitrogênio têm energias de dissociação menores do que os grupamentos éter ou éster, e, portanto, a cisão das cadeias deve ocorrer nas ligações N-C [Wang *et al.*, 2007]. Os grupos hidroxila são também vulneráveis à degradação em altas temperaturas. As reações de cisão decompõem cerca de 80 a 90% da massa do polímero original em compostos voláteis, que são essencialmente diferentes tipos de fenóis, éteres aromáticos e derivações e outras espécies orgânicas inflamáveis [Mouritz e Gibson, 2006; Wang *et al.*, 2007]. Estes compostos fornecem uma fonte de combustível para que a reação de decomposição continue até que a matriz epóxi seja completamente degradada. Entre 10% a 20% em massa do polímero original é transformado em uma camada carbonácea, que na presença de ar, vai ser oxidada (acima de 550 °C). Como em outras resinas poliméricas que não apresentam bom comportamento perante o fogo, o alto rendimento dos compostos voláteis inflamáveis produzidos durante a reação de

decomposição é a principal razão para o desempenho relativamente fraco dos compósitos de matriz epóxi neste quesito. Além disso, também é possível verificar que a adição e a posterior remoção dos agentes dispersantes alterou a temperatura de degradação da epóxi e isso pode ser um indicativo da presença de solvente residual.

As Figuras 43-45 mostram as curvas de perda de massa e de derivada da perda de massa (DTG) em função da temperatura dos compósitos preparados com 1 e 5% de HDL, utilizando os agentes de dispersão acetona, clorofórmio e DMF, respectivamente. Comparando estas curvas, foi possível observar que a temperatura na qual a perda de massa é máxima aumentou de 373 °C para 378 °C nas amostras preparadas com clorofórmio, para 378 °C nas amostras preparadas com acetona e para 406 °C nas amostras com DMF. Estes resultados são mais uma evidência de que a boa dispersão dos HDLs na matriz é fundamental para o incremento das propriedades térmicas da resina epóxi.

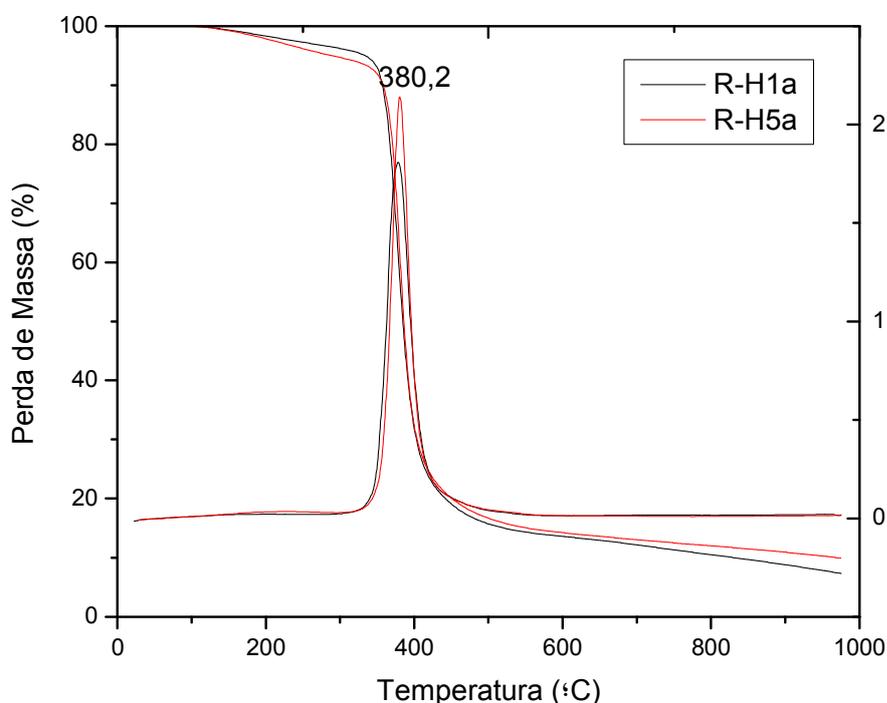


Figura 43 – Curvas de TGA e DTG dos compósitos HDL 1 e 5% dispersos em acetona

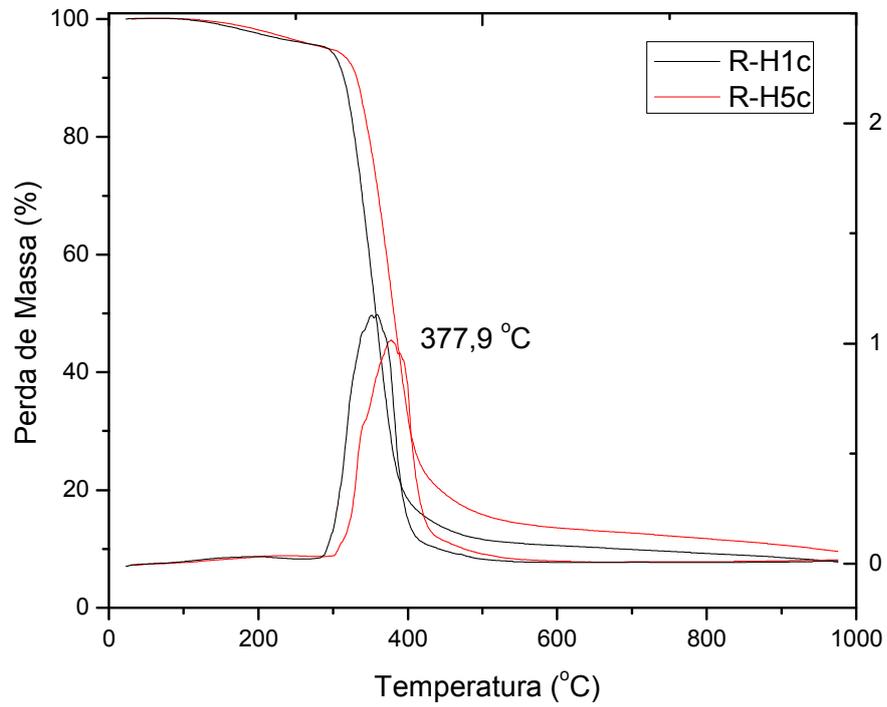


Figura 44 – Curvas de TGA e DTG dos compósitos HDL 1 e 5% dispersos em clorofórmio

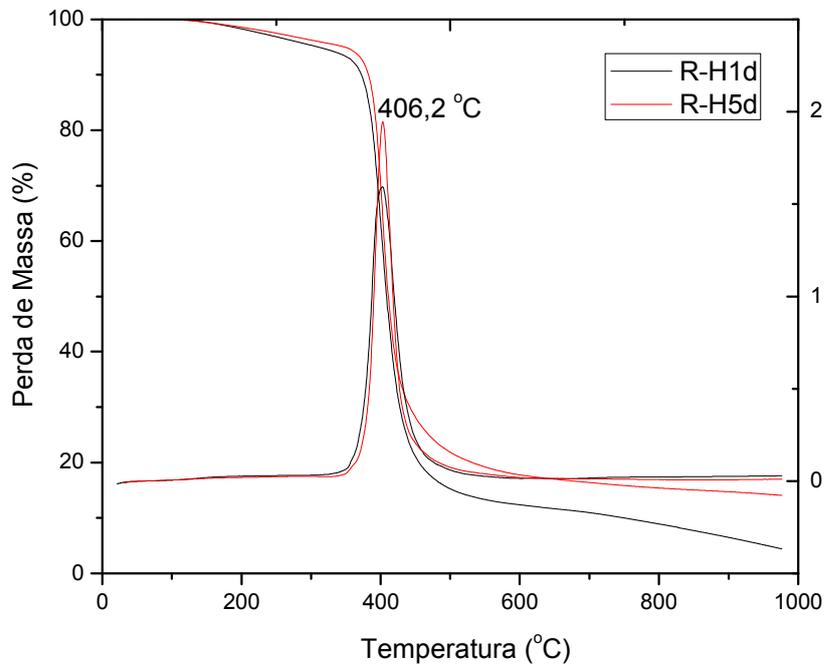


Figura 45 – Curvas de TGA dos compósitos HDL 1 e 5% dispersos em DMF

Foram também verificadas as propriedades mecânicas de tração e flexão dos nanocompósitos confeccionados utilizando os diferentes solventes. As Figuras 46-48 mostram os resultados dos ensaios mecânicos em tração da resina pura e dos compósitos confeccionados com 0, 1, 3 e 5% em massa de HG. Comparando-se o epóxi puro com os compósitos, pode-se observar que as amostras com maior teor de HDL apresentam em geral menor resistência à tração, indicando que este tipo de carga não atua como reforço. Esta tendência também foi observada por Tseng e Pereira [Tseng *et al.*, 2007; Pereira *et al.*, 2009] em compósitos contendo HDLs e pode ser explicado pelo fato de que os HDLs podem atuar como concentradores de tensão, i.e., pontos capazes de aumentar a tensão em sua região originando falhas no material. Além disso, pode-se observar que das amostras contendo HDL, as com 1%, foram as únicas que mantiveram a resistência à tração próximo a 50 MPa. A queda na resistência dos compósitos contendo 3 de 5% de HDL pode ser atribuída à presença de defeitos que são causados pela agregação das partículas lamelares na matriz epóxi que ocorre principalmente quando a sua dispersão é pobre. Também, a resistência à tração diminui mais nos compósitos onde foi utilizado acetona e clorofórmio para a dispersão dos HDLs.

Os valores de módulo (Figura 47) tendem a aumentar com adição de HDL, exceto para os nanocompósitos confeccionados utilizando acetona, onde há um aumento máximo com 1% de HG. A deformação na ruptura foi favorecida em baixos teores de HDL, que manteve os mesmos valores encontrados na epóxi pura (Figura 48).

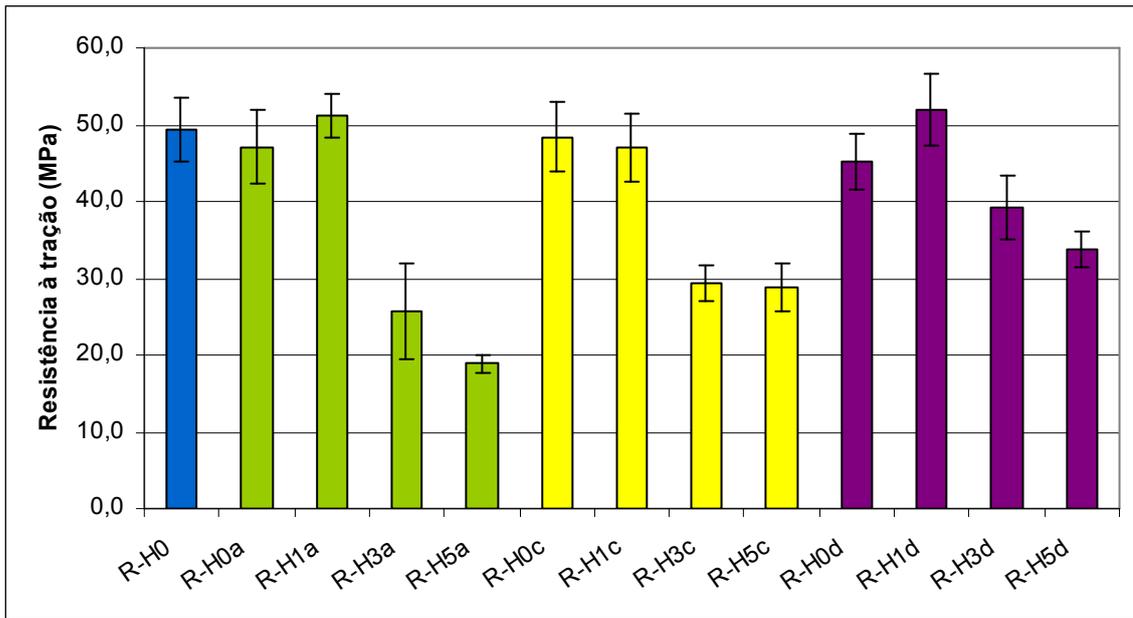


Figura 46 – Resistência à tração da resina epóxi e dos compósitos

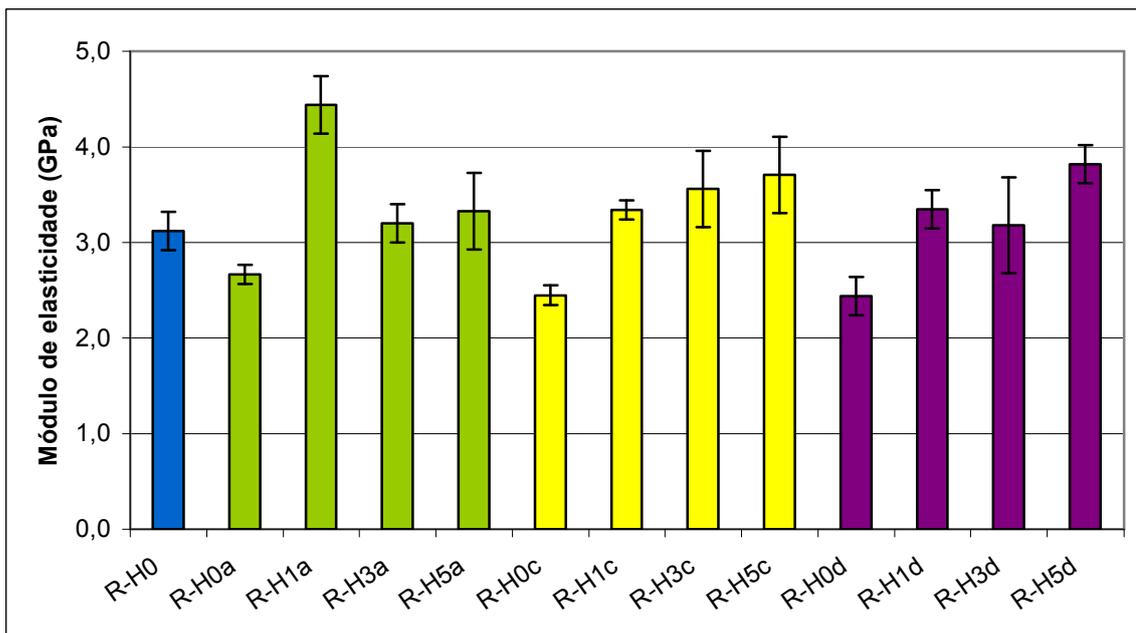


Figura 47 – Módulo de elasticidade em tração para as diferentes amostras

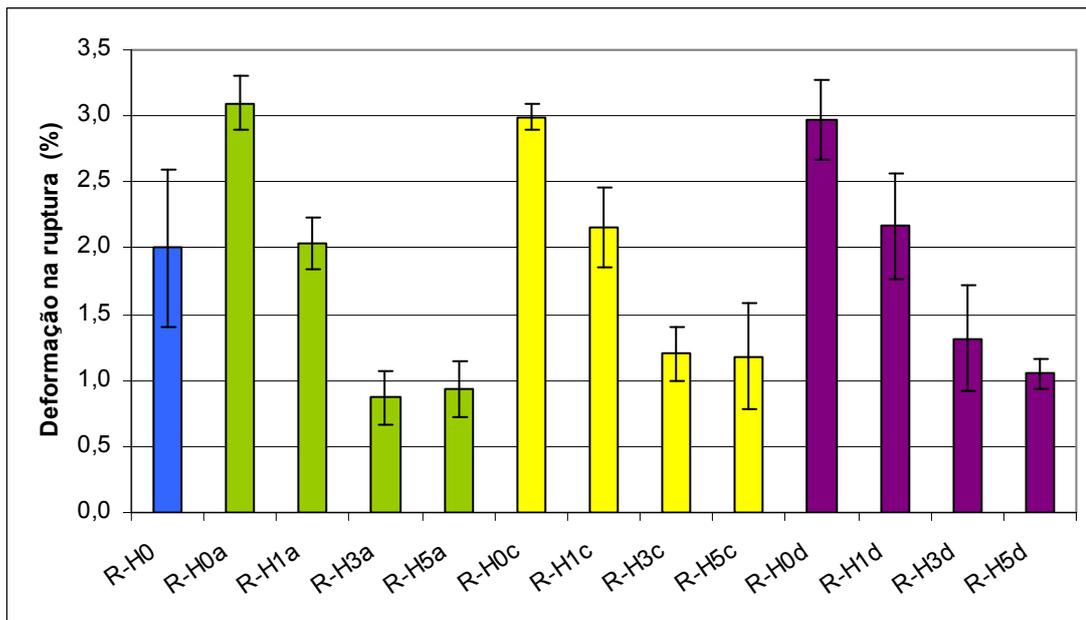


Figura 48 – Deformação na ruptura em tração para as diferentes amostras

As Figuras 49-51 mostram os resultados dos ensaios mecânicos sob flexão da resina pura e dos compósitos confeccionados com 0, 1, 3 e 5% em massa de HG. Comparando-se os nanocompósitos produzidos com a epóxi pura (R-H0), observa-se que o processo de adição de qualquer dos agentes de dispersão, mesmo após quase completamente removidos, pode ser muito prejudicial para as propriedades mecânicas do compósito. A resina torna-se menos rígida e menos resistente, especialmente sob flexão. Dos compósitos confeccionados, o único que conseguiu recuperar a perda provocada pela utilização do solvente nas propriedades em flexão foi o compósito contendo 3% de HDL utilizando DMF. Tanto a deformação na ruptura, quanto o módulo tiveram propriedades similares às obtidas nos ensaios de tração, sendo os melhores resultados obtidos em baixos teores de HDL utilizando DMF como agente de dispersão.

