



Universidade Federal do Rio
de Janeiro



Escola de Química

Priscila Amaral de Oliveira

Projeto de Final de Curso

Preparação e Caracterização de Compósitos de Polipropileno e Fenilfosfonato de Zircônio

Orientadores:

Maria José de Oliveira C. Guimarães, D.Sc.

Luis Cláudio Mendes, D.Sc

Fevereiro/2008

Preparação e Caracterização de Compósitos de Polipropileno e Fenilfosfonato de Zircônio

Oliveira, Priscila Amaral

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenharia Química.

Aprovado por:

Márcia Parente Mello da Costa – M. Sc
(DQI/UERJ)

Eliana M. Alhadef - D.Sc.
(EQ/ UFRJ)

Maria de Fátima V. Marques – D. Sc
(IMA/UFRJ)

Orientado por:

Maria José de Oliveira C. Guimarães, D.Sc.
(EQ-UFRJ)

Luis Cláudio Mendes, D.Sc.
(IMA/UFRJ)

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Fevereiro/2008

Oliveira, Priscila Amaral

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO E
FENILFOSFONATO DE ZIRCÔNIO / Priscila Amaral de
Oliveira – Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2008.

i, 42 p.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de
Janeiro, Escola de Química, 2008.

Orientadores: Maria José de Oliveira C. Guimarães e
Luis Cláudio Mendes.

1. Compósitos. 2. Polipropileno. 3. Fenilfosfonato de
Zircônio 4. Projeto Final (Graduação – UFRJ/EQ). 5.
Maria José de Oliveira C. Guimarães e Luis Cláudio
Mendes. I. Preparação e Caracterização de Compósitos
à base de polipropileno e fenilfosfonato de zircônio.

“... e viver quer dizer a soma dos sacrifícios, das decepções, das derrotas e, finalmente, das vitórias que, um dia, nos permitirão afinal, colher o fruto de nosso próprio esforço.”

Paulo Geyer

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos primeiramente à Deus, que me possibilitou chegar até aqui, nos fortalecendo a cada obstáculo superado e me auxiliando em mais uma conquista.

Ao Professor Luis Cláudio Mendes e à Professora Maria José, pela orientação e dedicação dada para a elaboração do presente estudo.

Aos colegas do LAPSER-IMA, pela orientação e apoio prestados durante a realização deste trabalho.

Ao pessoal técnico de apoio do Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano IMA-UFRJ pelas diversas análises realizadas para o presente trabalho.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Preparação e Caracterização de Compósitos de Polipropileno e Fenilfosfonato de Zircônio

Oliveira, Priscila Amaral

Fevereiro/2008

Orientadores: Professora Maria José de Oliveira C. Guimarães, D.Sc.

Professor Luis Cláudio Mendes, D.Sc.

Embora não haja ainda uma definição universalmente aceita, um material compósito pode ser visto como um sistema composto de dois ou mais constituintes que diferem em forma ou composição material e/ou que são essencialmente imiscíveis um no outro. Os nanocompósitos são uma nova classe de compósitos com propriedades melhoradas, quando comparados aos materiais compósitos convencionais. Isso se dá devido ao fato das cargas estarem dispersas em escala nanométrica, aumentando imensamente as interações entre as fases matricial e dispersa.

Este trabalho teve como objetivo a preparação e caracterização de um compósito de polipropileno (PP), utilizando uma carga lamelar sintética, o fenilfosfonato de zircônio. O compósito foi processado em extrusora dupla rosca, com temperatura na faixa de 180°C a 210°C, 30 rpm e tempo de residência de 1 minuto, utilizando 1% de carga. A caracterização do compósito foi feita por Análise Térmica (DSC e TGA), Espectrometria no IV, Difratometria de Raio X e Análise de Tensão-Deformação. Foi observado um aumento de cerca de 16% na temperatura inicial de degradação e um aumento de 10° C na temperatura de cristalização no resfriamento, indicando que a carga de fosfato de zircônio apresentou característica de agente nucleante. A incorporação da carga na matriz do PP provocou um aumento no módulo de Young e uma diminuição no alongamento na ruptura, tornando o material mais rígido e quebradiço. A análise de difração de raio X indicou uma possível formação de um nanocompósito exfoliado.

ÍNDICE

1. Introdução e Objetivos.....	1
2. Compósitos Poliméricos.....	3
2.1. Polipropileno.....	3
2.2. Cargas Lamelares	5
2.3. Polipropileno Nanocomósito.....	8
2.3.1. Tipos de Nanocompósitos.....	10
3. Técnicas de Caracterização.....	13
3.1. Calorimetria de Varredura Diferencial	13
3.2. Análise Termogravimétrica.....	14
3.3. Espectroscopia de Infravermelho.....	15
3.4. Análise Mecânica.....	16
3.4.1. Ensaio de Tração.....	18
3.5. Difratoograma de Raio X.....	18
4. Parte Experimental.....	19
4.1 Equipamentos e Materiais.....	19
4.2. Polipropileno.....	19
4.3. Síntese do Fenilfosfonato de Zircônio.....	20
4.4. Preparação do Masterbach.....	21
5. Resultados e Discussões.....	24
5.1. Calorimetria de Varredura Diferencial.....	24
5.2. Análise Termogravimétrica.....	26
5.3. Espectroscopia de Infravermelho.....	28
5.4. Análise Mecânica.....	31
5.4.1. Ensaio de Tração.....	31
5.5. Difratoograma de Raio X.....	32
6. Conclusões.....	34
7. Referências Bibliográficas.....	35

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Muitas das nossas tecnologias modernas exigem materiais com combinação incomuns de propriedades que não podem ser atendidas pelas ligas metálicas, cerâmicas e materiais poliméricos convencionais. As combinações e as faixas das propriedades dos materiais foram e ainda estão sendo ampliadas através do desenvolvimento de materiais compósitos. Por se tratar de material projetado, propriedades especiais são conseguidas e sua aplicação nas indústrias aeroespacial, automotiva, bioengenharia e esportiva tem sido crescente, principalmente onde são exigidos materiais com alta tecnologia.

Embora não haja ainda uma definição universalmente aceita, um material compósito pode ser visto como um sistema composto de dois ou mais macro constituintes que diferem em forma ou composição material e/ou que são essencialmente insolúveis um no outro. A princípio, qualquer combinação de dois ou mais materiais (metálicos, poliméricos ou cerâmicos) pode ser obtida, porém a forma dos constituintes mais empregados é a de fibra, partícula, lâmina, camada ou floco. A matriz constitui o corpo ou fase contínua, servindo para dar forma ao compósito; e os outros constituintes são denominados estruturais, pois determinam a estrutura interna do compósito.

Os nanocompósitos apresentam algumas vantagens exclusivas tais como, melhor rigidez, resistência mecânica e características de barreira a gases, enquanto que o nível de transparência e o alto grau de alongamento inerente ao polímero-base são mantidos.

Dentre as vantagens do uso de fosfatos de zircônio lamelares na formação de nanocompósito com potencialização das suas propriedades estão, a possibilidade do aumento da interação do polímero com os diferentes grupamentos pendentes da carga lamelar, maior razão de aspecto do fosfato de zircônio (COSTANTINO *et al.*, 1997) em relação a argila (KORNMAN X., 2002), melhora nas propriedades dielétricas do polímero e sem necessidade de

tratamento de compatibilização da carga com o polímero, como no caso da montmorilonita.

O objetivo deste trabalho foi estudar a obtenção de um material compósito constituído de Polipropileno (PP) e uma carga lamelar sintética, Fenilfosfonato de Zircônio - $\text{Zr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_2$.

A razão do uso desse polímero se deve as suas excelentes propriedades e uso abrangente. No caso da carga, é uma opção ao uso da carga lamelar, de origem natural a montmorilonita.

COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

O polipropileno é obtido através da polimerização do gás propeno, utilizando catalisadores do tipo Ziegler-Natta ou Metallocenos (Figura 2.1). Os processos de polimerização são em solução; suspensão em um solvente (slurry); massa (bulk); e a fase gasosa, sendo esta a de tecnologia mais moderna. Uma variante importante deste é utilizado no processo Spheripol - o dominante atualmente.

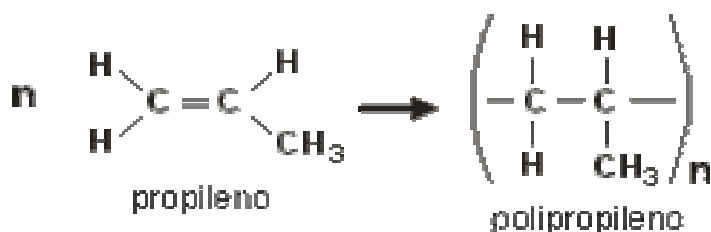


Figura 2.1- Obtenção do Polipropileno

Desde a sua introdução em 1954, o polipropileno se tornou uma das mais importantes resinas termoplásticas da atualidade, continuando ainda como a resina de maior crescimento comercial. Hoje em dia, o PP é o terceiro termoplástico mais vendido no mundo (abaixo do polietileno de baixa densidade e do PVC), com vendas físicas em torno de 17 milhões t/ano com um valor superior a R\$ 33 bilhões/ano. Por outro lado, o polipropileno hoje, se coloca ao lado do ABS, ou seja, em uma zona de transição entre os plásticos de grande consumo e os plásticos de engenharia (existem estimativas que consideram que ¼ do consumo do polipropileno são para aplicações técnicas).