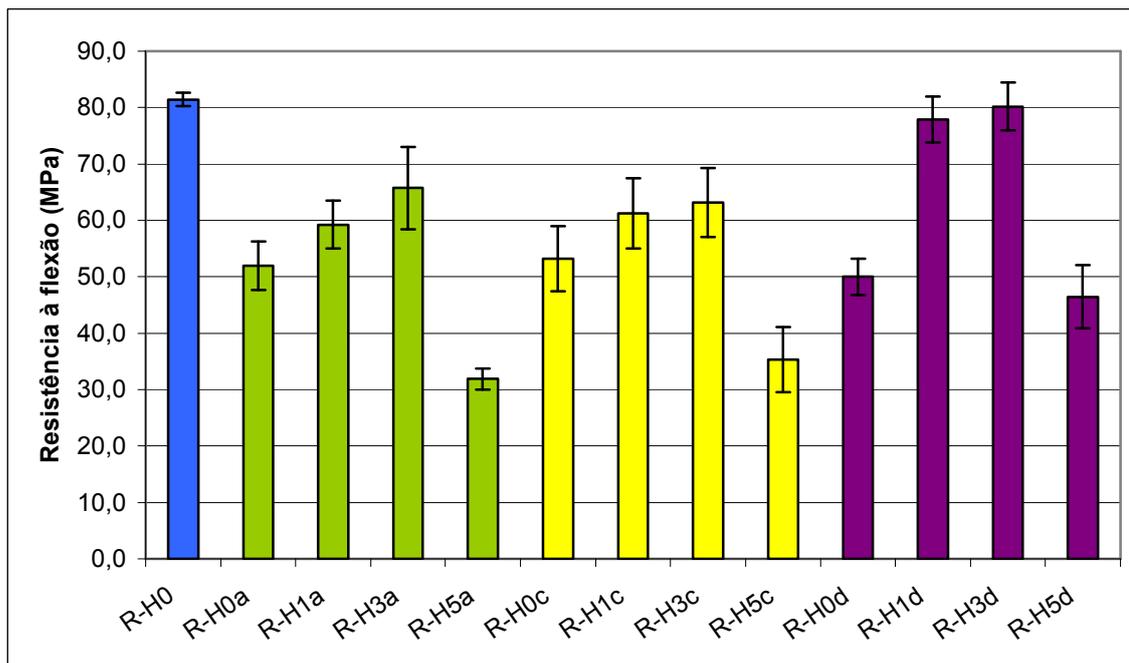


Figura 49 – Resistência à flexão da resina epóxi e dos compósitos

A partir dos resultados preliminares das propriedades mecânicas, constata-se a necessidade de um reforço que realmente provoque o incremento das propriedades mecânicas do compósito e que ao mesmo tempo não prejudique as propriedades de retardância à chama adquirida pela adição dos HDLs.

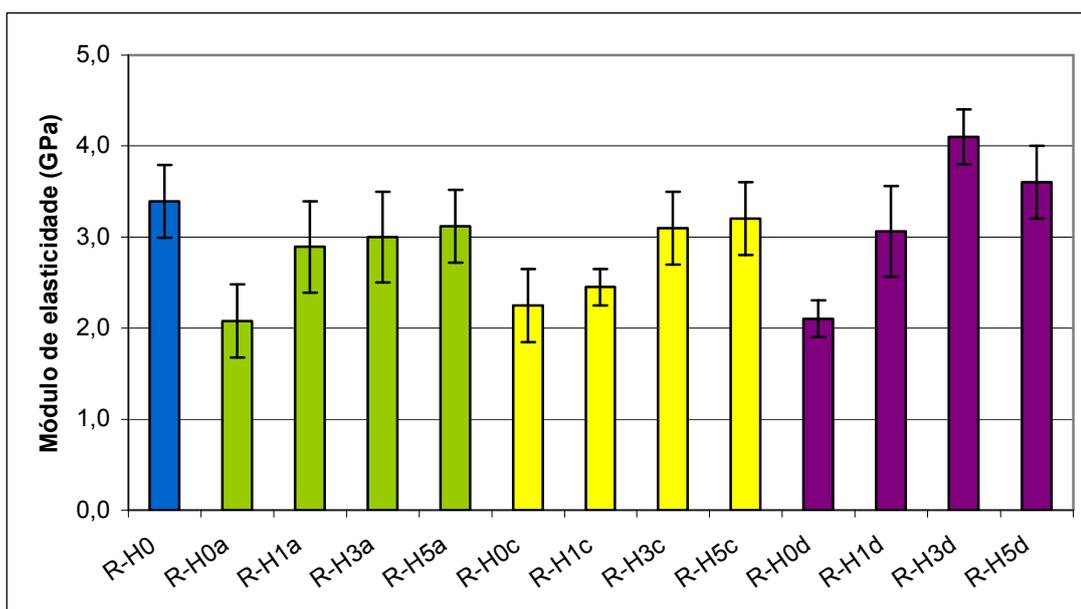


Figura 50 – Módulo de elasticidade em flexão para as diferentes amostras

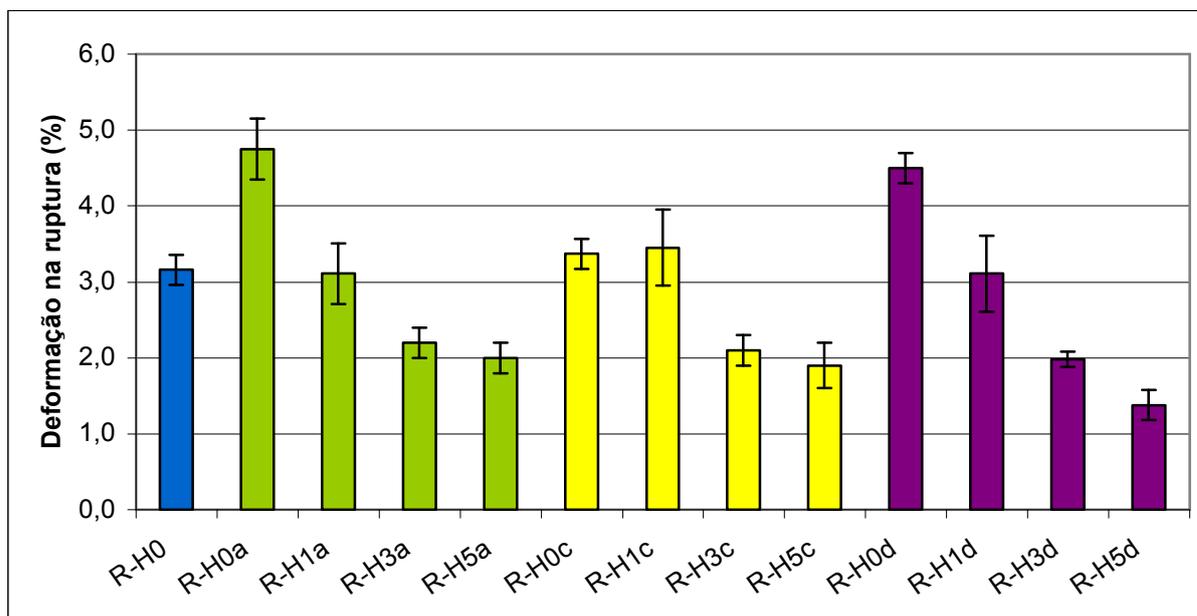


Figura 51 – Deformação na ruptura em flexão para as diferentes amostras

Com base nas análises de difratometria de raios X, estabilidade térmica e nas propriedades de queima e mecânicas, exibidas pelos compósitos confeccionados com os 3 solventes avaliados, foi selecionado o DMF como o agente de melhor desempenho para auxiliar a dispersão dos HDLs HG e HDLs HD na resina epóxi nos estudos posteriores.

5.2.2 COMPARAÇÃO DO DESEMPENHO DOS HDL HG E HDL HD NOS MATERIAIS COMPÓSITOS

Após a escolha do DMF como o melhor agente dispersante para o HG, o mesmo também foi avaliado para o HDL HD. A Figura 52 apresenta a comparação visual do Efeito Tyndall nas suspensões HG/DMF/epóxi e HD/DMF/epóxi, ambas contendo 5% de HDL. Além de serem translúcidas, em ambas é possível visualizar a trajetória do laser, o que leva à conclusão de que as nanocargas dispersas estão delaminadas ou esfoliadas. Outra observação que pode ser feita se compararmos a suspensão HG/DMF/epóxi com a suspensão HG/DMF mostrada na seção 5.2.1 é que a trajetória do laser é bem mais definida para a primeira, o que leva a crer que há uma melhor dispersão das lamelas do HDL quando a resina epóxi é adicionada.

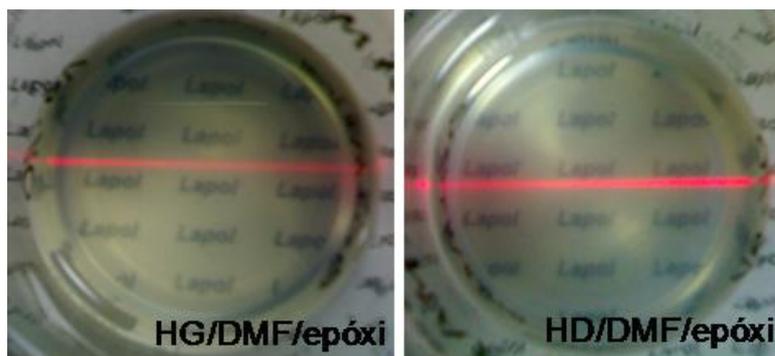


Figura 52 – Efeito Tyndall nas amostras delaminadas/esfoliadas

Os difratogramas das Figura 53 e 54 foram feitos utilizando as suspensões, na forma de um líquido viscoso, HG/DMF/epóxi e HD/DMF/epóxi contendo 5% de HDL as quais foram nomeadas R-HG5* e R-HD5*, respectivamente, e os compósitos (curados) feitos a partir destas suspensões, nomeados R-HG5 e R-HD5, respectivamente. Comparando as curvas referentes às suspensões e aos compósitos com as curvas dos respectivos HDLs, é possível afirmar que houve a completa perda da estrutura cristalina, uma vez que não se percebe a presença dos picos característicos nos difratogramas dos HDLs. Com base nesses resultados, também é possível constatar que a remoção do agente dispersante e a posterior cura do compósito não provoca o rearranjo das lamelas dos HDLs, que permanecem provavelmente esfoliados.

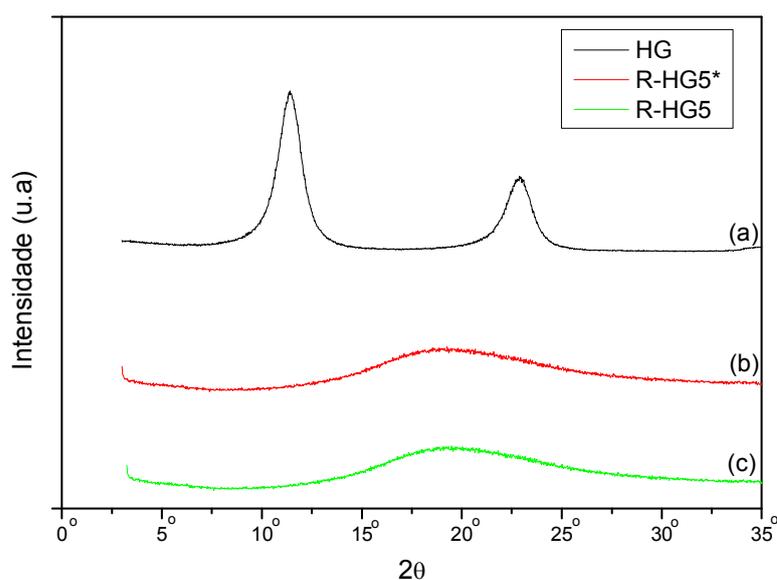


Figura 53 – Difratogramas de raios X do HG, da suspensão R-HG5* e do compósito R-HG5

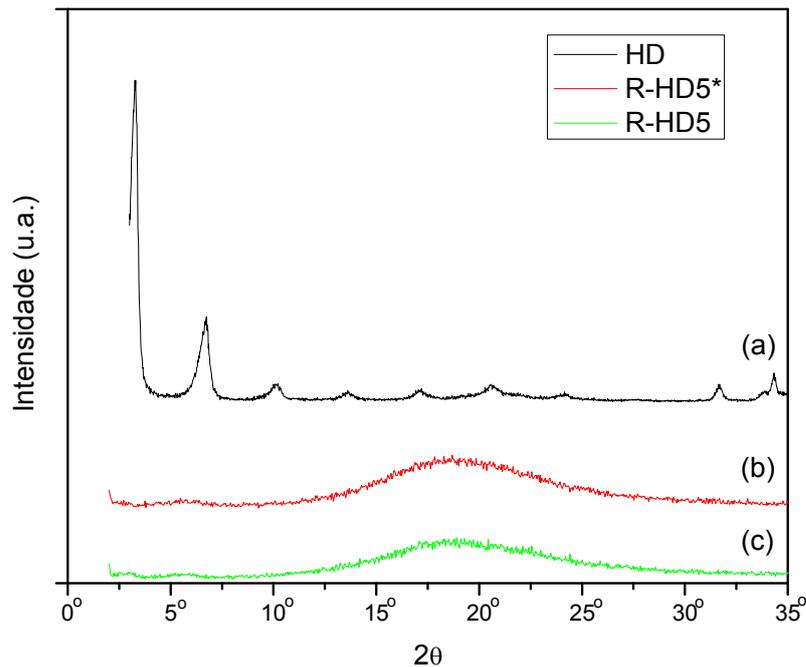


Figura 54 - Difratoogramas de raios X do HD, da suspensão R-HD5* e do compósito R-HD5

Os nanocompósitos moldados com HG e HD nas concentrações de 0, 1, 2, 3 e 5% de HDL foram caracterizados quanto às alterações na estabilidade térmica provocadas pela adição destas nanocargas. As Figuras 55 e 56 mostram, respectivamente, as curvas de perda de massa e derivada da perda de massa dos nanocompósitos confeccionados com HG. A Figura 55 mostra que a decomposição ocorre sobretudo em um único estágio, no entanto, percebe-se uma pequena perda anterior a 200 °C que pode estar relacionada com evaporação de solvente (DMF e ou água) residual e com o início da degradação das nanocargas.

As curvas da derivada da perda de massa facilitam a identificação da temperatura de degradação dos nanocompósitos, que ocorre entre 375 e 403 °C. Comparando estas com a temperatura de degradação da amostra de resina epóxi exibida na seção 5.2.2 (374 °C), vê-se que os melhores resultados foram obtidos para 1 e 3% de HG.