O polipropileno é um termoplástico poliolefínico maleável a temperatura ambiente e significativamente resistente. A alta cristalinidade do PP, entre 60 e 70%, lhe confere elevada resistência mecânica, rigidez e dureza, que se mantém a temperaturas relativamente elevadas. A sua estrutura é semicristalina de massa molar entre 80.000 e 500.000 Da, com densidade aproximadamente de 0,90-0,91 g/cm³ (CALISTER, 1996). Este material pode

ser facilmente moldado por injeção, por extrusão, termoformagem, rotomoldagem entre outros, demonstrando que o seu processamento é extremamente simples e fácil em vários tipos de moldagem. Este fato é com certeza um dos fatores que leva este termoplástico a ser muito utilizado por indústrias de processamento (Tabela 2.1). O seu baixo custo também favorece a comercialização e produção em larga escala em comparação com outros materiais como os materiais metálicos. As suas propriedades mecânicas são inferiores em comparação com os materiais tradicionais como os metálicos, porém dependendo da sua aplicação, o uso deste material se torna mais interessante.

O polipropileno possui a sua temperatura de transição vítrea abaixo da temperatura ambiente, aproximadamente de -18°C (CALISTER, 1994), fato que faz com que este material seja flexível em temperatura ambiente. Como é flexível, o polipropileno se torna dúctil podendo assim ser utilizado também em aplicações que envolvem impacto. A sua temperatura de fusão é de aproximadamente 165°C , que é também um outro ponto positivo, podendo ser utilizado em temperatura acima da temperatura ambiente.

Mais da metade do polipropileno produzido no mundo industrializado é destinado à produção de automóveis; utensílios domésticos e carpetes. Estes mercados são muito influenciados por ciclos econômicos. Cabe lembrar que grande parte das qualidades atuais do polipropileno são oriundas das evoluções tecnológicas que este setor passou a incorporar na década de 80. Afinal, na década de 70, o polipropileno era tão somente uma “commodity”, concorrendo apenas em linhas de produtos relativamente simples e de alto consumo.

Tabela 2.1 – Aplicações do polipropileno

EMBALAGENS	TEXTIL	AUTOMOBILÍSTICO	CONSUMO DOMÉSTICO E OUTROS
S e t o r e s d e T r a n s f o r m a ç ã o			
<u>Ráfia</u> Sacaria	<u>Ráfia</u> Base p/ tapetes	<u>Ráfia</u> -	<u>Ráfia</u> Plasticultura
<u>Filmes</u> Embalagens para: -ind. alimentícia (convencional e biorientados) -confeções (convencional) -cigarros (biorientados)	<u>Filmes</u> não há	<u>Filmes</u> não há	<u>Filmes</u> não há
<u>Extrusão</u> Potes e copos p/ind. alimentícia Fitas de arquear	<u>Extrusão</u> não há	<u>Extrusão</u> Chapas termoformadas p/ consoles e painéis	<u>Extrusão</u> Monofilamentos Tubos e chapas
<u>Fibras</u> Embalagens para hortigranjeiros	<u>Fibras</u> Fibras cortadas e filamentos contínuos p/ artigos têxteis	<u>Fibras</u> Carpets e revestimento interno de laterais	<u>Fibras</u> não há
<u>Injeção</u> Potes e tampas p/ ind. alimentícia, farmacêutica e cosméticos Caixas p/ embalagens industriais	<u>Injeção</u> Carretéis e cones para embobinamento de fios Componentes p/ equipamentos	<u>Injeção</u> Componentes para interiores e exteriores Peças técnicas	<u>Injeção</u> Móveis, eletrodomésticos e utilidades domésticas Eletrô-eletrônica Seringas
<u>Sopro</u> Potes e frascos p/ ind. alimentícia e farmacêutica Frascos p/ óleo motor	<u>Sopro</u> não há	<u>Sopro</u> não há	<u>Sopro</u> Utilidades domésticas

Fonte: Polihraçil

As desvantagens do polipropileno são, basicamente, a pouca resistência ao impacto em baixas temperaturas, a faixa reduzida da temperatura de fusão e a baixa resistência à oxidação. A primeira desvantagem pode ser minimizada através da mistura com PEAD (Polietileno de Alta Densidade) ou copolímeros contendo eteno. A segunda pode ser eliminada através da adição de antioxidantes e, a terceira por novas tecnologias na modificação ou formulação do próprio polímero.

2.2. CARGAS LAMELARES

No estado sólido existem muitos compostos chamados de compostos lamelares ou bidimensionais, que se caracterizam pelo fato dos átomos que os constituem, ligados por forças de natureza covalente, estarem arranjados de modo a formar camadas ou lamelas.

Os fosfatos lamelares possuem fórmula geral $M(RPO_4)_2 \cdot nH_2O$, em que M representa um metal tetravalente, Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, Th e R é

representado por um átomo de hidrogênio (H), um grupamento hidroxila (OH) ou um radical orgânico (SIBELE *et al.*, 1999).

Dentre os fosfatos lamelares, a estrutura em α -fosfato de zircônio foi a primeira a ser elucidada por CLEARFIELD e SMITH, em 1969. De acordo com esses autores soluções contendo íons fosfatos e sais de Zr(IV) reagem formando géis amorfos em variadas composições. Quando o gel é colocado sob refluxo em ácido fosfórico obtém-se cristais com estrutura do tipo α . Esta carga possui um número maior de propriedades quando comparado com outros compostos de intercalação.

A estrutura cristalina do hidrogenofosfato de zircônio na forma α -ZrP é composta por um plano de átomos do metal ligados entre si por pontes de ânions fosfatos, formando uma cadeia inorgânica infinita, cujo conjunto de átomos define um plano, também denominado lamela. Cada átomo metálico nesta lamela está octaédricamente coordenado com seis grupos fosfato. Na estrutura formada dos quatro oxigênios de cada fosfato, três deles estão ligados a três diferentes átomos do metal. Logo, o oxigênio remanescente liga-se a um próton que se posiciona dentro do espaço lamelar, ficando então disponível para estabelecer ligações, no composto intercalado. (Figura 2.2)

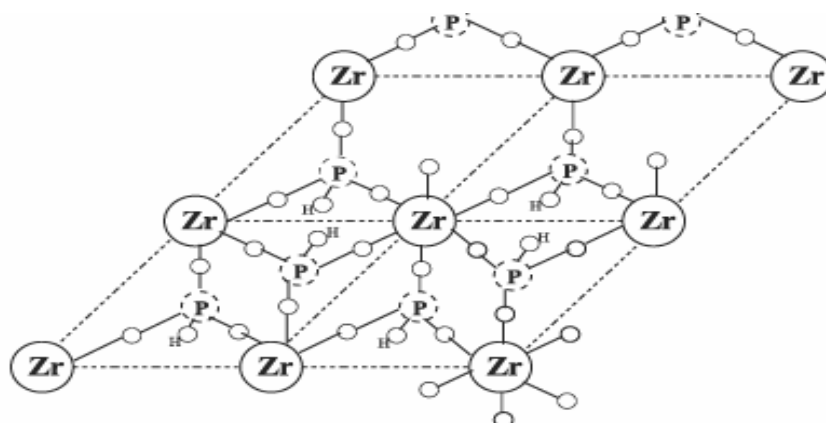


Figura 2.2-Esquema representativo da estrutura lamelar do hidrogenofosfato de zircônio cristalino.

A camada idealizada na estrutura do α -Zr(HPO₄)₂ relaciona a célula pseudohexagonal (linha tracejada) à célula monoclínica (linha sólida).

Poucos estudos foram realizados contemplando o emprego de fosfatos de zircônio para melhoria nas propriedades dos polímeros. Por exemplo, nos compósitos com 40% de ZrP disperso em resina epóxi foi observado um aumento nos valores de dureza e diminuição do *creep* e do tempo de recuperação elástica, analisados pela técnica de deformação Vickers, em relação a resina isenta de carga (LOW *et al.*, 1999). A adição de fosfatos de zircônio em materiais termoplásticos e os métodos de preparação foram requeridos na patente FR2813300 (BOUGELOT *et al.*, 2002), onde foi descrito os reforços mecânicos obtidos a partir da adição destas cargas lamelares na matriz polimérica, especificamente na poliamida. Para estudo de polímeros condutores com propriedades dielétricas, foi preparado o compósito fosfato de zircônio - polianilina pelo método de polimerização *in situ*, onde se observou aumento da constante dielétrica para o compósito em relação ao polímero base (DE *et al.*, 2005). Para o estudo de dispositivos eletroquímicos no estado sólido, foi proposto a formação do nanocompósito de fosfato de zircônio intercalado com poli(acetato de vinila), onde se verificou a condutividade protônica compatível ao observado para os eletrodos à base de óxidos (VAIVARS *et al.*, 1999).

Para efeito ilustrativo, na Figura 2.3 é mostrado a estrutura do fenilfosfato de zircônio [Zr(C₆H₅PO₃)₂], que possui espaçamento interlamelar de 14,7Å (ALBERTI *et al.*, 1978),

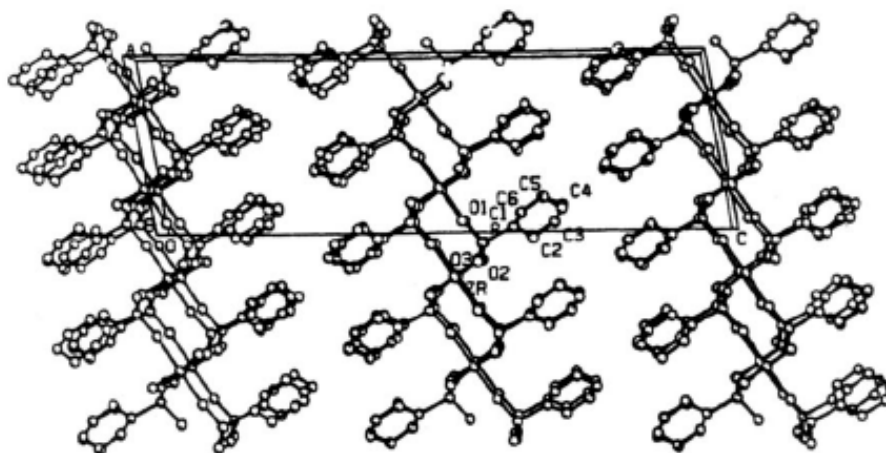


Figura 2.3- Estrutura proposta para o fenilfosfonato de zircônio (Poojary et al, 1993)

Fosfatos lamelares com maior distância interlamelar devem facilitar a penetração de compostos orgânicos volumosos em relação àqueles que possuem as lamelas mais próximas entre si. Assim, o polímero no estado fundido deve intercalar-se entre as lamelas, causando a sua completa delaminação, quando se tem maiores distâncias interlamelares da carga e quanto ao maior grau de afinidade entre os grupamentos existentes no interior das lamelas e o polímero base. As interações específicas poderão permitir melhorias nas propriedades físico-químicas do compósito formado em relação ao polímero puro.

De acordo com a revisão bibliográfica, acredita-se na possibilidade de formação de nanocompósitos de Polipropileno com fosfatos lamelares inorgânicos e híbridos para formação de materiais com propriedades melhores do que as observadas no polímero puro, principalmente em relação propriedades mecânicas, térmicas e de permeabilidade a gases.

2.3. POPILPROPILENO NANOCOMPÓSITO

Atualmente, o consumo de compósitos termoplásticos está aumentando em relação aos compósitos termofixos devido à questão ecológica. Esta tendência é devido ao desenvolvimento de polímeros de alta performance, tais

como poli(éter-éter-cetona) (PEEK), poli(sulfeto de fenileno) (PPS) ou policarbonato (PC) chamados de plásticos de engenharia, que oferecem excelentes propriedades mecânicas. Entretanto o polipropileno que foi primeiramente polimerizado em 1955 por Natta, tem sido também reconhecido como um bom material polimérico. A razão disto é a sua versatilidade de projeto a nível molecular (HAMADA et al, 2000).

Os nanocompósitos são uma nova classe de compósitos com propriedades ainda melhores, quando comparados aos materiais compósitos convencionais. Isso se dá devido ao fato de as unidades do material da carga estarem dispersas em escala nanométrica (10^{-9} m), aumentando imensamente as interações entre as fases. As cargas apresentam uma área superficial elevada, promovendo melhor dispersão na matriz polimérica e, portanto, uma melhoria das propriedades físicas do compósito, que dependem de sua homogeneidade. No caso dos plásticos, os nanocompósitos são geralmente combinações entre a matriz polimérica e um reforço mineral sólido.

Os investimentos em nanotecnologia têm sido crescentes e atingiram, mundialmente, um valor de 6 bilhões de dólares. Estima-se que, de 2010 a 2015, o mercado mundial para materiais, produtos e processos industriais baseados em nanotecnologia será de 1 trilhão de dólares. Os Estados Unidos e o Japão são os países que apresentam os maiores investimentos neste setor. No Brasil, os investimentos em nanotecnologia, tanto da parte do governo quanto das empresas, ainda são muito baixos quando comparado aos dos países desenvolvidos. Os progressos neste ramo se concentram nos seguintes setores: eletrônica, ótica, comunicações, materiais, transportes aéreo e naval, biotecnologia, engenharia de produção, agronegócios e etc.(Suzano Petroquímica)

Em relação ao pateteamento, os. EUA tem depositadas 376 patentes no que diz respeito a nanocompósitos, a Europa 127 patentes e o Brasil apenas 17, onde se destaca a BRASKEM que desenvolveu o processo de produção de um polipropileno mais rígido, resistente e brilhante, aditivado com

nanocompósitos. Esta patente foi depositada no fim de novembro de 2005 sendo a 130ª da companhia. Dentre os materiais lamelares mais pesquisados na preparação de nanocompósitos destaca-se a argila do tipo montmorilonita. As principais razões que levaram à popularização de seu emprego em nanocompósitos foram a origem natural, a elevada relação de aspecto e boa capacidade de delaminação. A montmorilonita é originada da erosão de cinza vulcânica, é composta essencialmente de silicato de alumínio e magnésio contendo camadas de espessura da ordem de 1nm.

2.3.1. TIPOS DE NANOCOMPÓSITOS

Três tipos de compósitos podem ser obtidos nas misturas de polímeros e cargas lamelares. A morfologia é dependente da natureza da carga e do polímero, da presença de agente compatibilizante e do método de preparação.(KORNMAN X., 2002).

A Figura 2.4 mostra esquematicamente os três tipos de morfologias observadas. A morfologia é considerada como a de um microcompósito quando não há inserção do polímero na região interlamelar (Figura 2.4a). As propriedades do microcompósito são semelhantes às de um compósito convencional. Quando o polímero consegue ocupar a região interlamelar, são observadas duas outras morfologias. Se as cadeias poliméricas se intercalam entre as lamelas da carga aumentando a separação basal das mesmas, sem destruir o empilhamento natural das lamelas resulta em um material denominado nanocompósito intercalado (Figura 2.4b). Neste caso é obtida uma estrutura multicamada com elevado grau de ordenação e as camadas alternadas de polímero e lamelas possuem uma distância repetitiva.

O terceiro tipo de morfologia gera um material denominado de nanocompósito exfoliado (Figura 2.4c). Esta morfologia possui como característica uma completa desordem estrutural das lamelas. Quando a quantidade de cadeias poliméricas intercalando nas galerias é suficiente para aumentar a distância interplanar a um ponto em que o efeito das forças atrativas entre as lamelas é anulado, as distâncias interlamelas se tornam tão

grandes que cada lamela se comporta como uma partícula independente. O grau de delaminação e/ou exfoliação da carga pela inserção do polímero na região interlamelar pode ser visualizada pela análise de microscopia de transmissão eletrônica (TEM).

Grande parte das cargas utilizadas são polares, não sendo compatível com a maioria dos polímeros que são apolares ou de média polaridade (GARCIA E.E.C., 2003). Em geral, sem um pré-tratamento na carga lamelar, o polímero não consegue penetrar entre as lâminas. Normalmente, o pré-tratamento da carga lamelar ocorre pelo processo de intercalação de moléculas hospedeiras na região interlamelar da carga, acarretando no afastamento das lâminas e compatibilização da carga com o polímero. O pré-tratamento ocorre por processo não-específico, como reações de oxi-redução, troca iônica, e de ácido-base (MALLOUK e GAVIN, 1998).

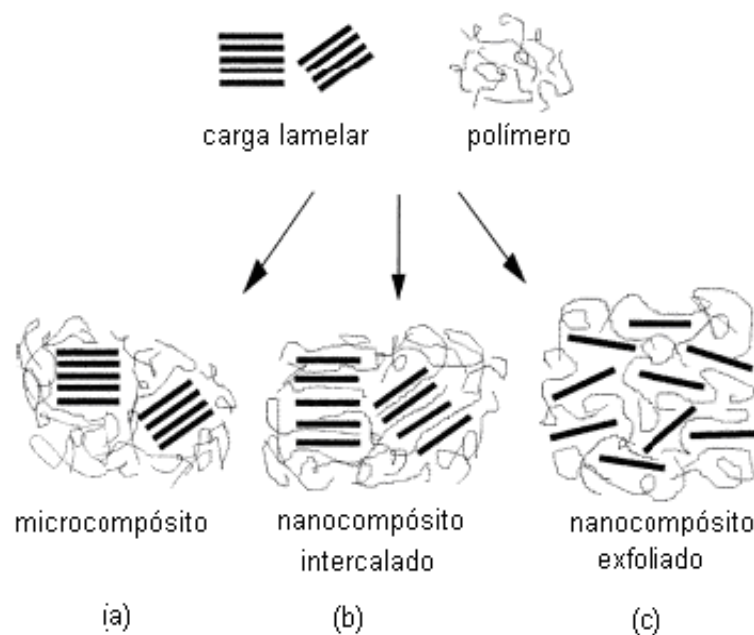


Figura 2.4 - Representação esquemática da morfologia nas misturas polímero/ carga lamelar (KORNMANN X., 2002)]

Basicamente, três métodos de preparo de nanocompósitos são descritos na literatura: polimerização *in situ*, no estado fundido e em solução (KORNMANN X., 2002). O método de polimerização *in-situ* foi a primeira

técnica a ser empregada na formação do nanocompósito. A carga lamelar é imersa no monômero, ocorrendo o seu inchamento. Em seguida, após a adição do catalisador, a polimerização é iniciada e as cadeias poliméricas crescem nas regiões interlamelares. Em outro método, intercalação no estado fundido, as partículas lamelares são misturadas ao polímero no estado fundido durante o processo de extrusão dos materiais. No terceiro método, intercalação em solução, a carga lamelar e o polímero são previamente solubilizados, separadamente, em um mesmo solvente e após serem misturados passam por um processo de secagem para a evaporação do solvente.