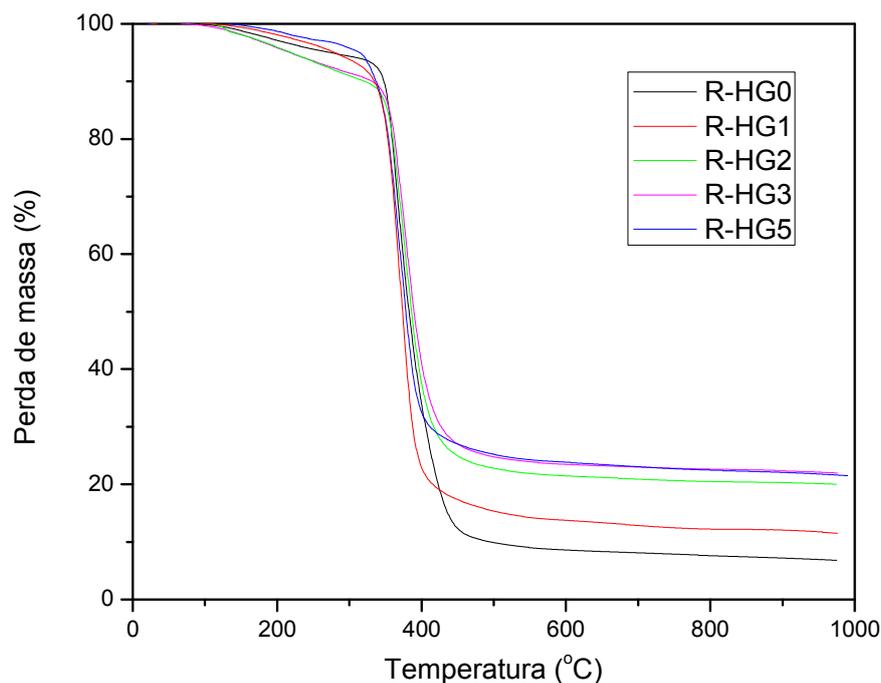


Figura 55 - Curvas de TGA dos compósitos contendo 0, 1, 2, 3 e 5% de HDL HG

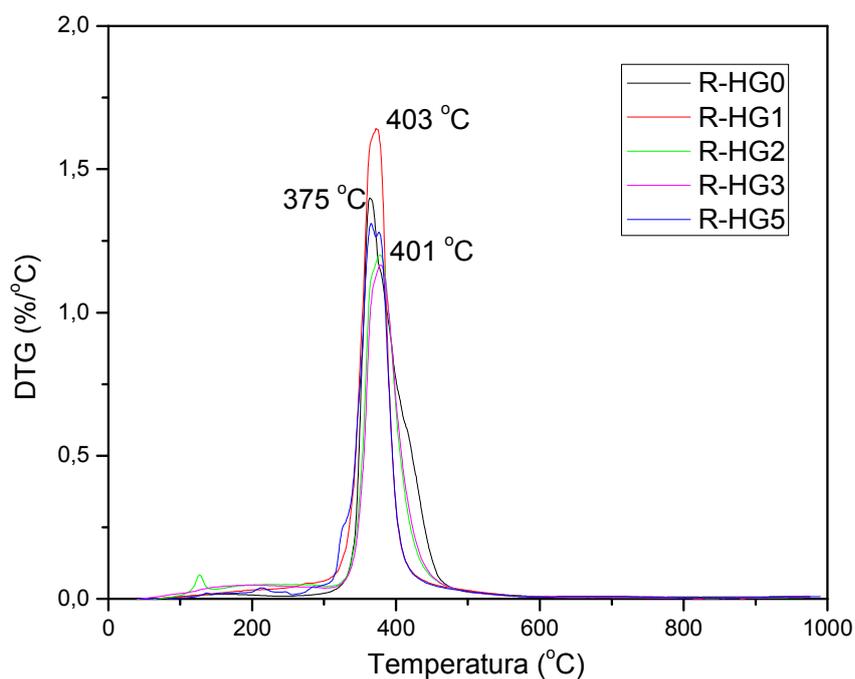


Figura 56 - Curvas de DTG dos compósitos contendo 0, 1, 2, 3 e 5% de HDL HG

As Figuras 57 e 58 mostram, respectivamente, as curvas de perda de massa e derivada da perda de massa dos nanocompósitos confeccionados com HD. Assim como as curvas de análise térmica dos compósitos da Figura 55, estas curvas, também mostram que a decomposição ocorre em uma única etapa. As temperaturas de degradação obtidas a partir das curvas de perda de massa mostram que a

degradação desses materiais ocorre entre 364 e 402 °C com o melhor resultado obtido para 3% de HD. Comparando estes resultados, com os resultados obtidos dos compósitos R-HG pode-se afirmar que a estabilidade térmica dos nanocompósitos também sofre influência do grau de dispersão das amostras, já que, à medida que se aumenta a concentração da carga na resina, ocorre uma saturação desta carga deixando o sistema mais heterogêneo.

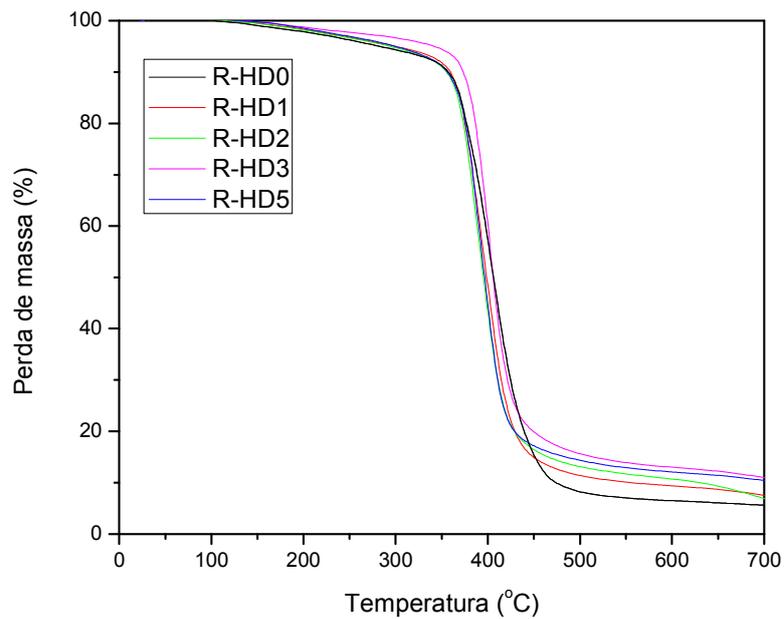


Figura 57 - Curvas de TGA dos compósitos contendo 0, 1, 2, 3 e 5% de HDL HD

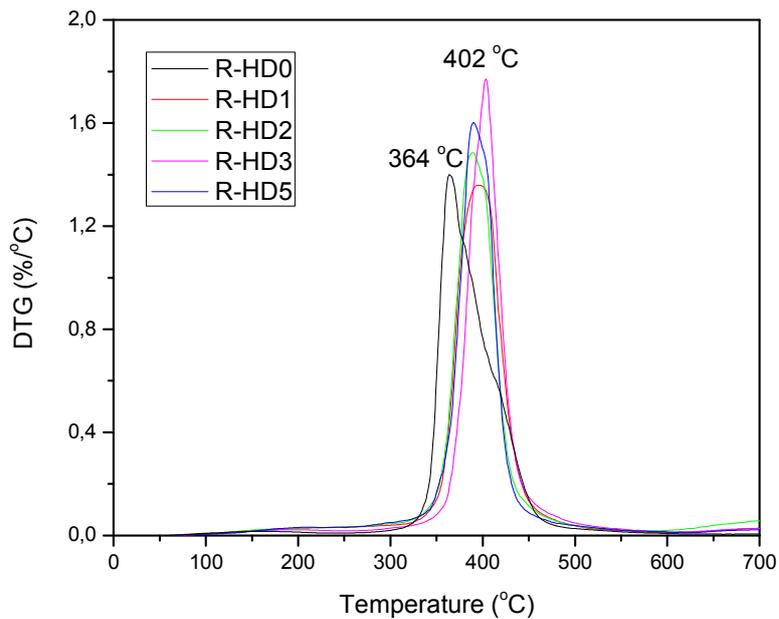


Figura 58 - Curvas de DTG dos compósitos contendo 0, 1, 2, 3 e 5% de HDL HD

5.2.2.1 PROCESSO DE MOLDAGEM POR RTM

Durante o processo de moldagem por RTM um dos aspectos fundamentais é o cuidado para que haja a completa impregnação da pré-forma fibrosa de maneira rápida antes da cura da resina. Desse modo, evitam-se falhas indesejáveis tais como preenchimento incompleto do molde, molhabilidade não uniforme do reforço e a formação de vazios [Cheng *et al.*, 2010, Danisman *et al.*, 2007]. A permeabilidade da pré-forma fibrosa é afetada pela fração volumétrica de fibras e pelas características do fluxo da resina carregada com HDL, i.e., um maior teor de HDL diminui a permeabilidade e, com isso a taxa de fluxo da resina, dificultando o processo de moldagem dos compósitos tricomponente por RTM.

O gráfico da Figura 59 mostra as medidas de viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento das formulações utilizadas no processo de moldagem por RTM. A viscosidade da resina pura se mantém estável, em torno de 730 cP com o aumento do torque. Na formulação de resina tratada com DMF, a viscosidade diminui muito, para valores de aproximadamente 200 cP, e estes valores também se mantêm estáveis com o aumento da taxa de cisalhamento. A adição de HDLs aumenta bastante a viscosidade da resina que tende a diminuir com o aumento do torque, mantendo-se acima de 950 cP para todas as formulações. Este aumento da viscosidade pela incorporação dos HDL deixa evidente a dificuldade de se processarem compósitos por RTM, já que o aumento da viscosidade provoca a diminuição da taxa de fluxo da resina.

Os tempos de preenchimento do molde durante o processo de moldagem foram monitorados com o uso de um cronômetro. A Figura 60 mostra uma montagem comparando as frentes de fluxo de resina na pré-forma fibrosa e, para tal, foram utilizadas fotografias no tempo de 215 - 225 s uma para cada formulação: epóxi pura, epóxi tratada com DMF, compósitos tricomponente com 1 e 2% de HD e compósitos com 1 e 2% de HG. Nestas fotografias, quanto maior o raio ocupado pela resina no tempo de aproximadamente 220 segundos, menor é o tempo de preenchimento do molde e conseqüentemente, mais rápido ocorrerá a moldagem.

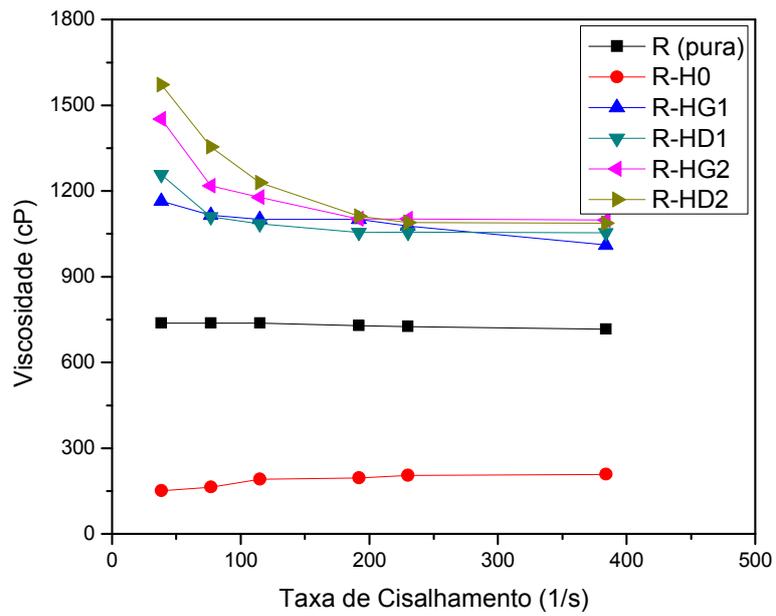


Figura 59 – Medidas de viscosidade das formulações utilizadas no processo de RTM

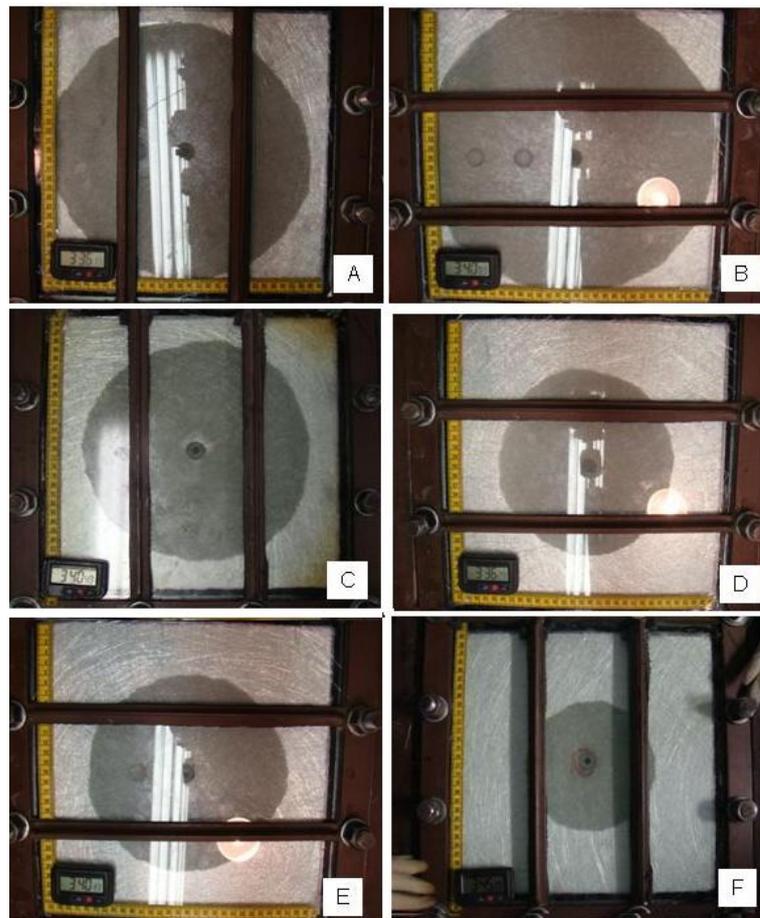


Figura 60 – Posição da frente defluxo das resinas com e sem HDL: epóxi pura (A), epóxi tratada com DMF (B), compósitos com 1 e 2% de HD (C e D) e compósitos com 1 e 2% de HG (E e F)

Analisando as fotografias das moldagens, é possível constatar que a adição do DMF, mesmo após ser removido, diminui bastante a viscosidade da resina facilitando o fluxo através do reforço. A adição de HDL aumenta o tempo de preenchimento do molde, isto porque o fluxo das partículas nos interstícios dos feixes de fibras fica limitado, e quando a fração de HDL aumenta, o fluxo tende a ser ainda mais retardado. Alguns trabalhos na literatura utilizando outros tipos de partículas no processo de RTM [Lefevre *et al.*, 2007 e 2009] relatam que quanto melhor a dispersão destas partículas, mais rapidamente se dará o preenchimento do molde. Em trabalhos utilizando argilominerais, esses autores relacionam o seu grau de esfoliação com a boa impregnação do reforço fibroso e, conseqüentemente, o sucesso da moldagem. Neste trabalho, a esfoliação dos HDLs na resina pode facilitar o fluxo através do reforço resultando em um compósito final com os HDLs dispersos de forma homogênea por toda a placa moldada. Em vista disso, após cada processo de moldagem, foram retiradas amostras curadas do ponto de injeção (I) e dos 4 pontos de saída de resina (S1, S2, S3 e S4) e estas amostras foram analisadas por análise termogravimétrica para o estudo do teor de resíduo e, assim, verificar se a concentração de HDL na injeção da resina é semelhante à concentração de HDLs nos pontos de saída [Lin *et al.*, 2006; Lefevre *et al.*, 2009]. As Figuras 61 e 62 mostram as curvas de análise termogravimétrica das amostras R-HG2 e R-HD2 que foram utilizadas na moldagem das placas dos compósitos F-R-HG2 e F-R-HD2, respectivamente.

Comparando o percentual de resíduo (Tabela 13) de cada uma das moldagens avaliadas ao final do ciclo de aquecimento, é possível constatar que, durante o processo de infiltração da mistura resina/HDL, não ocorre retenção dos HDLs na pré-forma fibrosa. Para a formulação R-HG2, o teor de resíduo no ponto de injeção (I) é praticamente igual ao teor de resíduos dos pontos de saída (S1, S2, S3 e S4). Na formulação R-HD2, o teor de resíduo do ponto (I) foi similar ao teor de resíduo de todos os pontos de saída (S1, S2, S3 e S4). Esses resultados permitem constatar que os HDLs se encontram dispersos de uma maneira uniforme nas placas moldadas já que aparentemente não houve a filtração dos HDLs no reforço fibroso.

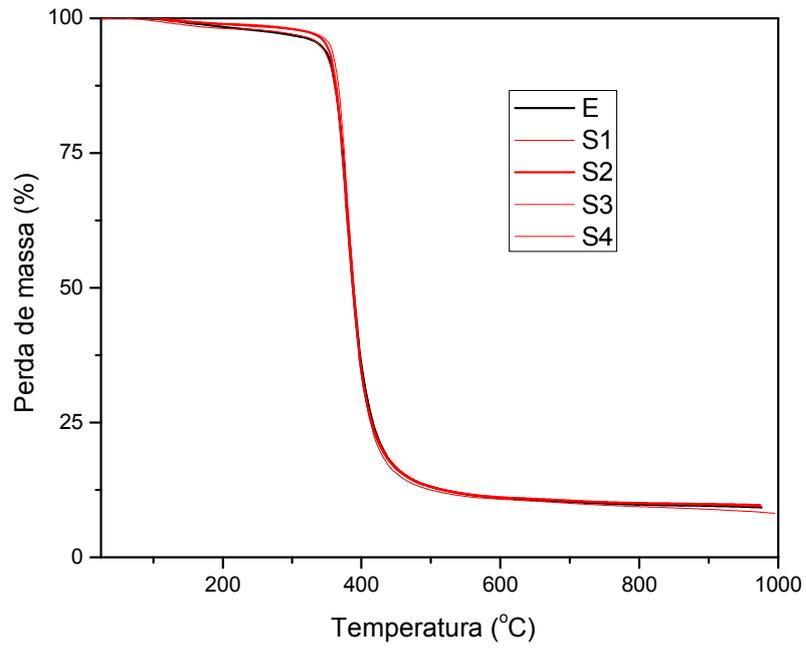


Figura 61 – Curvas de TGA das amostras do ponto de injeção (I) e dos pontos de saída da mistura R-HG2 (S1 e S4)

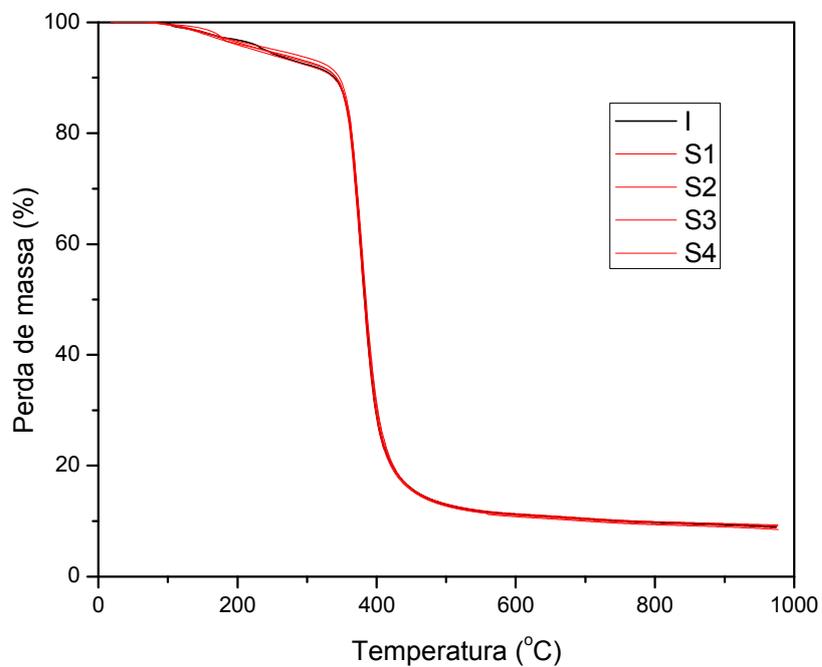


Figura 62 – Curvas de TGA das amostras do ponto de injeção (I) e dos pontos de saída da mistura R-HD2 (S1 e S4)

Tabela 13 – Teor de resíduos comparando os pontos de injeção (I) e de saída (S) das formulações R-HG2 e R-HD2 usadas nas moldagens por RTM

Ponto	R-HG2	R-HD2
I	9,2	8,9
S1	9,6	8,8
S2	9,6	9,0
S3	9,4	9,1
S4	8,3	8,6

Os resultados que serão mostrados a partir deste ponto mostram a comparação das características de inflamabilidade, dinâmico-mecânicas e mecânicas dos compósitos bi- e tricomponente usando HDL HG e HDL HD. Os gráficos das Figuras 63 e 64 mostram os resultados dos ensaios que queima horizontal (UL 94 HB). Assim como os nanocompósitos avaliados no item 5.2.1, todos os compósitos bi- e tricomponentes estudados nesta parte do trabalho puderam ser classificados segundo esta norma.

A Figura 63 mostra a taxa de queima dos compósitos confeccionados com HG. A característica de diminuição da taxa de queima pela incorporação dos HG na resina epóxi é mantida com a introdução do reforço de fibra de vidro. Alguns estudos publicados relatam a diminuição da taxa de queima simplesmente pela presença da fibra de vidro [Gou *et al.*, 2010], mas isso não foi observado neste estudo, já que a taxa de queima das amostras F-R e R (pura) foram similares.

Os compósitos confeccionados com o HDL HD (Figura 64) mostram um comportamento similar aos apresentados com o HDL HG. A taxa de queima diminui gradativamente com a adição do HD chegando a 5,9 mm/min a 5% de HD no compósito bicomponente e 9,2 mm/min no compósito tricomponente a 2% de HD.

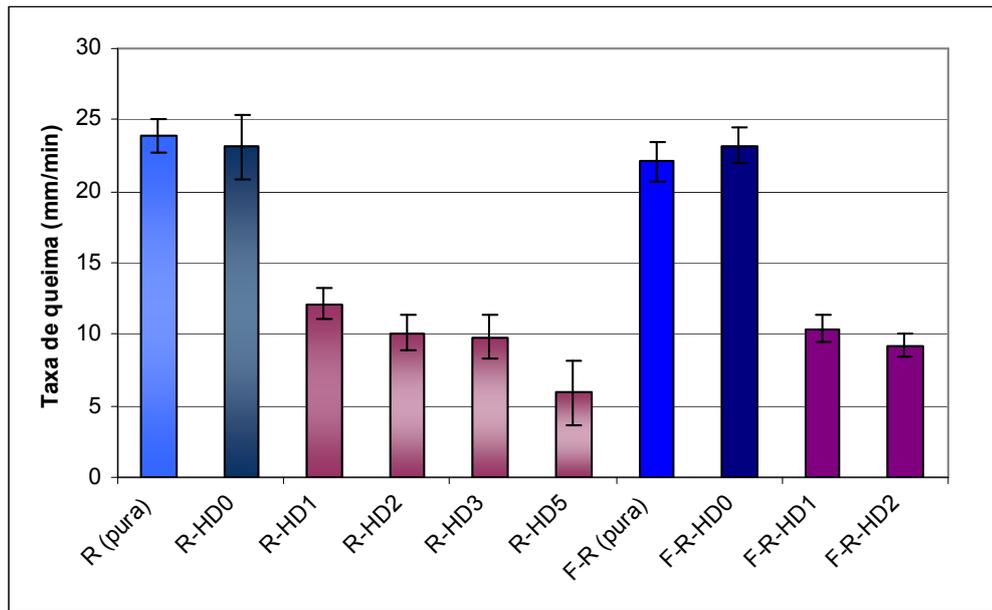


Figura 63 – Taxa de queima dos compósitos contendo o HDL HG

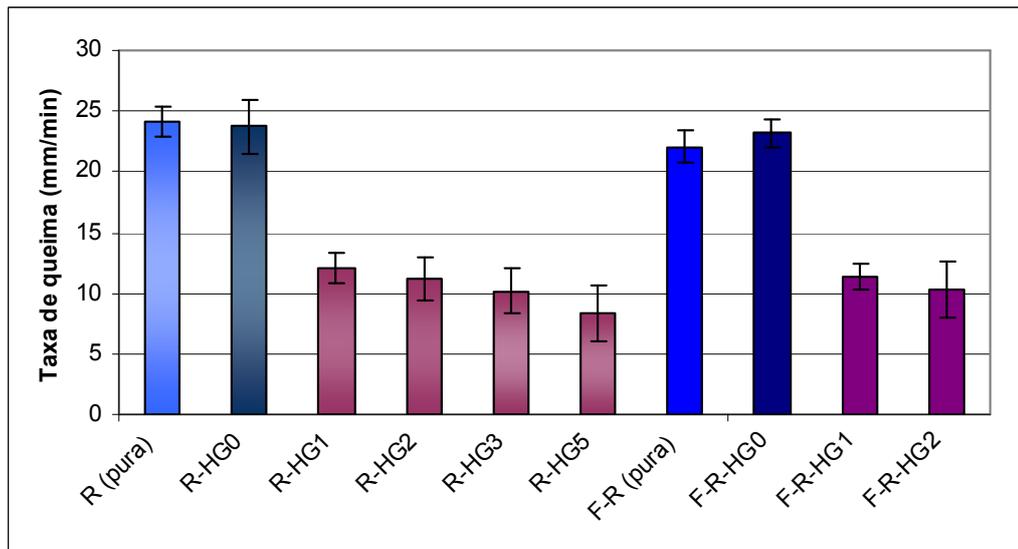


Figura 64 – Taxa de queima dos compósitos contendo HDL HD

Os resíduos dos ensaios de queima horizontal foram analisados por MEV para verificar a morfologia das amostras. A Figura 65 (A e B) mostra as imagens de MEV da amostra R-HG2. Na Figura 65A, é observada uma região de fratura do nanocompósito que apresenta duas regiões distintas: com a parte interna do compósito preservada e uma camada externa porosa de resíduos carbonáceos que é formada por óxidos metálicos originados a partir da desidroxilação dos HDLs. A

Figura 65B mostra uma micrografia da superfície da amostra formada por uma camada porosa que atua como barreira isolante, protegendo o interior do compósito [Gou *et al*, 2010; Wang *et al*, 2011]. Esta barreira refratária forma uma camada cerâmica isolante no material suprimindo a queima [Nyambo *et al*, 2009].

As Figuras 66 (A e B) mostram os resíduos de duas amostras de compósito com fibra de vidro sem e com HDL (amostras F-R e F-R-HG1, respectivamente). As micrografias destas amostras variaram bastante em morfologia. No resíduo da amostra F-R (Figura 66A), a fibra é completamente exposta após a queima, mostrando que a região da matriz é totalmente consumida pela queima da epóxi. Por outro lado, na amostra F-R-HG1 (Figura 66B), percebe-se a presença de resíduos da matriz na forma de flocos recobrendo os feixes de fibra.

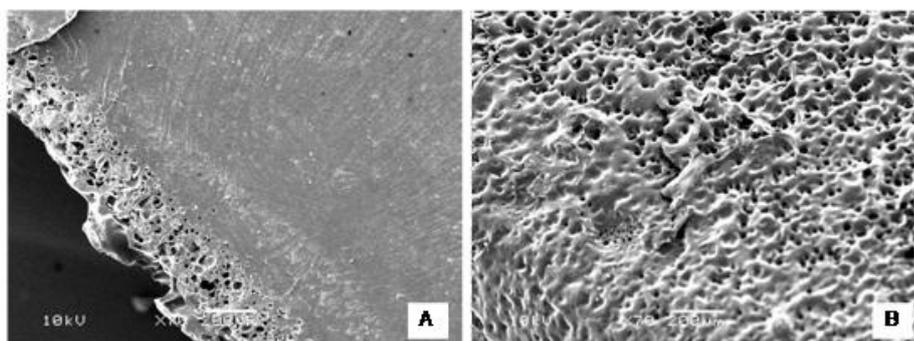


Figura 65 – Micrografias de MEV dos resíduos HG: (A) fratura e (B) superfície do compósito R-H1s

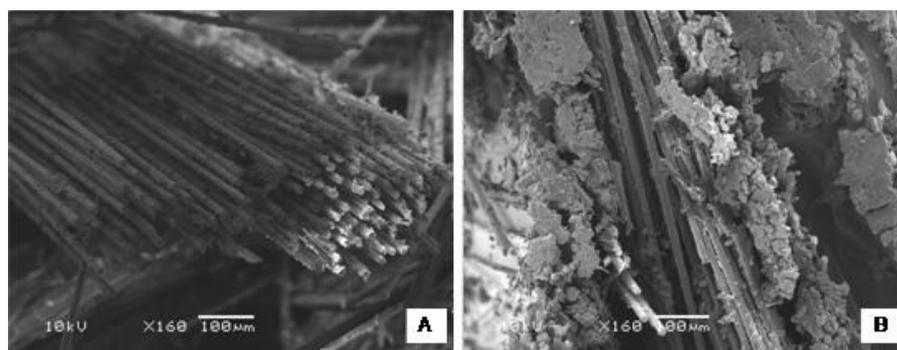


Figura 66 – Micrografias de MEV dos resíduos: (A) F-R and (B) F-R-H1s

Os resultados de queima vertical (UL 94 V) dos compósitos confeccionados com HG e HD são mostrados na Tabelas 14 e 15, respectivamente. As amostras sem a adição de HDL, tanto HG quanto HD, não puderam ser classificados segundo

esta norma. As amostras contendo HG e HD apresentaram caráter autoextinguível, sendo classificadas com V1 mostrando o potencial da utilização dos HDLs como aditivos antichamas em compósitos reforçados com fibras para aplicações estruturais e de alto desempenho. Além disso, é importante destacar que não há referências na literatura que utilizam HDL como aditivo antichama em compósitos tricomponente, ou seja, reforçados com qualquer tipo de fibra.

Tabela 14 - Queima vertical dos compósitos contendo o HDL HG

Amostras	Tempo de queima	Classificação
R (pura)	Queima total	Sem classificação
R-HG0	Queima total	Sem classificação
R-HG1	~ 26 s	V-1
R-HG2	~ 23 s	V-1
R-HG3	~ 20 s	V-1
R-HG5	~ 21 s	V-1
F-R (pura)	Queima total	Sem classificação
F-R-HG0	Queima total	Sem classificação
F-R-HG1	~24	V – 1
F-R-HG2	~23	V – 1

Tabela 15 – Queima vertical dos compósitos contendo o HDL HD

Amostras	Tempo de queima	Classificação
R (pura)	Queima total	Sem classificação
R-HD0	Queima total	Sem classificação
R-HD1	~ 31 s	V-2
R-HD2	~ 23 s	V-1
R-HD3	~ 22 s	V-1
R-HD5	~ 21 s	V-1
F-R (pura)	Queima total	Sem classificação
F-R-HD0	Queima total	Sem classificação
F-R-HD1	~ 22 s	V-1
F-R-HD2	~ 20 s	V-1

A resina pura, os nanocompósitos bicomponente contendo 1, 2, 3 e 5% de HDL e os compósitos tricomponente moldados com epóxi e com a adição de 1 e 2% de HDLs foram avaliados por DMA. As Figuras 67 e 68 mostram, respectivamente, os módulos de armazenamento (E') e a $\text{Tan } \delta$ dos compósitos contendo HG. Em todas as curvas, ocorre a diminuição do módulo com o aumento da temperatura. Nos compósitos bicomponente, a adição dos HG faz com que o E' do material aumente gradativamente à medida que se adiciona mais HDL na resina, sendo atingido aproximadamente 1900 MPa para a epóxi pura e até 2800 MPa com 3% de HG. No entanto, com a adição 5% da nanocarga, o módulo cai para um valor inferior ao obtido pela epóxi pura. Já, nos compósitos tricomponente, a incorporação da fibra de vidro eleva os valores dos módulos para aproximadamente 5000 MPa somente com a incorporação da fibra, atingindo 5450 MPa com a incorporação de 1% de nanocarga com uma leve queda para 5400 MPa com 2% de HG.

A partir do pico de temperatura da curva da $\text{Tan } \delta$, são obtidos os valores das temperaturas de transição vítrea (T_g) que estão registrados na Tabela 16. Aparentemente, um elevado teor de nanocarga (5%) ou de fibra de vidro contribui para a diminuição da temperatura de transição vítrea. Além disso, a diminuição da intensidade do pico da curva de $\text{Tan } \delta$ mostra que esses compósitos (com fibra ou com 5% de nanocarga) apresentaram diminuição da tenacidade do material. Isso pode ser justificado porque, em nanocompósitos bem dispersos o polímero intercala entre as lamelas, porém sem adesão, assim, as cadeias ficam com maior mobilidade fazendo com que a T_g diminua. As T_g mais elevadas foram obtidas para o compósito R-HG3.