A Figura 2.5 mostra o comportamento das partículas quando o polímero é inserido na região interlamelar. Pelo método de polimerização *in situ*, espera-se uma estrutura como mostrada na Figura 2.5a, enquanto os métodos de intercalação no estado fundido e em solução são representados pela Figura 2.5b.

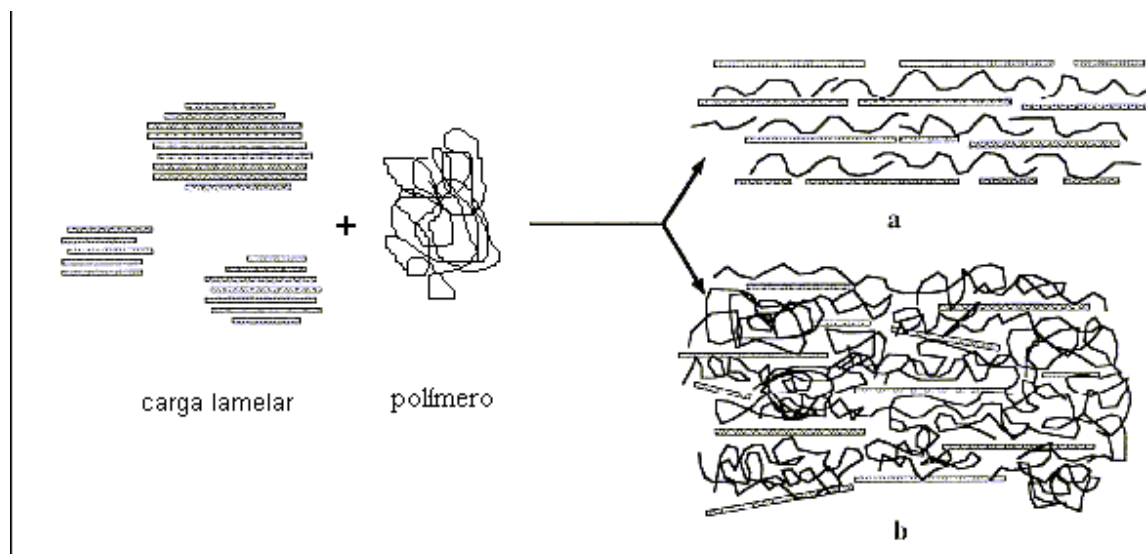


Figura 2.5 - Representação esquemática da morfologia de nanocompósitos (a) obtidos pelo método de polimerização *in situ*, (b) obtidos pelo método de intercalação em solução e método de intercalação no estado fundido (GIANNELIS E., 1995).

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.1 CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma técnica usada para caracterizar eventos físicos e químicos através das mudanças na entalpia ou calor específico da amostra (COLEMAN e CRAIG, 1996). A análise por calorimetria diferencial de varredura consiste em se colocar uma amostra e uma referência simetricamente num forno. O fluxo de calor corresponde à potência transmitida e é medido em watts (W) ou miliwatts (mW). Se o fluxo de calor ou energia estiver integrado com relação ao tempo, então uma quantidade de energia será obtida e será expressa em mWs = mJ. Se a amostra absorver energia, então a mudança da entalpia será chamada de endotérmica. Se a amostra liberar energia, então a mudança da entalpia será chamada de exotérmica. (Figura 3.1)

As medições de DSC fornecem informações sobre os efeitos térmicos que são caracterizados por uma mudança na entalpia e pela faixa de temperatura, como o comportamento de fusão, cristalização, transições sólido-sólido e reações químicas. Uma vez que a capacidade calorífica também é medida, uma alteração dessa capacidade, semelhante ao que ocorre na transição vítrea, também pode ser determinada.

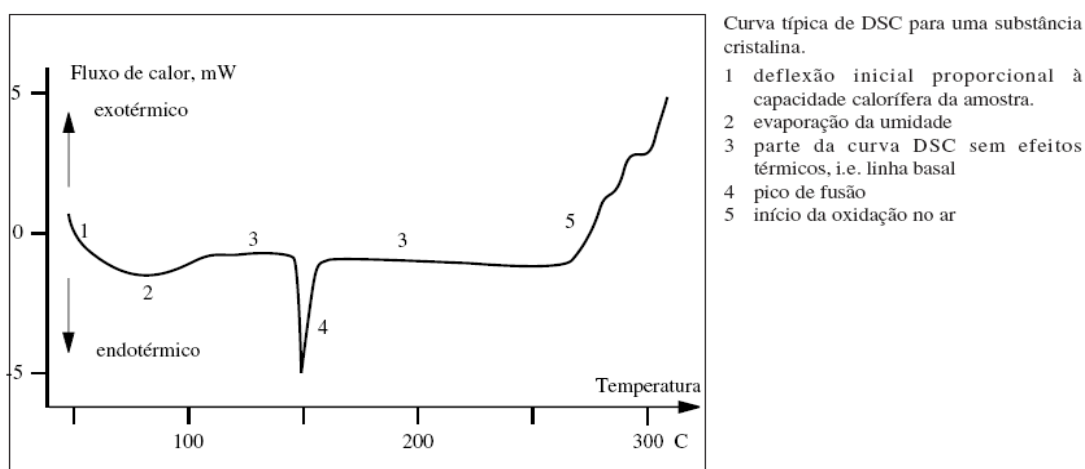


Figura 3.1 - Curva típica de DSC para uma substância cristalina.

3.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica é definida como um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura, processo dinâmico, ou em função do tempo, a uma temperatura constante, sendo neste caso um processo isotérmico. Nesta técnica, pode-se aquecer a amostra na qual a taxa de aquecimento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) é mantida constante ao longo do ensaio.

O registro da análise é um gráfico bidimensional onde a abscissa representa a temperatura ou o tempo, enquanto a ordenada indica o percentual em massa, perdido ou ganho. (Figura 3.2) Ao sofrer degradação, o material perde massa sob a forma de produtos voláteis, e o sensor registra a perda. Na curva de degradação são identificadas as temperaturas de início e término de degradação representadas como T_i e T_f , respectivamente. A T_i indica a menor temperatura onde é detectado o início da variação de massa, enquanto a T_f é a menor temperatura na qual o processo de variação de massa é concluído, considerando uma determinada condição experimental. Instrumentos equipados com sistemas de aquisição de dados permitem acompanhar as alterações na amostra durante a análise. Na atualidade, os instrumentos permitem determinar a derivada da curva, sendo possível avaliar a velocidade de variação de massa em função da temperatura e do tempo, dm/dT e dm/dt , respectivamente. Este recurso é denominado termogravimetria derivativa (DTG). A curva de DTG é importante quando o registro de TGA apresenta sobreposições decorrentes do processo de degradação da amostra ou de condições experimentais (LUCAS et. al, 2001).

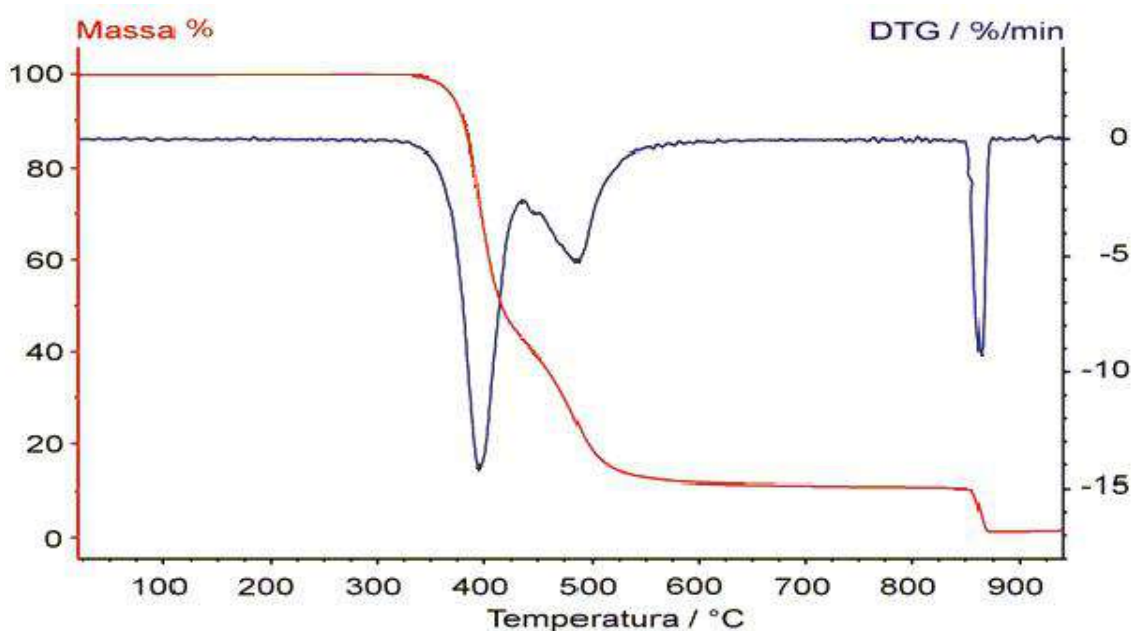


Figura 3.2 - Curva termogravimétrica representativa de um polímero: (—) registro da decomposição térmica (TG); (—) registro da derivada da curva de decomposição térmica (DTG).