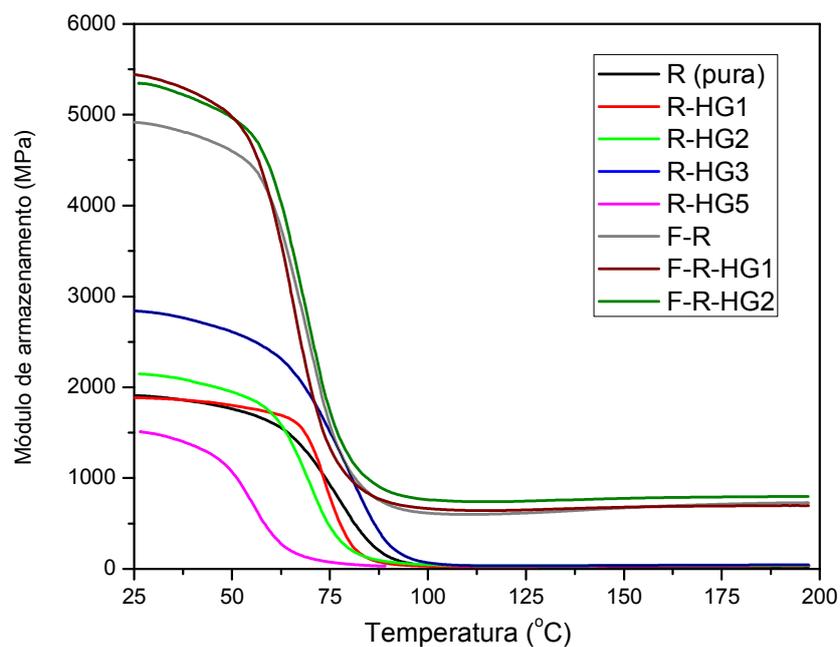


Figura 67 – Módulo de armazenamento dos compósitos e nanocompósitos contendo HG

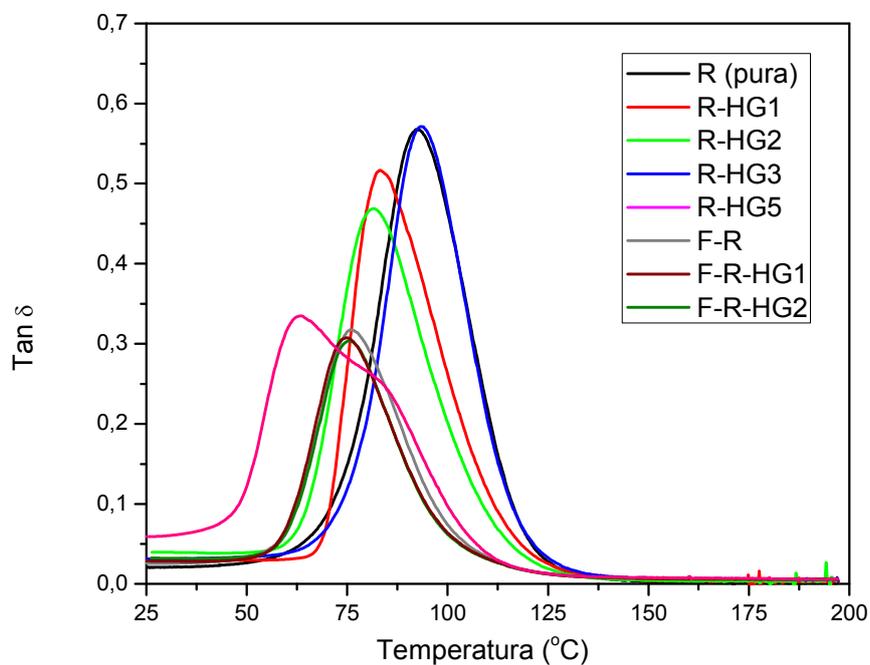


Figura 68 – Tan Delta dos compósitos e nanocompósitos contendo HG

Tabela 16 – Valores de T_g obtidos das curvas de tan delta das amostras contendo HG

Compósito	T_g pela curva de tan δ (°C)
R (pura)	92,6
R-HG1	84,1
R-HG2	81,7
R-HG3	92,4
R-HG5	65,6
F-R	76,6
F-R-HG1	75,4
F-R-HG2	74,6

As Figuras 69 e 70 mostram, respectivamente, os módulos de armazenamento e a tan δ delta dos compósitos contendo HD. Diferentemente do comportamento registrado pelos nanocompósitos bicomponente formulados com HG, a adição do HD provoca um leve aumento do módulo elástico a 1% de HD (2000 MPa), porém acima desse teor há diminuição dos valores de módulos abaixo do valor obtido para a epóxi pura. Nos compósitos tricomponente, o comportamento foi similar ao observado pela incorporação dos HDLs HG, chegando a 6500 MPa com 1% de HDL e com uma queda para 6200 MPa com 2% de HD.

Assim como ocorre nos compósitos confeccionados com HG, os compósitos confeccionados com HD com 5% de nanocarga ou com fibra de vidro mostraram diminuição da tenacidade do material que é justificada pelo aumento da mobilidade das cadeias poliméricas originada pela falta de adesão entre a nanocarga e a resina. Os maiores valores da T_g (Tabela 17) foram de 101 e 93 °C nos compósitos R-H1D e F-R-HD1 e F-R-HD2.

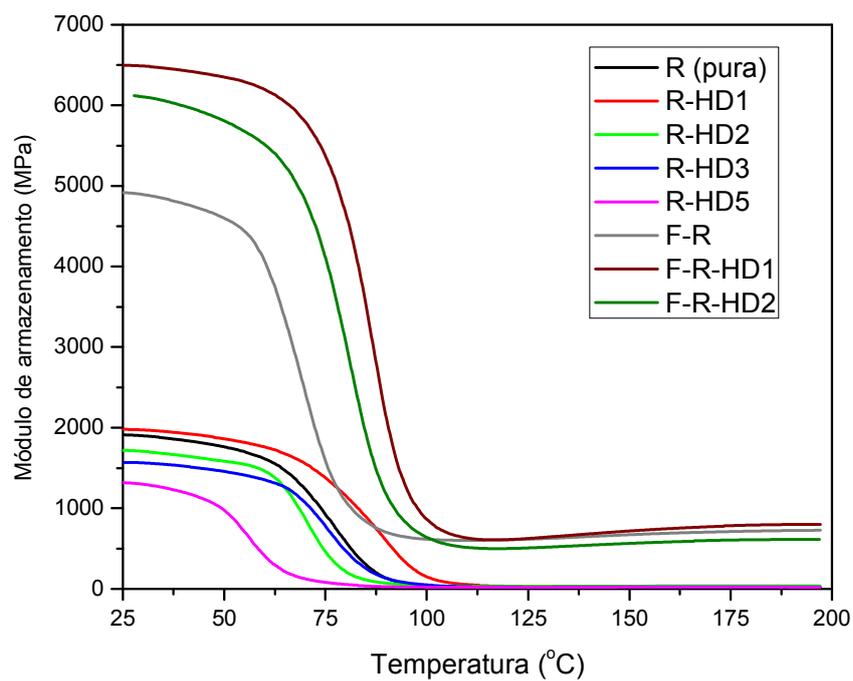


Figura 69 - Módulo de armazenamento dos compósitos e nanocompósitos contendo HD

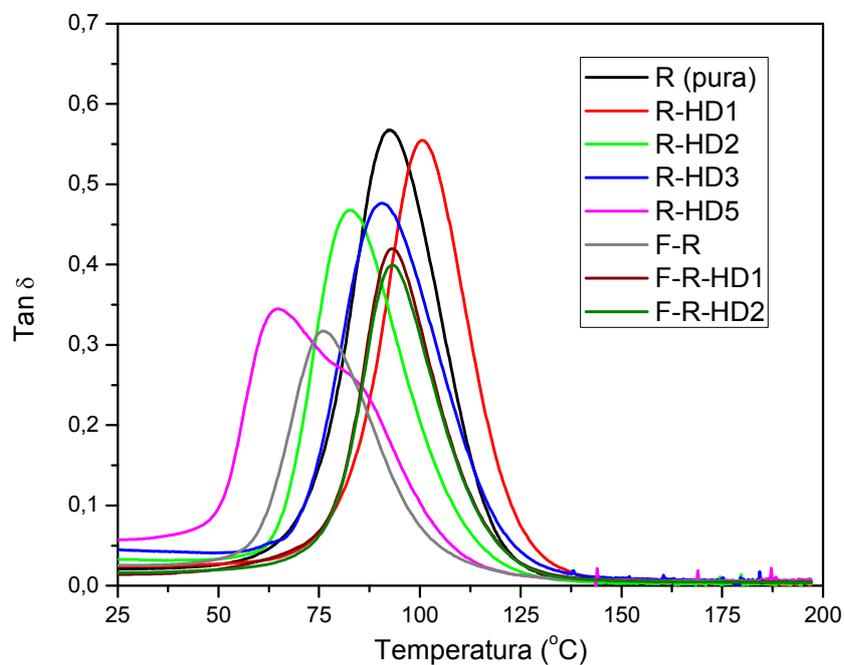


Figura 70 - Tan Delta dos compósitos e nanocompósitos contendo HD

Tabela 17 – Valores de T_g obtidos das curvas de Tan Delta

Compósito	T_g pela curva de $\tan \delta$ ($^{\circ}\text{C}$)
R (pura)	92,6
R-HD1	100,9
R-HD2	82,9
R-HD3	90,7
R-HD5	65,4
F-R	76,6
F-R-HD1	93,1
F-R-HD2	93,4

Analisando e comparando os resultados de DMA dos compósitos avaliados, é possível constatar que a adição de 2 a 3% de HG provoca um efeito similar na rigidez do compósito final ao efeito que ocorre com a adição de apenas 1% de HD, ou seja, os HDs HD tornam o material mais rígido com um menor teor de HDL. Esse comportamento pode ser justificado porque os HD estariam mais bem dispersos e esfoliados dentro do nanocompósito e, assim, teores muito baixos de nanocarga seriam os responsáveis pelo incremento na rigidez do material.

Existem muitos fatores que influenciam as propriedades mecânicas dos compósitos reforçados com nanocargas dos quais pode-se destacar: a interação HDL/resina, a aglomeração dos HDL na forma de *clusters* no compósito e parâmetros estruturais, tais como a razão de aspecto [Silva *et al.*, 2011]. Além disso, neste trabalho, pode-se citar também a forma na qual os HDs estão inseridos na estrutura do compósito tricomponente, sobretudo, se há ou não transferência de tensões da matriz para a nanocarga, assim como se observa da matriz para a fibra.

Neste contexto, foram também realizados ensaios mecânicos de tração, flexão e impacto. Estes ensaios foram feitos para a resina pura, a resina tratada, os compósitos bicomponente com 1, 2, 3 e 5% de HDL e os compósitos tricomponente de resina pura, resina tratada e com 1 e 2% de HDL. As Figuras 71 e 72 mostram os

resultados de resistência à tração dos materiais confeccionados com o HDL HG e HDL HD. É possível constatar que a adição de DMF e sua posterior remoção não provocaram alterações na resistência à tração da resina pura. Todavia, no compósito contendo fibra de vidro, a utilização de DMF foi extremamente prejudicial. Isso pode acusar a existência de DMF residual na amostra, já que a remoção deste é feita em um sistema a vácuo, e a grande quantidade de resina utilizada (cerca de 350 g) para a moldagem por RTM pode estar dificultando a remoção do solvente.

Comparando os valores de resistência à tração da resina pura e dos compósitos bicomponente, as formulações R-HG1 e R-HD3 foram as que mostraram os melhores resultados, sendo as únicas com desempenho superior ao da resina pura. Contudo, ao se comparar o desempenho exibido pelos compósitos tricomponente ao desempenho mostrado pelo compósito F-R (fibra+resina), levando em conta a grande queda na resistência a tração quando se adicionou DMF e supondo que haja solvente residual também nestas formulações, pode-se considerar que as nanocargas, tanto HG quanto HD, atuaram fortemente como reforço mecânico, recuperando a queda provocada pela presença de DMF residual.

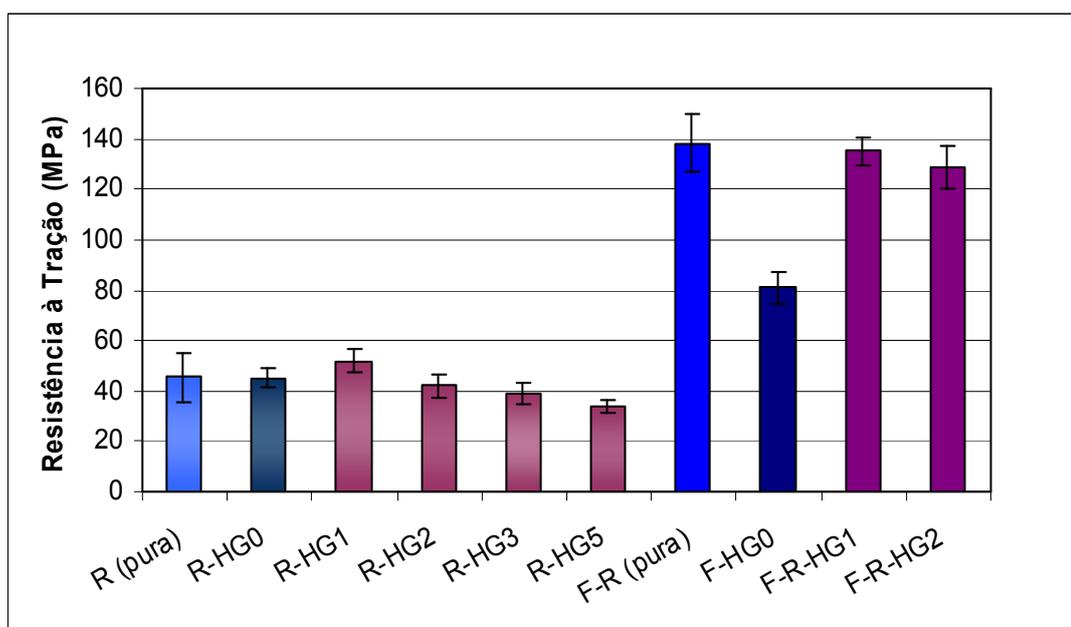


Figura 71 – Resistência à tração dos compósitos e nanocompósitos contendo HG

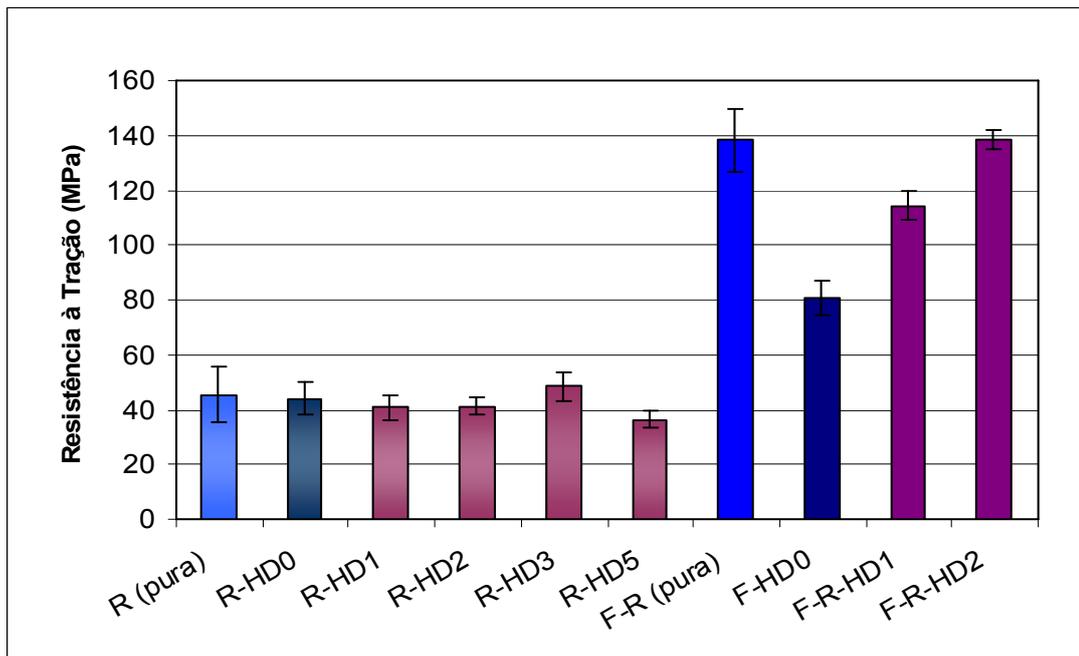


Figura 72 - Resistência à tração dos compósitos e nanocompósitos contendo HD

As Figuras 73 e 75 mostram os valores de resistência à flexão dos compósitos bi- e tricomponente contendo HDL HG e HDL HD. Vê-se que o tratamento com DMF é bastante prejudicial para as propriedades de flexão. Entretanto, a incorporação dos HDL aproxima a resistência até valores próximos ao obtido para a resina pura (cerca de 81 MPa). Nas formulações contendo HG, a resistência à flexão se mantém próxima a 80 MPa até 3% de HG e acima disso essa propriedade diminui bastante (chegando a 50 MPa). Por outro lado, nas formulações contendo HD, acima de 1% nanocarga, a resistência à flexão já começa a diminuir gradativamente, atingindo 45 MPa com 5% de HD.

Nos compósitos tricomponente, ocorre um comportamento similar, uma vez que a adição de DMF resulta na diminuição da resistência à flexão e a incorporação dos HDLs consegue recuperar parcialmente essa queda. Nos compósitos contendo HD, esta recuperação é mais significativa que nos compósitos contendo HG.

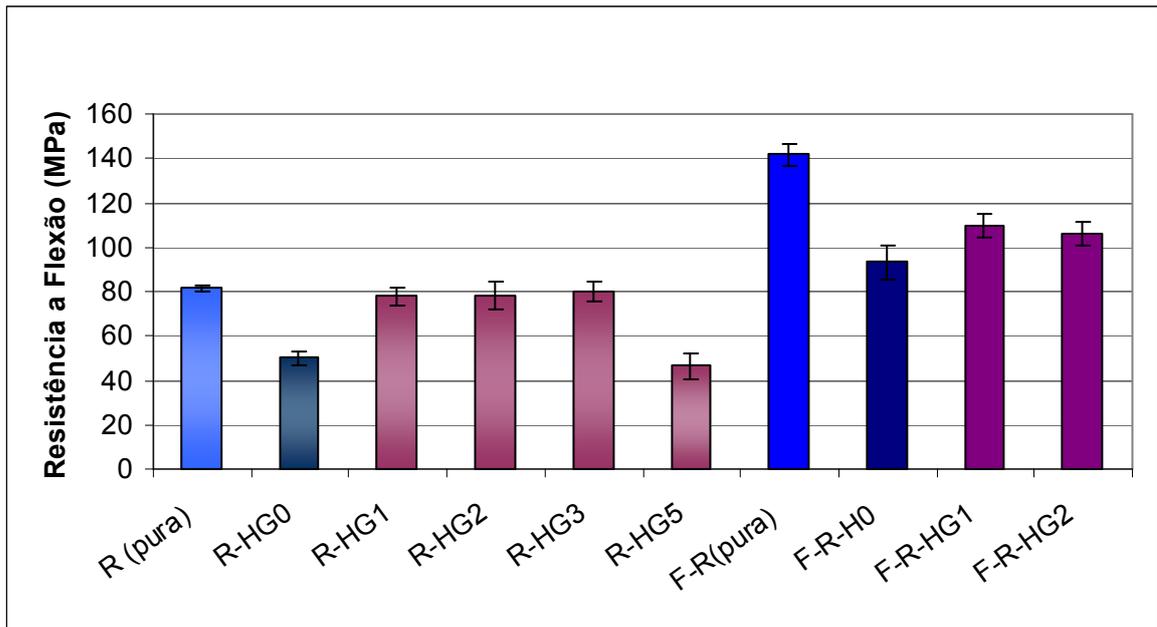


Figura 73 – Resistência à flexão dos compósitos e nanocompósitos contendo HG

Os módulos de flexão estão mostrados nas Figuras 74 e 76. Assim como na resistência à flexão, o módulo também diminui com a adição de DMF. Para as formulações contendo HG, o módulo aumenta gradativamente com o teor de nanocarga até 3%, e em 5% diminui. Nas formulações contendo HD, a partir de 1% já há queda dos valores do módulo de flexão. A utilização do reforço fibroso causa o aumento do módulo que também é prejudicado pela utilização do DMF.

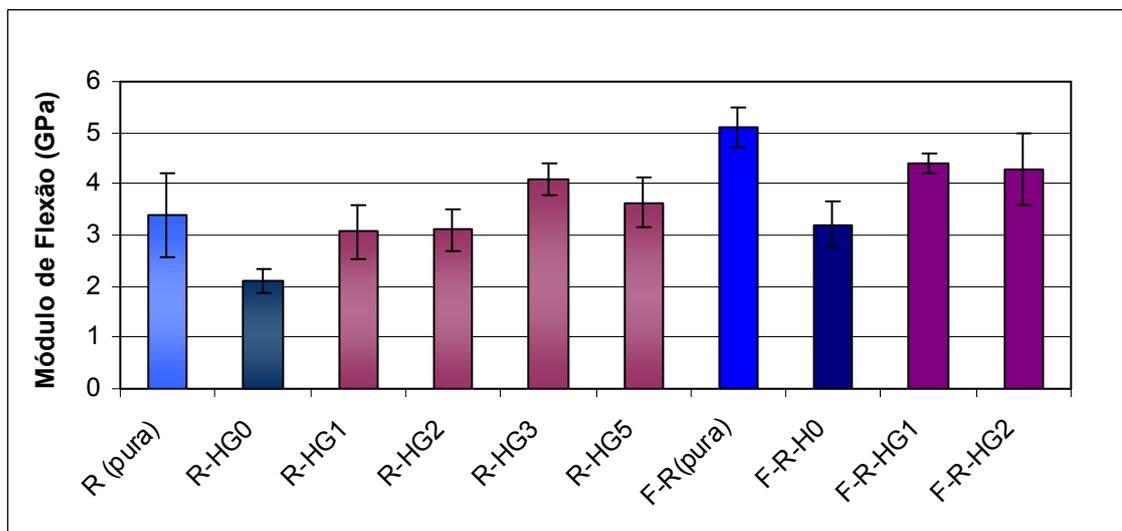


Figura 74 – Módulo de flexão dos compósitos e nanocompósitos contendo HG

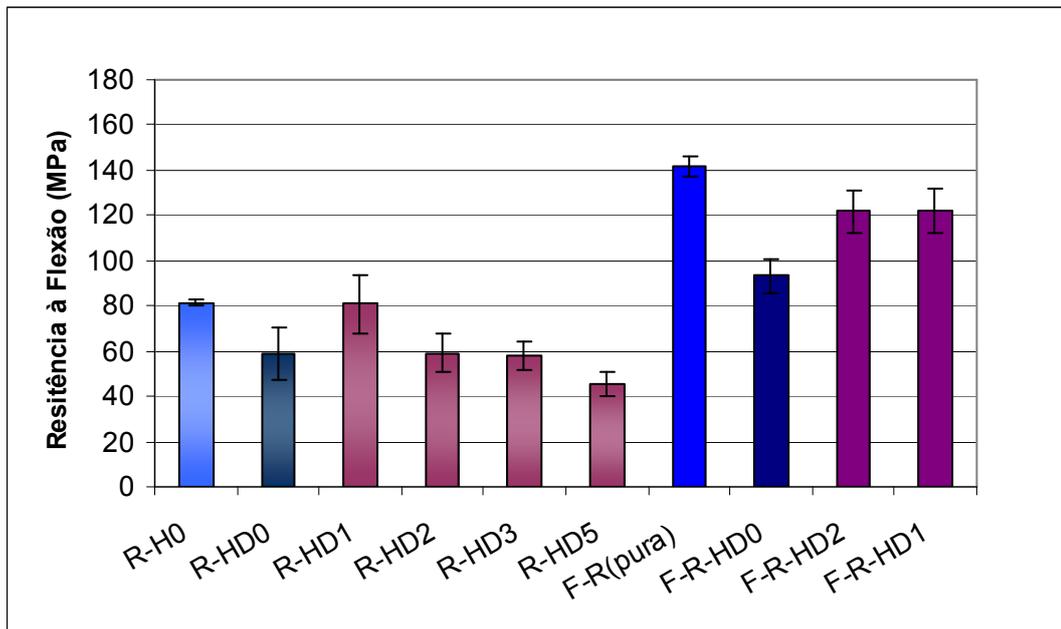


Figura 75 – Resistência à flexão dos compósitos e nanocompósitos contendo HD

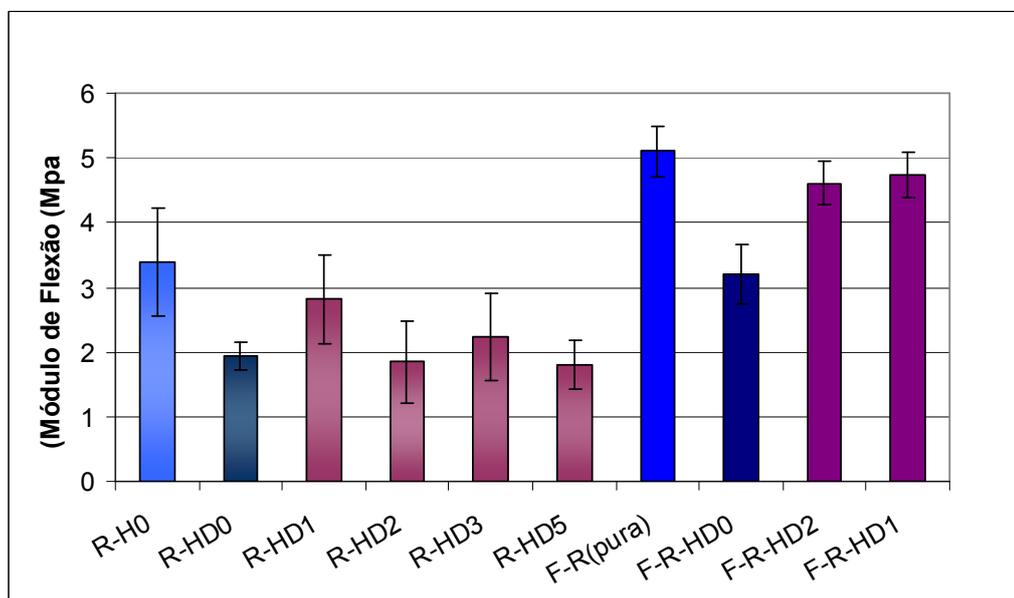


Figura 76 – Módulo de flexão dos compósitos e nanocompósitos contendo HD

As Figuras 77 e 78 apresentam a resistência ao impacto dos compósitos. Os resultados mostram que a adição de DMF diminui a resistência ao impacto dos compósitos e a adição dos HDL recupera essa perda, alcançando valores superiores aos exibidos pela resina pura, principalmente nos compósitos contendo HD em até

3%. Assim como mostrado para as outras propriedades mecânicas, a incorporação de 5% de HDL não foi eficiente para manter o incremento da resistência ao impacto. Nos compósitos tricomponente, a incorporação dos HDLs recuperou apenas parcialmente a perda ocasionada pela utilização do DMF.

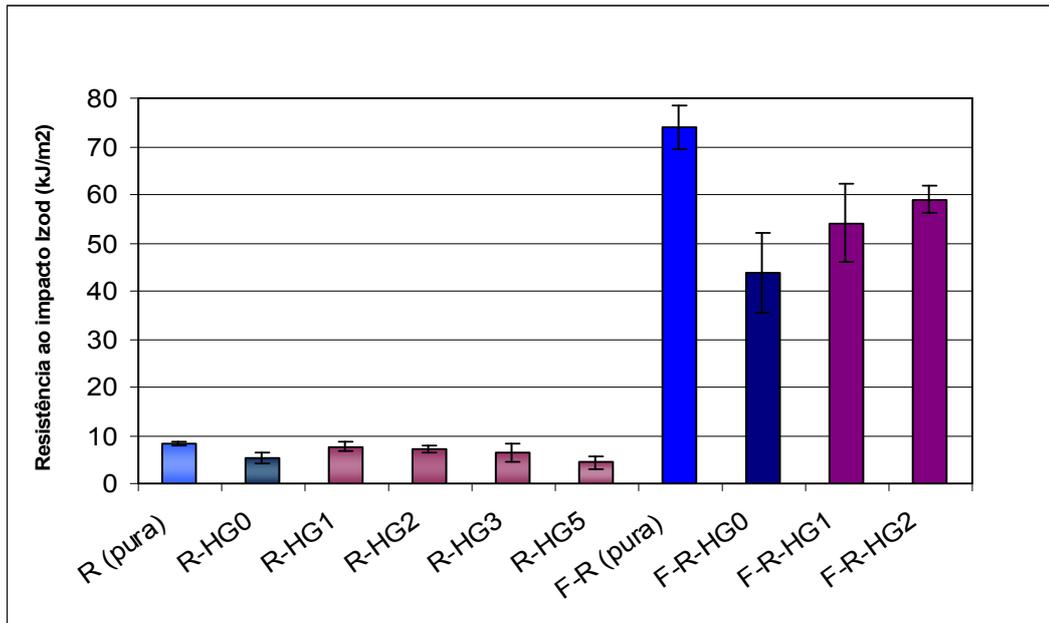


Figura 77 – Resistência ao impacto dos compósitos contendo HG

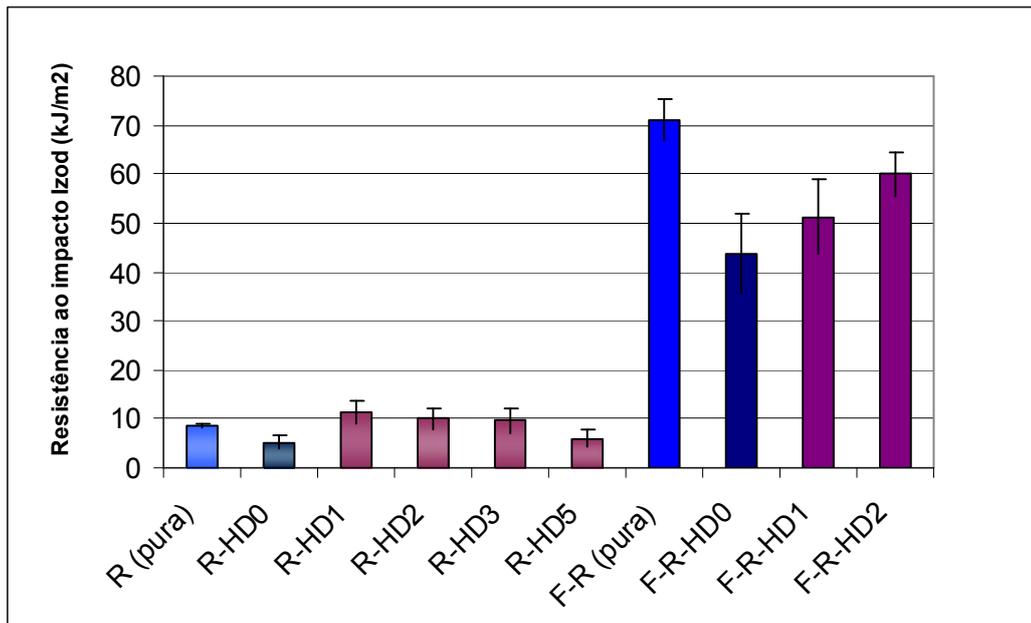


Figura 78 - Resistência ao impacto dos compósitos contendo HD

Em suma, os resultados obtidos a partir dos ensaios mecânicos levam à constatação de que os HDL só podem atuar como reforço até um certo teor mássico dentro do nanocompósito. Existe uma certa “concentração crítica” que, com base nos resultados dos ensaios mecânicos, seria de 2% para o HG e 1% para o HD, acima da qual fica difícil manter a esfoliação da nanocarga pois as nanocargas se aproximam muito entre si [Lv *et al.*, 2009]. Ainda, as nanocargas podem atuar como pontos concentradores de tensões capazes de aumentar a tensão em sua região originando falhas no material [Pereira *et al.*, 2009].

6 CONCLUSÕES

Quanto à síntese dos HDLs

Por meio da caracterização dos HDLs produzidos, foi constatado que o método da coprecipitação foi efetivo na síntese dos HDL intercalados com os ânions glicinato (HG), com alaninato (HA) e com dodecil sulfato (HD). Além disso, as análises de difração de raios X mostraram que, a partir da intercalação destes ânions orgânicos, obtiveram-se HDLs com espaçamentos basais diferenciados, sendo que a intercalação do dodecilsulfato promoveu maior afastamento basal e isso pode facilitar a difusão das cadeias poliméricas durante a confecção de nanocompósitos.

Quanto à seleção do agente dispersante

Embora seja sempre um grande desafio obter uma boa dispersão de cargas nanométricas em uma matriz polimérica, alguns agentes dispersantes podem promover uma melhor dispersão das cargas lamelares, levando à delaminação/esfoliação. No presente estudo, o DMF foi o agente dispersante mais eficiente.

Clorofórmio e dimetilformamida foram bem sucedidos em aumentar o espaçamento basal e, conseqüentemente, promover a difusão das moléculas da resina epóxi entre as lamelas dos HDLs. Para o DMF, a ausência de picos de difração evidenciou uma melhor dispersão dos HDLs na matriz polimérica, o que sugere esfoliação. Além disso, foi verificado através dos difratogramas de raios X e da observação visual do efeito Tyndall, que a adição da formulação HDL/DMF na resina promoveu ainda mais a esfoliação destas cargas.

A adição dos solventes na resina epóxi diminuiu levemente a estabilidade térmica da resina. A comparação destes resultados com os obtidos após adição de HDL mostra que o solvente que menos afetou o aumento da estabilidade térmica proporcionada pela incorporação da nanocarga foi o DMF. As propriedades mecânicas das amostras tratadas com solventes mostraram uma diminuição significativa nas propriedades de tração e de flexão em comparação com a epóxi pura. Dos solventes avaliados, a dispersão com DMF foi o método que menos afetou

as propriedades mecânicas dos compósitos.