3.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (IR)

A radiação infravermelha corresponde a região do espectro eletromagnético situada na faixa do visível e das microondas. Embora o espectro no infravermelho seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independentemente da estrutura da molécula. A presença de bandas características de grupamentos químicos permite obter informações sobre a estrutura dos compostos químicos.

A radiação infravermelha quando absorvida por uma molécula orgânica pode converter-se em energia de rotação ou de vibração molecular, dependendo da frequência. Cada mudança de energia vibracional corresponde a uma série de mudanças de energia rotacional.

A frequência ($1/\lambda$) ou comprimento de onda (cm^{-1}) de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de forças das ligações químicas e da geometria dos átomos.

Existem dois tipos de vibrações moleculares: as deformações axiais e angulares. A vibração de deformação é um movimento dos átomos ao longo do eixo da ligação química de tal forma que a distância interatômica aumenta ou diminui alternadamente. A vibração de deformação angular está relacionada a variação de ângulo de ligação. Somente as vibrações que resultam em alteração rítmica do momento dipolar da molécula são observadas no infravermelho e são denominadas de bandas de absorção. A intensidade da banda pode ser expressa como transmitância (T) ou absorbância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante incidente. As frequências onde ocorrem as principais deformações, bem como as atribuições dos grupamentos químicos presentes nas moléculas orgânicas encontram-se tabeladas na literatura. (CANEVAROLO, 2004).

3.4.ANÁLISE MECÂNICA

3.4.1. ENSAIO DE TRAÇÃO

Em um ensaio de tração, um corpo de prova é submetido a um esforço que tende a alongá-lo ou esticá-lo até à ruptura. Geralmente, o ensaio é realizado num corpo de prova de formas e dimensões padronizadas, em geral definidas por normas, para que os resultados obtidos possam ser comparados ou, se necessário, reproduzidos. Este corpo de prova é fixado numa máquina de ensaios que aplica esforços crescentes na sua direção axial, sendo medidas as deformações correspondentes. Os esforços ou cargas são medidas na própria máquina, e, normalmente, o ensaio ocorre até a ruptura do material.

Em um ensaio de tração, obtém-se o gráfico tensão-deformação, no qual é possível analisar o comportamento do material ao longo do ensaio.

A Figura 3.3 mostra um arranjo básico e apenas ilustrativo, sem escalas.

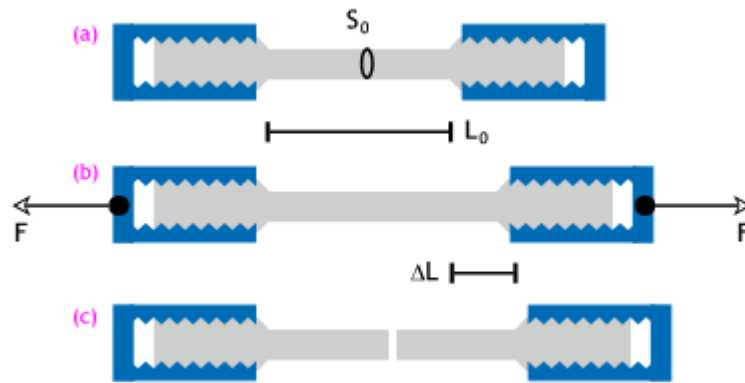


Figura 3.3 – Arranjo básico para o ensaio de tração

Na condição inicial, a parte central tem um comprimento L_0 e área transversal S_0 . O equipamento de ensaio aplica gradativamente a partir do zero uma força de tração no corpo de prova. Assim, de forma genérica, podemos dizer que, a cada valor de força aplicada F , corresponde uma deformação ΔL do corpo. Continuando o aumento da força F , chegamos, como em (c) da figura, a ponto de ruptura do material, finalizando o ensaio.

A figura 3.4 apresenta uma curva típica de ensaio de tensão-deformação.

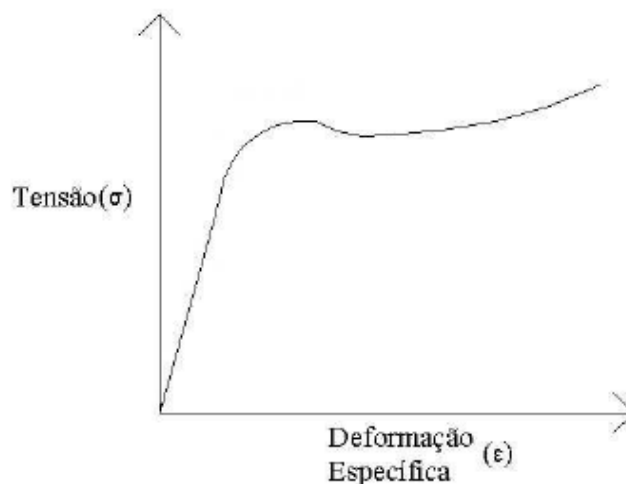


Figura 3.4 – Diagrama tensão-deformação

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos dependem de três fatores: a cristalinidade da matriz polimérica, o tipo de carga e o grau de

dispersão da carga na matriz. A superior propriedade mecânica dos nanocompósitos pode resultar da forte interação entre as moléculas do polímero e da carga lamelar (USUKI *et al.*, 1995). E ainda há o aparecimento de uma região de forte constrictão ao redor do material lamelar devido a natureza rígida da carga (CHANG *et al.*, 2004; KOJIMA *et al.*, 1993).

3.5 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

Uma das técnicas de avaliar a formação de um nanocompósito é difratometria de raios-X. O deslocamento ou a ausência do pico de difração do plano 002 do cristal, valores mais baixos de 2Θ no difratograma, indica a formação de nanocompósitos intercalados ou esfoliados, respectivamente. A intensidade do pico diz respeito a quantidade de cristais com a mesma estrutura.

CAPÍTULO 4

PARTE EXPERIMENTAL

4.1. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1.1 Equipamentos e Materiais

Os seguintes equipamentos abaixo foram utilizados neste projeto, estão todos localizados no IMA/UFRJ.

- Extrusora Haake RC90, dupla rosca modelo TW100; com diâmetro 20 cm e comprimento 200 cm (L/D=10)
- Espectrofotômetro FTIR-1720-X, Perkin Elmer
- Balança de termogravimetria Perkin Elmer TGA 7
- Difratorômetro Shimadzu XRD 6000
- Calorímetro Perkin Elmer, modelo DSC 7
- Prensa Carver
- Equipamento DETA, T.A. Instruments
- Equipamento de tração Instron, modelo 4204;

4.2 POLIPROPILENO

Foram utilizados dois tipos de polipropilenos para a síntese do compósito (Tabela 4.1):

Tabela 4.1 – Propriedades dos polipropilenos

Propriedades	Polibrasil (SMR 6170)	Ipiranga (CD 0810)
Densidade (g/cm ³)	0,91	-
Ponto de fusão (°C)	160 - 165	160 - 165
Cor	branco	branco
Temperatura de decomposição (° C)	-	> 300
Observações	-	PP copolimerizado com eteno (teor <1%)

4.3 SÍNTESE DO FENILFOSFONATO DE ZIRCÔNIO

Os reagentes utilizados na preparação dos compostos lamelares à base de zircônio foram:

- Ácido fosfórico (H_3PO_4) 85% P.A., fornecido pela Synth Ltda;
- Oxicloreto de zircônio hidratado ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) P.A., fornecido pela Vetec Química Fina Ltda;
- Butilamina ($\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$) 99%, fornecido pela Merck .Schuchardt S.A.;
- Ácido fenilfosfônico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3\text{H}_2$) 98% fornecido pela Fluka Chemika S.A.;
- Ácido nítrico (HNO_3) 65%, fornecido pela Merck S.A.

A síntese do fenilfosfonato de zircônio (ZrPP) foi realizada seguindo o método de precipitação direta (MEDEIROS M.E., 1991). Em balão volumétrico de 500mL foram adicionados 40g do ácido fenilfosfônico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3\text{H}_2$) e vertido em 250 mL solução aquosa 3M de ácido nítrico (HNO_3). Após solubilização, foram adicionados 40g do $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, na razão molar de $\text{Zr/P} = 2,94$. A mistura foi mantida sob refluxo a 130°C durante 24 horas. O material foi centrifugado e redispersado sucessivas vezes em água deionizada, até pH 5,0 e teste de cloreto negativo. Após a etapa de lavagem, o material sob a forma de cristais foi seco à temperatura de 50°C até peso constante.