A partir do conjunto de resultados obtidos, foi selecionado o DMF como o melhor agente de dispersão dos HDLs na resina epóxi.

Quanto à comparação entre os HDLs intercalados com os ânions glicinato e dodecil sulfato

O uso de dimetilformamida também foi bem-sucedido em aumentar o espaçamento basal e conseqüentemente promover a difusão de moléculas de epóxi entre as lamelas do HDL HD, promovendo a esfoliação. De fato, para os materiais confeccionados com o auxílio do DMF, a ausência de picos na análise de raios X evidencia uma fina dispersão que sugere a esfoliação dos cristais lamelares no compósito.

Todos os nanocompósitos bicomponente apresentaram taxa de queima muito inferior em relação à epóxi pura, revelando o potencial uso dos HDLs de Mg-Al como retardante de chamas. Além disso, todos também apresentaram caráter autoextinguível quando submetidos aos testes de queima vertical, sendo classificados como V1.

A adição de até 3% de HG resultou no aumento do módulo elástico do nanocompósito e, acima desse valor, o módulo diminuiu. Nos nanocompósitos contendo HD, o aumento no módulo só ocorre com 1% de nanocarga. As amostras com 2 e 3% de HG e 1% de HD foram capazes de recuperar a queda nas propriedades mecânicas provocada pela introdução do DMF.

Quanto à moldagem por RTM e utilização das fibras de vidro como reforço

O processo de moldagem por RTM foi bem sucedido para a confecção de placas de compósitos tricomponente com teores de HDLs de até 2% dos HDL HG e HDL HD. A adição dos HDLs ao processo aumentou o tempo de infiltração da resina comparado às moldagens sem esta nanocarga e o tempo de infiltração foi maior nas moldagens feitas com HG.

A utilização do reforço de fibra de vidro foi importante, uma vez que os HDLs não atuam significativamente como reforço mecânico na resina epóxi. A presença de

fibras de vidro modificou drasticamente a resistência à tração, à flexão e ao impacto destes materiais, como esperado. A resistência à tração, no mínimo, dobrou e a absorção de energia em impacto aumentou em até 10 vezes.

A presença da fibra de vidro não provocou alterações significativas nas propriedades de retardância à chama, propriedade essa que foi conferida pela adição dos HDLs à resina epóxi. A fibra de vidro em si não apresentou retardância à chama e, por isso, se faz necessária a utilização dos HDLs nos compósitos contendo esta fibra e a resina epóxi como matriz.

Considerações finais

O aspecto mais positivo dos materiais compósitos produzidos foi que todos eles mostraram uma taxa de queima muito menor que a epóxi pura, revelando o potencial de utilização dos HDLs como retardantes de chama em matrizes epóxi, lembrando ainda que este desempenho é dependente do grau de dispersão dos HDLs na resina. O uso dos HDLs para este fim permite a obtenção de materiais com propriedades antichama e, ao mesmo tempo, ambientalmente corretos já que são livres de compostos halogenados.

Pelos resultados apresentados, pode-se concluir que tanto a incorporação dos HDLs quanto a utilização do reforço de fibra de vidro são essenciais para a obtenção de materiais com boas propriedades antichama e mecânicas, simultaneamente, suprimindo, dessa forma, algumas limitações referentes à utilização de resinas epóxi em aplicações estruturais.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Variar a natureza dos íons metálicos e dos ânions orgânicos intercaladas durante a síntese dos HDLs para a confecção de diferentes tipos de HDLs;
- Estudar a possibilidade da utilização de outros solventes que possam ser utilizados na esfoliação dos HDLs como, por exemplo, tolueno, álcool etílico e metílico ou até mesmo uma mistura de solventes;
- Utilizar surfactantes que eliminem a etapa da dispersão nos solventes;
- Confeccionar compósitos e nanocompósitos utilizando outras matrizes poliméricas como resina poliéster e éster vinílica.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Alexandre, M.; Dubois, P.; Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering*, 28, 1-63, (2000).
2. Almeida, C. N.; Propriedades mecânicas e térmicas do sistema epóxi DGEBA/etilenodiamina modificados com nanoplateformas de silsesquioxano substituídas com grupos ésteres, Dissertação para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais, Universidade Estadual, (2005).
3. Amico, S.C.; Lekakou, C.; An experimental study of the permeability and capillary pressure in resin-transfer moulding. *Composites Science and Technology*, 61, 1945–1959, (2001).
4. Annabi-Bergaya, F.; Layered clay minerals. Basic research and innovative composite applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, 107, pp. 141-148, (2008).
5. Ardanuy, M.; Velaco, J. I.; Mg-Al Layered double hydroxides nanoparticles Evaluation of the thermal stability in polypropylene matrix. *Applied Clay Science*, 51, 341-347, (2011).
6. Awasthi, K.; Srivastava, A.; Srivastava, O. N.; Synthesis of Carbon Nanotubes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10, 1616-1636, (2005).
7. Barrera, E. V., Khabashesku, V. N., Lozano, K., Crane, R., Imam, A. Zhu, J. Processing a glass fiber reinforced vinyl ester composite with nanotube enhancement of interlaminar shear strength. *Composites Science and Technology*, 67, 1509-1517, (2007).
8. Becker, C. M.; Gabbardo, A. D.; Wypych, F.; Amico, S.; Mechanical and flame-retardant properties of epoxy/Mg–Al LDH composites. *Composites: Part A*, 42, 196–202, (2011).
9. Becker, O.; Varley, R.; Simon, G.; Morphology, thermal relaxations and mechanical properties of layered silicate nanocomposites based upon high-functionality epoxy resins,. *Polymer*, 43, 4365-4373, (2002).

10. Bekyarova, E.; Thostenson, E. T.; Yu A.; Kim, H.; Gao, J.; Tan, J.; Hahn, H. T.; Chou, T.-W.; Itkis, M. E.; Haddon, R. C.; Multiscale Carbon Nanotube-Carbon Fiber Reinforcement for Advanced Epoxy Composites. *Langmuir*, 23, 3970-3974, (2007).
11. Borgohain, M. M.; Joykumar, T.; Bhat, S. V. ; Studies on a nanocomposite solid polymer electrolyte with hydrotalcite as a filler. *Solid State Ionics*, 181, 964-979, (2010).
12. Botan, R.; Nogueira, T. R.; Lona, L. M. F.; Wypych, F.; Síntese e Caracterização de Nanocompósitos Esfoliados de Poliestireno - Hidróxido Duplo Lamelar Via Polimerização *In Situ*. *Polímeros*, 21, 34-38, (2011).
13. Brown J. M., Curliss D., Vaia, R. A., Thermoset-Layered Silicate Nanocomposites. Quaternary Ammonium Montmorillonite with Primary Diamine Cured Epoxies. *Chemistry of Materials*, 12, pp. 3376-3384, (2000).
14. Callister, W. D. Jr.; *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução*. John Wiley & Sons, Inc. Quinta Edição, (2002).
15. Cassu, S. N.; Felisberti, M. I.; Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. *Química Nova*. 28, 255-263, (2005).
16. Cheng, Q. F.; Wang, J. P.; Wen, J.J.; Liu, C. H.; Jiang, K.L.; Li, Q. Q.; Fan, S.S.; Carbon nanotube/epoxy composites fabricated by resin transfer molding. *Carbon*, 48, 260-266, (2010).
17. Chan, Y. -N.; Juang, T. -Y.; Liao, Y. -L.; Dai, S. A.; Lin, J. -J. ; Preparation of clay/epoxy nanocomposites by layered-double-hydroxide initiated self-polymerization. *Polymer*, 49, p 4796-4801, (2008).
18. Chen, H.; Jacobs, O.; Wu, W.; Rudiger, G.; Schadel, B. Effect of dispersion method on tribological properties of carbon nanotube reinforced epoxy resin composites. *Polymer Testing*, 26, 351-360, (2007).
19. Cho, Y. K.; Song, Y.S.; Kang, T.J.; Chung, L. youn, J.R.; Permeability Measurement of a Circular Braided Preform for Resin Transfer Moldeing, *Fibers and Polymers*. 3, 135-144, (2003).
20. Chuang, Y.-H.; Liu, C.-H.; Tzou, Y., -M.; Chang, J.-S. ; Chiang, P. -N. ; Comparison and characterization of chemical surfactants and bio-surfactants

- intercalated with layered double hydroxides (LDHs) for removing naphthalene from contaminated aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 366, 170-177, (2010).
21. Costa, F. R.; Wagenknecht, U.; Heinrich, G.; LDPE/Mg-Al layered double hydroxide nanocomposite: Thermal and flammability properties. *Polymer Degradation and Stability*, 92, 1813-1823, (2007).
 22. Costa, F. R.; Abdel-Goad, M.; Wagenknecht, U.; Heinrich, G.; Nanocomposites based on polyethylene and Mg-Al layered double hydroxide. I. Synthesis and characterization, *Polymer*. 46, 4447-4453 (2006).
 23. Costa F. R.; Leuteritz, A.; Wagenknecht, U.; Jehnichen, D.; Häußler, L.; Heinrich, G.; Intercalation of Mg-Al layered double hydroxide by anionic surfactants: Preparation and characterization. *Applied Clay Science*, 38, 153-164, (2008).
 24. Costa, F. R.; Saphiannikova, M.; Wagenknecht, U.; Heinrich, G.; Polymer Double Hydroxides Based Polymer Nanocomposites. *Advances in Polymer Science*, 210, 101-168, 2008.
 25. Costa, F. R.; Wagenknecht, U.; Heinrich, G.; LDPE/Mg-Al layered double hydroxides nanocompósito: Thermal and flammability properties. *Polymer Degradation and Stability*, 92, 1813-1823, (2007).
 26. Crepaldi, E. L.; Valim, J. B., Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Química Nova*, 21, 300-311, (1998).
 27. Danisman, M.; Tuncol, G.; Kaynar, A.; Sozer, M.; Monitorign of resin flow in the resin transfer molding (RTM) process using point-voltage sensors. *Composites Science and Technology*, 67, 367-379, (2007).
 28. Das, G.; Karak, N.; Vegetable oil-based flame retardant epoxy/clay nanocomposites. *Polymer degradation and stability*, 1-7, (2009).
 29. Du, L.; Qu, B.; Zhang, M.; Thermal properties and combustion characterization of nylon 6/MgAl-LDH nanocomposites via organic modification and melt intercalation. *Polymer Degradation and Stability*, 92, 497-502, (2007).
 30. Du, B. Guo, Z. ; Fang, Z. ; Effects of organo-clay and sodium dodecyl sulfonate intercalated layered Double hydroxide on thermal and flame behaviour of intumescent flame retarded polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 94,

- 1979-1985, (2009).
31. Esteves, A. C.; Timmons, A. B.; Trindade, T.; Polymer based nanocomposites: synthetic strategies for hybrid materials. *Química Nova*, 5, 798-806, (2004).
 32. Fenzo, A. D.; Formicola, C.; Antonucci, V.; Zarrelli, M.; Giordano, M.; Effects of zinc-based flame retardants on the degradation behaviour of an aerospace epoxy matrix. *Polymer Degradation and Stability*, 94, 1354-1363, (2009).
 33. Ferreira, O. P.; Nanotubos de Carbono: Preparação e caracterização, Instituto de Química, UNICAMP, (2003).
 34. Garay, A. C., Sá F. L.; Amico, S. C.; Estudo das características de interesse do sistema poliéster/carbonato de cálcio para o processo de RTM , 10 Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu, (2009).
 35. Garay, A. C., Efeito da adição de carbonato de cálcio em compósitos poliméricos moldados por RTM e RTM-light. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M). UFRGS, (2010).
 36. Gilman, J. W.; Jackson, C. L.; Morgan, A. B.; Harris, Jr. R.; Flammability Properties of Polymer – Layered Silicate Nanocomposites. Polypropylene and Polystyrene Nanocomposites, *Chemistry of Materials*, 12, 1866-1873, (2000).
 37. Gordijo, C. R.; Constantino, V. R. L.; Silva, D. O.; Evidences for decarbonation and exfoliation of layered double hydroxide in N,N-dimethylformamide-ethanol solvent mixture. *Journal of Solid State Chemistry*. 180, 1967-1976, (2007).
 38. Gou, J.; Tang, Y.; Zhuge, J.; Zhao, Z. ; Chen, R.-H.; Hui, D.; Ibeh, C.; Fire performance of composite laminates embedded with multi-ply carbon nanofiber sheets. *Composites: Part B*, 41, 176-181, (2010)
 39. Hernandez-Perez, A.; Aviles, F.; May-Pat, A.; Valadez-Gonzalez A.; Herrera-Franco, P.J.; Bartolo-Perez, P.; Effective properties of multiwalled carbon nanotube/epoxy composites using two different tubes. *Composites Science and Technology*, 68, 1422–1431, (2008).
 40. Hibino, T.; Delamination of Layered Double Hydroxides Containing Amino Acids. *Chemistry of Materials*, 16, 5482-5488, (2004).

41. Hibino, T.; Jones, W.; Exfoliating layered double hydroxides in formamide: a method to obtain positively charged nanosheets. *Journal of Materials Chemistry*, 16, 3809-3813, (2006).
42. Hibino, T.; Jones, W.; New approach to the delamination of layered double hydroxides, 11, 1321-1323, (2001).
43. Ho, M.-W., Lam, C.-K.; Lau, K.-T.; Ng, D. H. L.; Hui, D.; Mechanical properties of epoxy-based composites using nanoclays. *Composite Structures*, 75, 415-421, (2006).
44. Ho, T. -H.; Hwang, H.-J.; Shieh, J.-Y.; Chung M.-C.; Thermal, physical and flame-retardant properties of phosphorus-containing epoxy cured with cyanate ester. *Reactive & Functional Polymers* 69, 176-182, (2009).
45. Hsueh, H.-B., Chen, C.-Y; Preparation and properties of LDHs/epoxy nanocomposites. *Polymer*, 44, 5275-5283, (2003).
46. Huang, X.; Li, B.; Shi, B.; Li, L.; Investigation on interfacial interaction of flame retarded and glass reinforced PA66 composites by IGC/DSC/SEM. *Polymer*, 49, 1049-1055, (2008).
47. Illaïk, A.; Vuillermoz, C.; Commereuc, S.; Taviot-Gue'ho, C.; Verney, V.; Leroux, F.; Reactive and functionalized LDH fillers for polymer. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69, 1362–1366, (2008).
48. Illaïk, A.; Taviot-Gue'ho, C.; Jérôme, L.; Commereuc, S.; Verney, V.; Leroux, F.; Unusual Polystyrene Nanocomposite Structure Using Emulsifier-Modified Layered Double Hydroxide as Nanofiller, *Chemistry of Materials*, 20, 4854-4860, (2008).
49. Iyi, N.; Ebina, Y.; Sasaki, T.; Water-Swellable MgAl-LDH (Layered Double Hydroxide) Hybrids: Synthesis, Characterization, and Film Preparation. *Langmuir*, 24, 5591-5598, (2008).
50. Jeng, R. -J.; Shau, S. -M.; Lin, J. -J.; Su, W. -C.; Chiu, Y. -S.; Flame retardant epoxy polymers based on all phosphorus-containing components. *European Polymer Journal*, 38, 683-693, (2002).
51. Kandola, B. K. Horrocks, A. R.; Myler, P.; Blair, Mechanical performance of heat/fire damaged novel flame retardant glass-reinforced epoxy composites. *Composites Part A*, 34, 863-873, (2003).