4.4 PREPARAÇÃO DO MASTERBATCH

Inicialmente, foi preparado um concentrado em 5% de carga de fenilfosfonato de zircônio em polipropileno.

O polipropileno (PP) utilizado para a preparação do máster, foi fornecido pela Polibrasil. Já o polímero utilizado para o preparo do material com 1% de carga, foi o fornecido pela Ipiranga com especificações dadas acima (Tabela 4.1).

Inicialmente foram preparadas misturas em extrusora dupla-rosca contra-rotatória, com velocidade de 30 rpm, com temperatura de 200°C, tempo de residência de 5 minutos e concentrações de 5% (p/p) de carga.

O material foi então picotado em tamanho próximo ao granulado de PP original, formando-se um concentrado (*masterbatch*). O concentrado foi analisado quanto ao teor de carga pela análise de cinzas e novas composições foram extrusadas, misturando-se grânulos de PP virgem com o concentrado, de forma a obter-se concentração 1% (p/p) de material lamelar. O mesmo perfil de temperatura empregado na preparação do concentrado foi utilizado com 60 rpm de rotação. A composição foi novamente processada em extrusora dupla rosca, com perfil de temperatura de 180, 190, 200 e 210°C em 1 minuto. O compósito oriundo da segunda extrusão foi picotado e guardado para a preparação de corpos de prova e ensaios de caracterização.

Estes compostos utilizados e obtidos foram identificados como:

- PPpuro, para Polipropileno utilizado no concentrado;
- Máster, para o concentrado de 5%;
- PPIpiranga, para o polipropileno utilizado para a preparação do compósito;
- PP+carga, para o compósito com 1% de carga.

Os compósitos foram caracterizados quanto as propriedades térmicas (DSC e TGA), mecânicas e raio-x em equipamentos e condições a seguir:

- Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC):

A análise de calorimetria de varredura diferencial foi feita em equipamento Perkin Elmer modelo DSC7 nas seguintes condições:

- 1º aquecimento: 40°C a 200°C em 10°C/min (deixar 1 minuto a 200°C);
- resfriamento rápido de 200 a 40°C (deixar 7 minutos a 40°C);
- 2º aquecimento: 40°C a 200°C a 10°C/min
- resfriamento de 200 a 40°C em 10°C/min.

- Análise Termogravimétrica (TGA):

A análise termogravimétrica das amostras foi conduzida em equipamento TGA Q500 (TA instruments Série Q modelo Q500), com varredura de temperatura de 30-700°C, a 10°C/min, sob atmosfera de nitrogênio.

- Espectroscopia do infravermelho (IR):

A análise de espectroscopia no infravermelho foi conduzida num espectrofotômetro Perkin Elmer modelo 1720 X. O espectro foi obtido considerando 40 varreduras e resolução de 2 cm⁻¹.

- Análise Mecânica – Ensaio de tração

As propriedades mecânicas obtidas a partir de curvas de tensão-deformação foram avaliadas segundo a norma ASTM 365 em equipamento Instron, modelo 4835, usando a velocidade de 10 mm/min.

- Difratometria de raio x (FRX)

As amostras na forma de pó, foram submetidas a análises de difratometria de raios-X a altos ângulos (DRX). Os difratogramas foram obtidos utilizando-se a radiação CuK α ($\lambda=1,5418$ Å), filtro de Ni, com tensão de 40kV e corrente de 30mA.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL (DSC)

A influência da concentração e do tipo de carga no polímero foi avaliada considerando as variações nas transições térmicas e grau de cristalinidade. Foram avaliadas a temperatura de fusão (T_m) e a temperatura de cristalização no resfriamento (T_{cc}). O grau de cristalinidade (X_c) foi calculado como a razão entre a entalpia de fusão da amostra (ΔH) e a entalpia de fusão do PP 100% cristalino ($\Delta H_0=165\text{J/g}$) (STARKWEATHER *et al.*, 1983). Os valores de (ΔH) foram determinados a partir da área dos picos de fusão no aquecimento e normalizados, considerando 100% PP nas amostras.

Na análise de calorimetria de varredura diferencial (DSC) (Figuras 5.1, 5.2 e Tabela 5.1) não foi observada variação significativa da temperatura de fusão cristalina (T_m). A temperatura de cristalização no resfriamento (T_{cc}) foi bastante afetada pela presença da carga. Houve um aumento de cerca de 11° C em relação ao PP puro. Isto indica um efeito nucleação da carga.

Quanto ao grau de cristalinidade (X_c), foi pouco afetado pela presença da carga. O resultado foi inesperado em virtude do efeito nucleante que a carga exerceu sobre o PP.

Tabela 5.1 – Parâmetros Calorimétricos das amostras

AMOSTRA	1° Aquecimento T_m (°C)	2° Aquecimento T_m (°C)	2° Resfriamento T_{cc} (°C)	X_c^* (%)
PPIpiranga	168	167	108	37
PP+ 1% de carga de $Zr(C_6H_5PO_3)_2$	170	166	119	39

*dados referentes ao segundo aquecimento

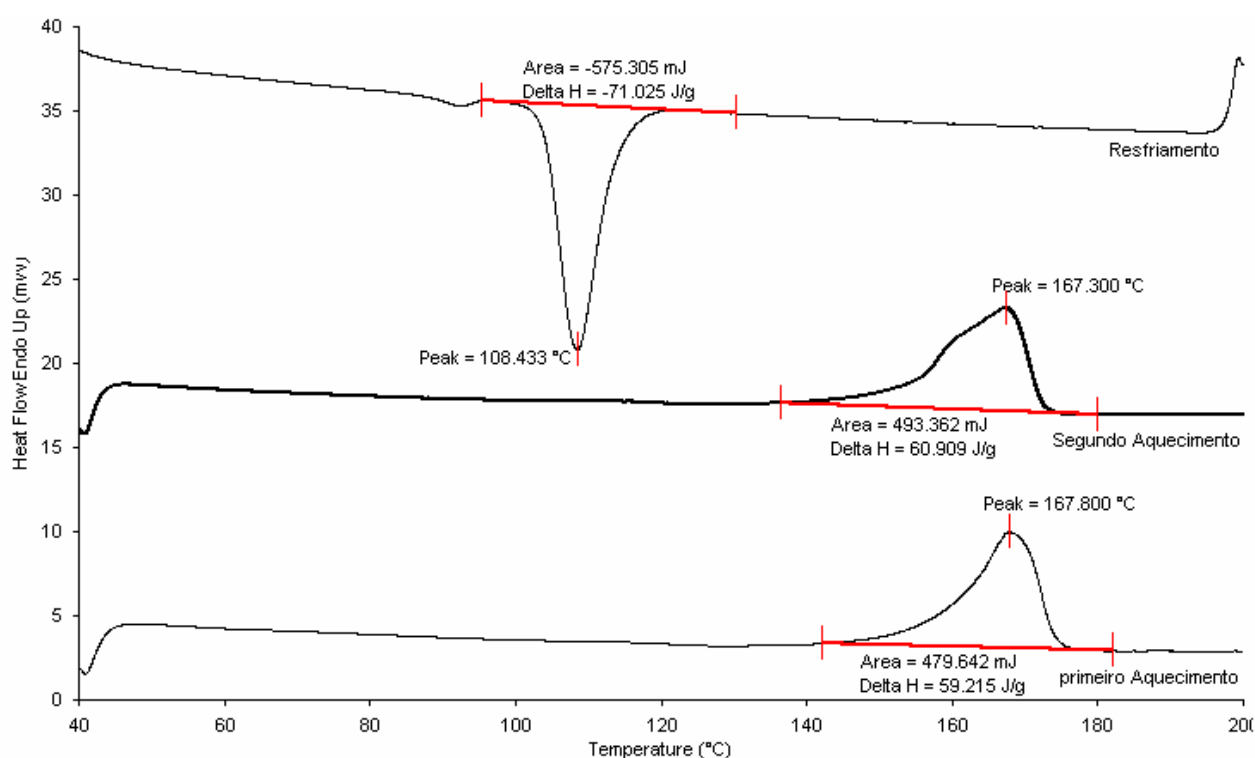


Figura .5.1 – Curva calorimétrica do PP puro

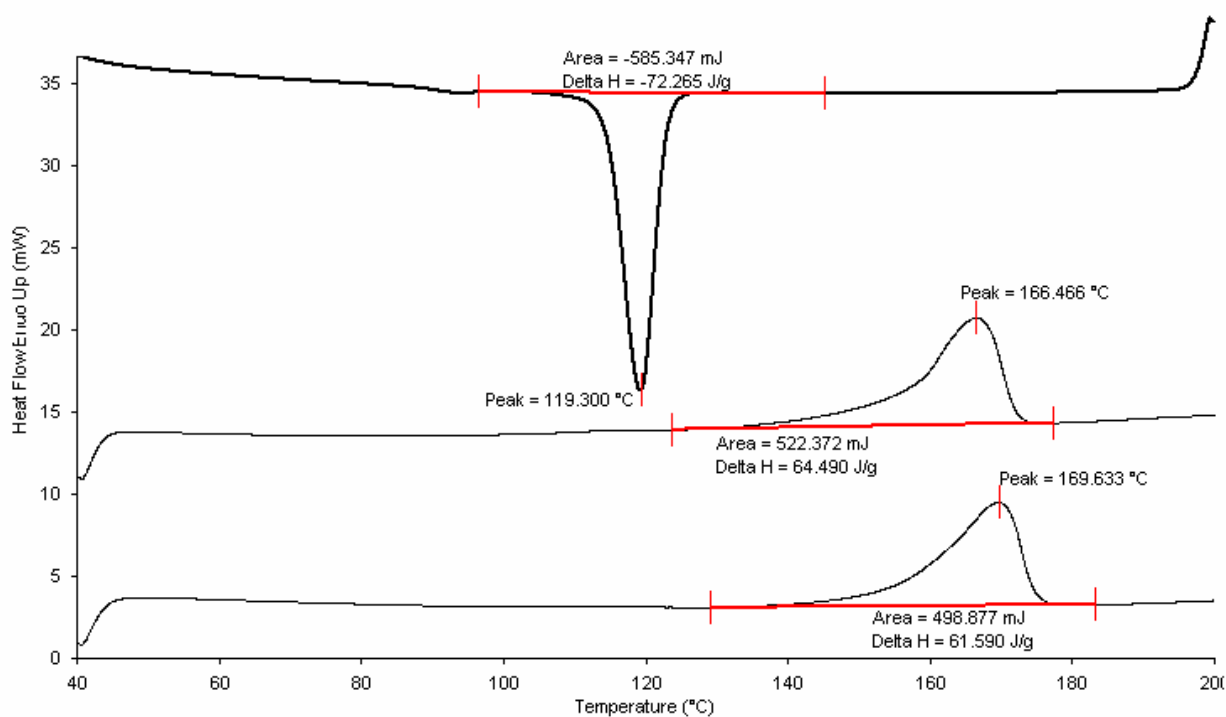


Figura 5.2 – Curva calorimétrica do PP+ 1% de carga

5.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A estabilidade térmica dos compostos foi avaliada através da técnica de análise termogravimétrica (TGA). A termogravimetria (TG) mede a variação na massa enquanto a amostra é aquecida à uma velocidade de aquecimento constante e dentro de uma faixa de temperatura programada, em atmosfera adequada. As curvas termogravimétricas juntamente com a derivada das curvas termogravimétricas (DTG) foram obtidas partindo da temperatura ambiente até alcançar a temperatura de 700,0 °C, a uma razão de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera inerte de N₂.

A análise termogravimétrica (Figuras 5.3, 5.4 e Tabela 5.2), mostrou que a presença da carga na matriz do PP, aumenta consideravelmente a resistência térmica do compósito. Observou-se um aumento de cerca de 16% na temperatura inicial de degradação. Tanto a temperatura de máximo de degradação (T_{max}) quanto a temperatura final de degradação (T_f) foram também deslocados para temperaturas superiores. Foi observado também a presença de um resíduo incombustível de cerca de 1% referente à quantidade de material inorgânico.

Tabela 5.2 – Parâmetros termogravimétricos das amostras

AMOSTRA	Temperatura inicial de degradação (T _c) (°C)	Temperatura final de degradação (T _f) (°C)	Temperatura máxima degradação (T _{max}) (°C)	Resíduo (%)
PP Ipiranga	391	460	439	-
PP+ 1% de carga de Zr(C ₆ H ₅ PO ₃) ₂	455	490	476	0.94

Sample: PP produto
Size: 10.4010 mg
Method: Ramp
Comment: Priscila Amaral - Luis Cláudio

TGA

File: C:\TA\Data\TGA\TGA-Março 2007\An.317
Operator: L.Lopes
Run Date: 14-May-2007 18:40
Instrument: TGA Q500 V6.7 Build 203

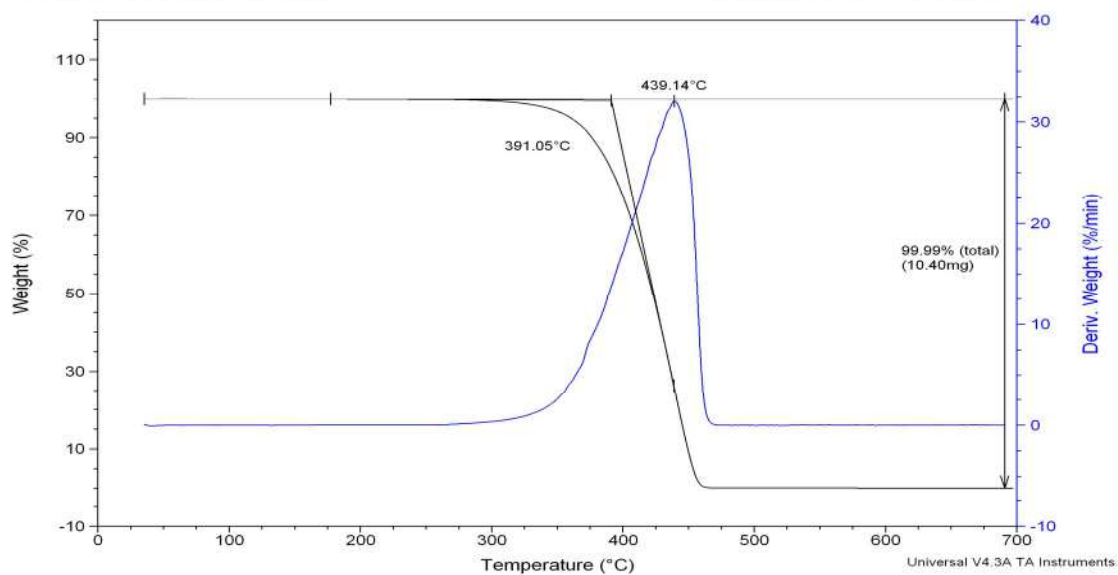


Figura 5.3 – Curva termogravimétrica do PP puro

Sample: Produto
Size: 6.0750 mg
Method: Ramp
Comment: Priscila - Luis Claudio

TGA

File: C:\TA\Data\TGA\TGA-Março 2007\An.318
Operator: L.Lopes
Run Date: 15-May-2007 09:10
Instrument: TGA Q500 V6.7 Build 203

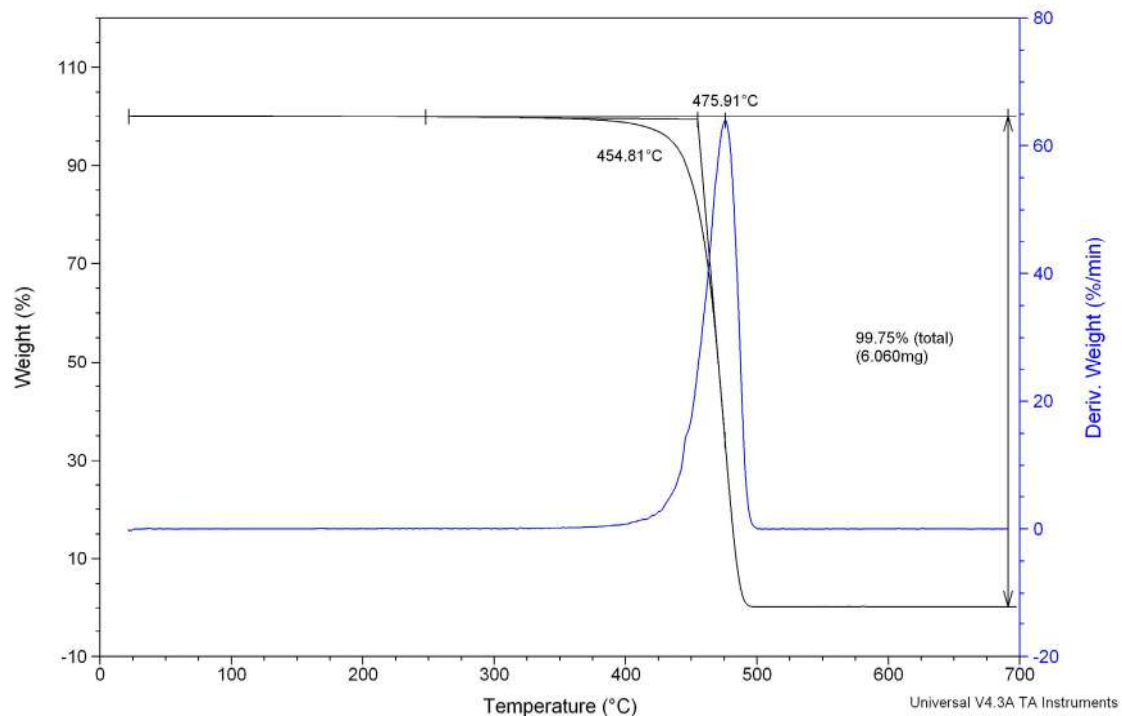


Figura 5.4 – Curva termogravimétrica do PP + 1% de carga

5.3. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (IR)

Na Figura 5.5 e na Tabela 5.3 são mostrados, respectivamente, o espectro e as principais absorções do cristal de ZrPP.