52. Kim, M.; Park, Y.-B.; Okoli, O. I.; Zhang, C.; Processing, characterization, and modeling of carbon nanotube-reinforced multiscale composites. *Composites Science and Technology*, 69, 335–342, (2009).
53. Konta, J.; Clay and man: Clay raw materials in the service of man. *Applied Clay Science*, 10, 275-303, (1995).
54. Kornmann, X.; Lindberg, H.; Berglund, L. A. Synthesis of epoxy-clay nanocomposites. Influence of the nature of the curing agent on structure. *Polymer*, 42, 4493-4499, (2001).
58. Kothari, V. K. *Manufactured Fibre Technology*. Chapman and Hall. London, 1997.
55. Lan, T.; Kaviratna, P. D.; Pinnavaia, T. J.; Mechanism of Clay Tactoid Exfoliation in Epoxy-Clay Nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 7, 2144-2150, (1995).
56. Laoutid, F.; Bonnaud, L.; Alexandre, M.; Lopez-Cuesta, J. –M. ; Dubois, Ph.; New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Materials Science and Engineering R*, 63, 100-125, (2009).
57. Lau, K.-T.; Lu, M.; Lam, C.-K.; Cheung, H.-Y.; Sheng, F.-L.; Li, H.-L.; Thermal and mechanical properties of single-walled carbon nanotube bundle-reinforced epoxy nanocomposites: the role of solvent for nanotube dispersion. *Composites Science and Technology*, 65, 719-725, (2005).
58. LeBaron, P. C.; Wang, Z.; Pinnavaia, T. J.; Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Applied Clay Science*, 15, 11-29, (1999).
59. Lee, G. W.; Lee, N. J.; Jang, J.; Lee, K. J.; Nam, J. D.; Effects of surface modification on the resin-transfer moulding (RTM) of glass-fibre/unsaturated-polyester composites. *Composites Science and Technology*, 62, 9-16, (2002).
60. Lee, L. J.; Zeng, C.; Cao, X.; Han, X.; Shen, J.; Xu, G.; Polymer nanocompósito foams. *Composites Science and Technology*, 65, 2344-2363, 2005.
61. Lefevre, D.; Comas-Cardona, S.; Binétruy, C.; Krawczak, P.; Modelling the flow of particle-filled resin through a fibrous preform in liquid composite molding Technologies. *Composites Part A*, 38, 2154-2163, (2007).
62. Lefevre, D.; Comas-Cardona, S.; Binétruy, C.; Krawczak, P.; Coupling filtration and flow during liquid composite molding: Experimental investigation and

- simulation. *Composites Science and Technology*, 69, 2127-2134, (2009).
63. Leroux, F.; Besse, J.-P. Polymer Interleaved Layered Double Hydroxide: A New Emerging Class of Nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 13, 3507-3515, (2001).
64. Leroux, F.; Organo-Modified Anionic Clays into Polymer Compared to Smectite-Type Nanofiller: Potential Applications of the Nanocomposites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6, 303-315, (2006).
65. Levy Neto, F.; Pardini, L. C.; *Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia*, 1. Ed. – São Paulo, Ed. Edgar Blucher, (2006).
66. Lewin M, Endo M. Catalysis of intumescent flame retardancy of polypropylene by metallic compounds. *Polymer for Advanced Technologies*. 14, 3-11, (2003).
67. Lin, L.-Y.; Lee, J.-H.; Hong, C.-E.; Yoo, G.-H.; Advani, S. G; Preparation and characterization of layered silicate/glass fiber/epoxy hybrid nanocomposites via vacuum-assisted resin transfer molding (VARTM). *Composites Science and Technology*, 66, 2116–2125, (2006).
68. Liu, L.; Wagner, D.; Rubbery and glassy epoxy resins reinforced with carbon nanotubos. *Composites Science and Technology*, 65, 1861-1868, (2005).
69. Liu, Z.; Ma, R.; Osada, M.; Iyi, N.; Ebina, Y.; Takada, K.; Sasaki T.; Synthesis, Anion Exchange, and Delamination of Co-Al Layered Double Hydroxide: Assembly of the Exfoliated Nanosheet/Polyanion Composite Films and Magneto-Optical Studies. *Journal of the American Chemical Society*, 128, 4872-4880, (2006).
70. Lingaiah, S.; Sadler, R.; Ibeh, C.; Shivakumar, K.; A method of visualization of inorganic nanoparticles dispersion in nanocompósitos. *Composites: Part B*, 39, 196-201, (2008).
71. Loos, M. R.; Coelho, L. A. F.; Pezzin, S. H. The effect of acetone addition on the properties of epoxy, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 18, 76-80, (2008).
72. Luo, J. –J. Daniel, I. M.; Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites. *Composites science and technology*, 63, 1607-1616, (2003).

73. Lv, S.; Yuan, Y.; Shi, W. Strengthening and toughening effects of layered double hydroxide and hyperbranched polymer on epoxy resin. *Progress in Organic Coatings*, 65, 425-430, (2009).
74. Ma, R.; Liu, Z.; Li, L.; Iyi, N.; Sasaki T.; Exfoliating layered double hydroxides in formamide: a method to obtain positively charged nanosheets. *Journal of Materials Chemistry*, 16, 3809–3813, (2006).
75. Malucelli, G.; Bongiovanni, R.; Sangermano, M.; Ronchetti, S.; Priola, A.; Preparation and characterization of UV-cured epoxy nanocomposites based on o-montmorillonite modified with maleinized liquid polybutadienes. *Polymer*, 48, 7000-7007, (2007).
76. Marangoni, R.; Ramos, L. P.; Wypych, F.; New multifunctional materials obtained by the intercalation of anionic dyes into layered zinc hydroxide nitrate followed by dispersion into poly(vinyl alcohol) (PVA). *Journal of Colloid and Interface Science*, 330, 303-309, (2009).
77. Marangoni, R.; Taviot-Gueho C. ; Illaik, A. ; Wypych, F. ; Leroux, F.; Organic inorganic dye filler for polymer: Blue-coloured layered double hydroxides into polystyrene. *Journal of Colloid and Interface Science*, 326, 366-373, 2008.
78. Messersmith, P. B.; Giannelis, E.; Synthesis and Characterization of Layered Silicate – Epoxy Nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 6, 1719-1725, (1994).
79. Miyata, S., The syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties. *Clays Clay Miner.*, 23, 369–375, (1975).
80. Mignoni, M. L.; Síntese, caracterização e aplicações de nanocompósitos polímero-argila. Dissertação para obtenção do título de mestre em Ciência do Materiais, PGCIMat, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, (2008).
81. Mouritz, A. P.; Gibson, A. G., *Fire Properties of Polymer Composite Materials*, Springer, Primeira Edição, (2006).
82. Nyambo C.; Chen, D.; Su, S.; Wilkie, C. A. Does organic modification of layered double hydroxides improve the fire performance of PMMA. *Polymer Degradation and Stability*, 94, 1298-1306, (2009).
83. Pereira, C. M. C.; Herrero, M.; Labajos, F. M.; Marques, A. T.; Rives, V.; Preparation and properties of new flame retardant unsaturated polyester

- nanocomposites based on layered double hydroxides. *Polymer Degradation and Stability*, 94, 939-946, (2009).
84. Perret, B.; Schartel, B.; Stoß, K.; Ciesielski, M.; Diederechs, J.; Doring, M.; Kramer, J., Novel DOPO-based flame retardants in high-performance carbon fibre epoxy composites for aviation. *European Polymer Journal*, (2011) *in press*.
85. Pizzutto, C. E.; Suave, J.; Bertholdi, J.; Pezzin, S. H.; Coelho, L. A. F.; Amico, S. C.; Mechanical and Dilatometric Properties of Carboxylated SWCNT/Epoxy Composites: Effects of the Dispersion in the Resin and in the Hardener. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 29, 524-530, (2010).
86. Plank, J.; Dai, Z.; Zouaoui, N. Novel hybrid materials obtained by intercalation of organic comb polymers into Ca-Al-LDH. *Journal of Physics and chemistry of solids*, 69, 1048-1051, (2008).
87. Qi, B.; Zhang, Q. X.; Bannister, M.; Mai, Y. -W.; Investigation of the mechanical properties of DGEBA-based epoxy resin with nanoclay additives. *Composites Structures*, 75, 514-519, (2006).
88. Ray, S. S.; Okamoto, M.; Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 28, 1539-1641, (2003).
89. Ratna, D.; Becker, O.; Krishnamurthy, R.; Simon, G. P.; Varley, R. J.; Nanocomposites based on a combination of epoxy resin, hyperbranched epoxy and a layered silicate. *Polymer*, 44, 7449-7457, (2003).
90. Réfega, R. J. M.; Nanopartículas para Aplicação Biomédica Dissertação de Mestrado, Universidade Técnica de Lisboa, Portugal, (2011).
91. Riegel, I. C.; Freitas, L. L.; Samios, D. Envelhecimento físico de sistemas DGEBA/DDM investigado por análise térmica (DSC/DMA). *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 3, 58-64, (1999).
92. Rives, V.; Characterization of layered double hydroxides and their decomposition products. *Materials Chemistry and Physics*, 75, 19-25, 2002.
93. Rodrigues, J. C.; Síntese, caracterização e aplicações de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita, Dissertação para obtenção do título de Mestre em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, (2007).

94. Reichle, W. T.; Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). *Solid State Ionics*, 22, 135-141 (1986).
95. Santos, A. F. X. G.; Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Biodiesel Metanólise do Óleo de Soja sobre Hidrotalcites de Magnésio e Alumínio Modificadas, Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, Universidade Técnica de Lisboa, Portugal, (2007).
96. Samyn, F.; Bourbigot, S.; Jama, C.; Bellayer, S.; Nazare, S.; Hull, R.; Fina, A.; Castronvini, A.; Camino, G.; Characterisation of the dispersion in polymer flame retarded nanocomposites. *European Polymer Journal*, 44, 1631-1641, (2008).
97. Schmidt, T. M.; Monografia da disciplina de Materiais Compósitos II, PPGE3M, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, (2008).
98. Silva, L. V.; Estudo de compósitos tricomponente epóxi/fibra de vidro com elevado teor de nanotubos de carbono. Dissertação de Mestrado, UFRGS, (2011).
99. Sreekumar, P. A., Joseph, K., Unnikrishnan, G., Thoamas, S. A comparative study on mechanical properties of sisal-leaf fibre-reinforced polyester composites prepared by resin transfer and compression moulding techniques. *Composites Science and Technology*, 67, 453-461, (2007).
100. Suave, J.; Nanocompósitos de epóxi com nanotubos de carbono de simples carboxilados: influência da adição de solventes e das condições de sonificação no processamento e nas propriedades, Dissertação de Mestrado, UDESC, (2008).
101. Sun, Y.; Zhou, Y.; Ye, X.; Chen, J.; Wang, Z.; Fabrication and infrared emissivity study of hybrid materials based on immobilization of collagen onto exfoliated LDH. *Materials Letters*, 62, 2943-2946, (2008).
102. Sun, W.; He, Q.; Lu, L.; Liu, H.; Synthesis and properties of layered double hydroxides intercalated with cinnamic acid series organic UV ray absorbents. *Materials chemistry and physics*, 107, 261-265 (2008).
103. Tan, H.; Han, J.; Ma, G.; Xiao, M.; Nie, J.; Preparation of highly exfoliated epoxy-clay nanocomposites by sol-gel modification. *Polymer degradation and Stability*, 93, 369-375, (2008).

104. Triantafillidis, C. S.; LeBaron, P. C. ; Pinnavaia, T. J. Thermoset Epoxy-Clay Nanocomposites : The Dual Role of Diamines as Clay Surface Modifiers and Polymer Curing Agents. 167, 354-362, (2002).
105. Tronto, J.; Síntese, caracterização e estudo das propriedades de hidróxidos duplos lamelares intercalados com polímeros condutores, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Campus de Ribeirão Preto, (2006).
106. Tsai, T.-Y.; Lu, S.-W.; Li, F. S., Preparation and characterization of epoxy/layered double hydroxides nanocompósitos. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 69, 1386–1390, (2008).
107. Tseng, C.-H.; Hsueh, H.-B.; Chen, C.-Y.; Effect of reactive layered double hydroxides on the thermal and mechanical properties of LDHs/epoxy composites. Composites Science and Technology, 67, 2350-2362, (2007).
108. Vieille, L.; Moujahid, E. M.; Taviot-Gue'ho, C.; Cellier, J.; Besse, J.-P.; Leroux, F.; In situ polymerization of interleaved monomers: a comparative study between hydrotalcite and hydrocalumite host structures. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 65, pp. 385–393, (2004).
109. Wambua, P., Ivens, J., Verpoest, I. Natural fibers: Can they replace glass in fiber reinforced plastics? Composites Science and Technology, 63, 1259-1264, 2003.
110. Wang, G. -A.; Wang C. -C.; Chen, C. Y.; Preparation and Characterization of Layered Double Hydroxides – PMMA Nanocomposites by Solution Polymerization. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 15, 239-251, (2005).
111. Wang, K.; Chen, L.; Kotaki, M.; He, C.; Preparation, microstructure and thermal mechanical properties of epoxy/crude clay nanocomposites. Composites: Part A, 38, 192-197, (2007).
112. Wang, D-. Y.; Leuteritz, A.; Kutlu, B.; Landwehr, M. A.; Jehnichen, D.; Wagenknecht, U.; Heinrich, G.; Preparation and investigation of the combustion behaviour of polypropylene/organomodified MgAl-LDH micro-nanocomposite. Journal of Alloys and Compounds. 509, 3497-3501, 2011.
113. Wang, L.; Wang, K.; Chen, L.; Zhang, Y.; He, C.; Preparation, morphology

- and thermal/mechanical properties of epoxy/nanoclay composite. *Composites: Part A*, 37, 1890-1896, (2006).
114. Wang, L.; Xie, X.; Su, S.; Feng, J.; Wilkie, C. A. A comparison of the fire retardancy of poly(methyl methacrylate) using montmorillonite, layered double hydroxide and kaolinite. *Polymer Degradation and Stability*, 95, 572-578, 2010.
 115. Wang, X.; Rathore, R.; Songtipya, P.; Jimenez-Gasco, M. M.; Manias, E.; Wilkie, C. A., EVA-layered double hydroxide (nano)composites: Mechanism of fire retardancy. *Polymer Degradation and Stability*, 96, 301-313, (2011).
 116. Weimer, M. W.; Chen, H.; Giannelis, E. P.; Sogah, D. Y.; Direct Synthesis of Dispersed Nanocomposites by in Situ Living Free Radical Polymerization Using a Silicate-Anchored Initiator. *Journal of American Chemical Society*, 121, 1615-1616, (1999).
 117. Whilton, N. T.; Vickers, P. J.; Mann, S.; Bioinorganic Clays: Synthesis and Characterization of Amino- and Polyamino Acid Intercalated Layered Double Hydroxides. *Journal of Materials Chemistry*, 7, 1623-1629, (1997).
 118. Wypych, F.; Alternative layered and fibrous materials in the preparation of polymer nanocomposites. *International Conference on Advanced Materials and Composites*. Trivandrum, Oct 24-26, (2007).
 119. Wypych, F.; Arízaga, G. G. C.; Intercalation and functionalization of brucite with carboxylic acids. *Química Nova*, 28, 24-29, (2005).
 120. Wypych, F.; Arízaga G. G. C.; Satyanarayana, K. G.; Synthetic layered materials/polymer nanocomposites. In: Sabu Thomas and Gennady Zaikov. (Org.). *Polymer Nanocomposite Research Advances*. 1 ed. New York: Nova Science Publishers, 1, 94-143, (2008).
 121. Wypych, F.; Bubniak, G. A.; Halma, M.; Nakagaki, S.; Exfoliation and immobilization of anionic iron porphyrin in layered double hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 264, 203-207, (2003).
 122. Wypych, F.; Satyanarayana, K. G.; Functionalization of single layers and nanofibers: a new strategy to produce polymer nanocomposites with optimized properties. *Colloid and Interface Science*, 285, 532-543, (2005).
 123. Wu, Q.; Sjastad, A. O.; Vistad, O. B.; Knudsen, K. D.; Roots, J.; Pedersen, J.

- S.; Norby, P.; Characterization of exfoliated layered double hydroxide (LDH, Mg/Al = 3) nanosheets at high concentrations in formamide. *Journal of Materials Chemistry*, 17, 965-971, (2007).
124. Yuan, Y.; Zhang, Y.; Shi, W.; A novel approach for preparing exfoliated UV-cured polymer/LDH nanocomposites via pre-exfoliated organic LDH. *Applied Clay Science*. 2011, *in press*.
125. Zammarano, M.; Bellayer, S.; Gilman, J. W.; Franceschi, M.; Beyer, F. L.; Harris, R. H.; Meriani, S.; Delamination of organo-modified layered double hydroxides in polyamide 6 by melt processing. *Polymer*, 47, 652-662 (2006).
126. Zammarano, M.; Franceschi, M.; Bellayer, S.; Gilman, J. W.; Meriani, S.; Preparation and flame resistance properties of revolutionary self-extinguishing epoxy nanocomposites based on layered double hydroxides. *Polymer*, 46, 9314- (2005).
127. Zhang, M.; Ding, P.; Fu, L.; Qu, F.; Structural characterization and related properties of EVA/ZnAl-LDH nanocomposites prepared by melt and solution intercalation *Material Chemistry and Physics*, 109, 206-211, (2008).
128. Zhou, Q.; Verney, V.; Commereuc, S.; Chin, I.-J.; Leroux, F. Strong interfacial attrition developed by oleate/layered double hydroxide nanoplatelets dispersed into poly(butylene succinate). *Journal of Colloid and Interface Science*, 349, 127-133, (2010).
129. Zhu, J.; Yuan, P.; He, H.; Frost, R.; Tao, Q.; Shen, W.; Bostrom, T.; In situ synthesis of surfactant/silane-modified hydrotalcites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 319, 498-504, (2008).