Tabela 5.3: Principais bandas do espectro de IV do ZrPP

Número das bandas	Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição tentativa
1	3433	ν O-H (H ₂ O)
2	3057	ν C-H (anel)
3	1597	ν C-C (anel)
4	1487	
5	1439	
6	1158	ν P-O (PO ₃) e ν P-C (anel)
7	1046	
8	749	δ C-H (anel) fora do plano
9	728	
10	693	
11	584	δ P-O (PO ₃) δ C-C (anel)
12	560	
13	456	
14	409	

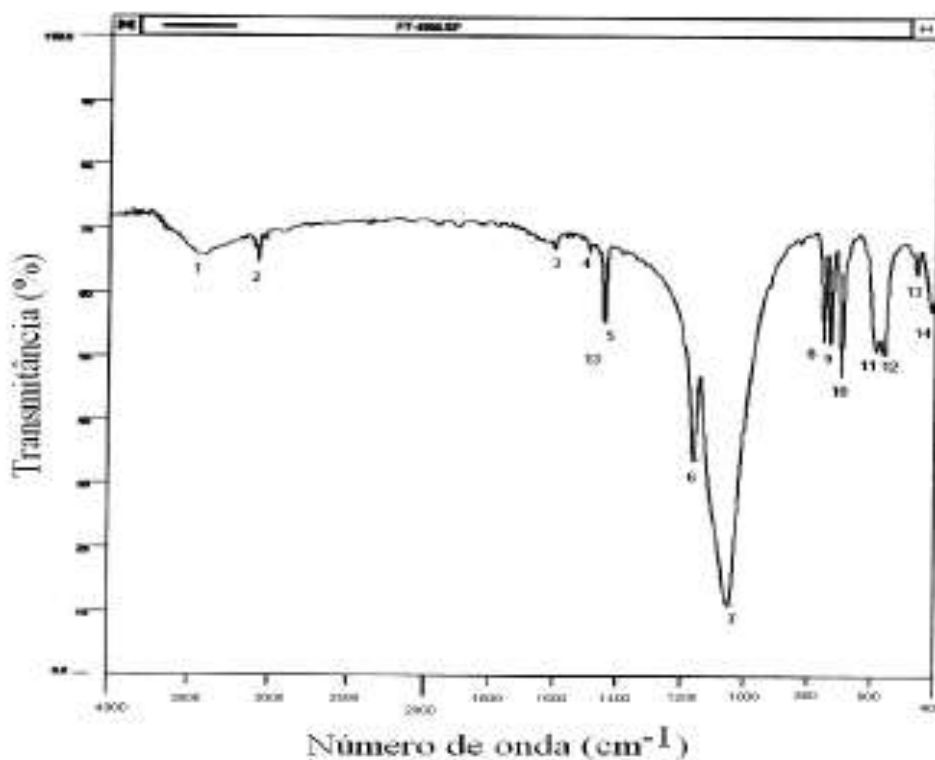


Figura 5.5 – Espectro no infravermelho do fenilfosfonato de zircônio

Na Figura 5.6 são mostrados os espectros comparativos do compósito, da carga e do PP puro.

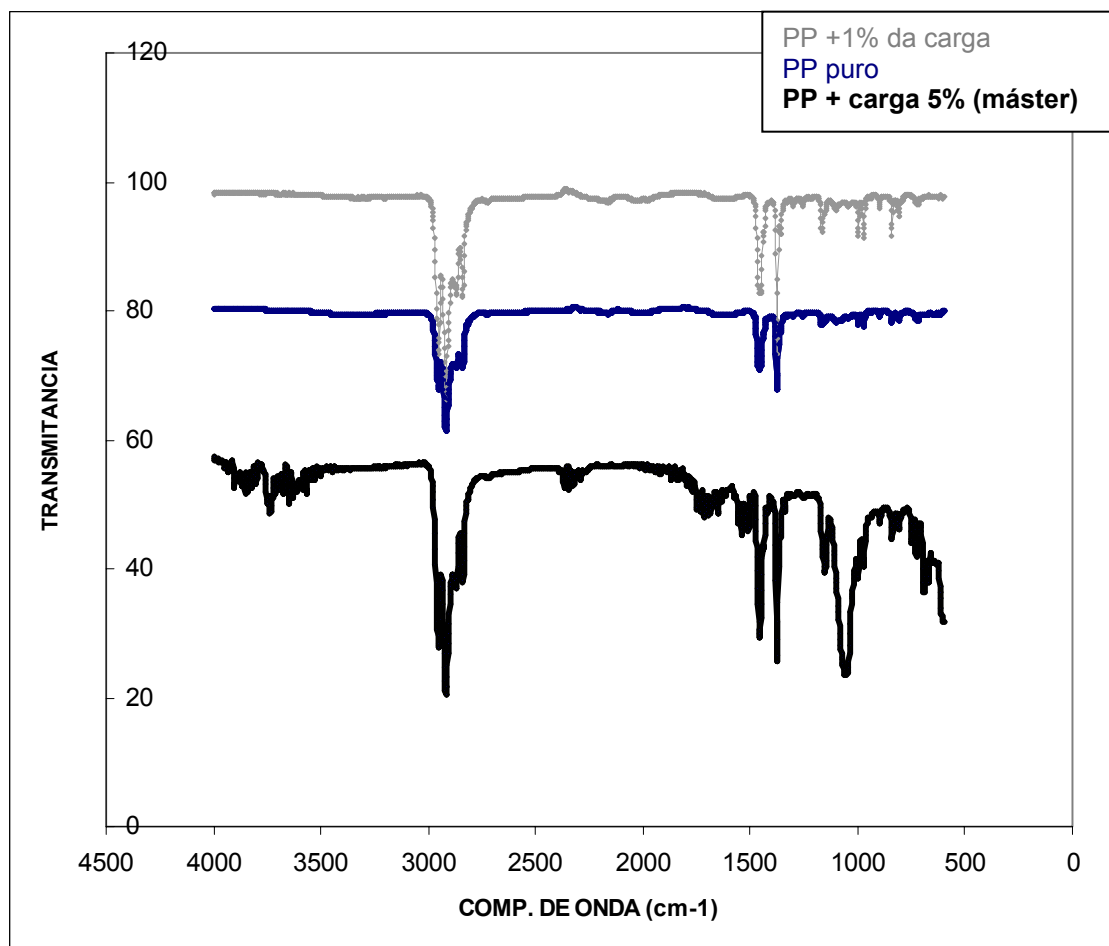


Figura 5.4 – Espectros de IV Comparativos.

Analisando os espectros por partes, observa-se algumas bandas características do ZrPP incorporadas ao polipropileno (Figuras 5.6 e 5.7).

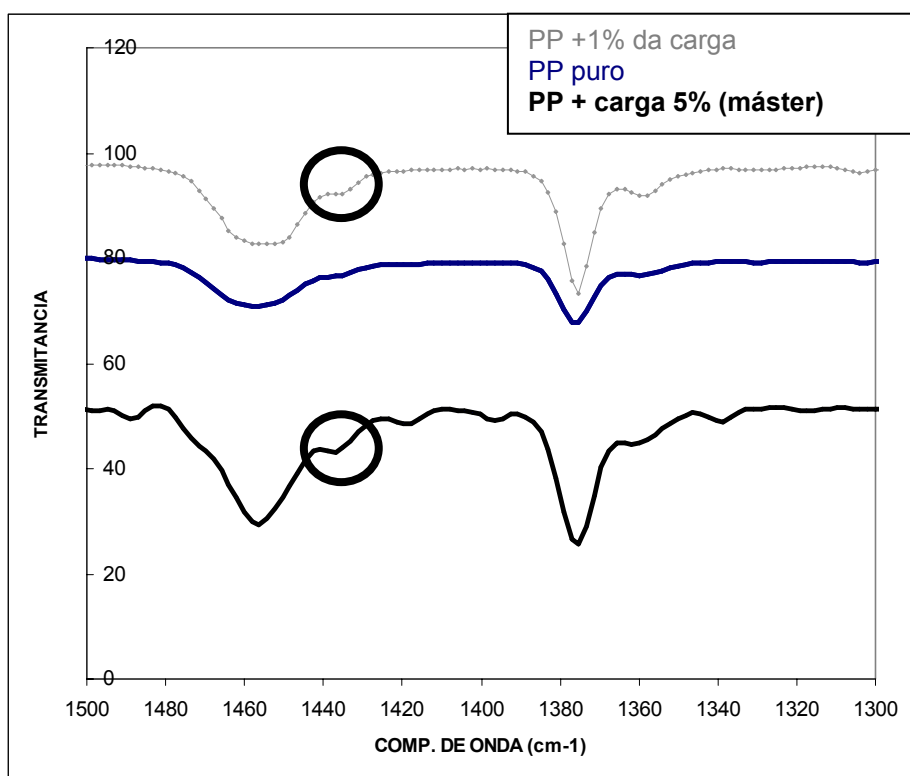


Figura 5.6 – Comparativo de bandas de IV comuns na carga e nos compósitos

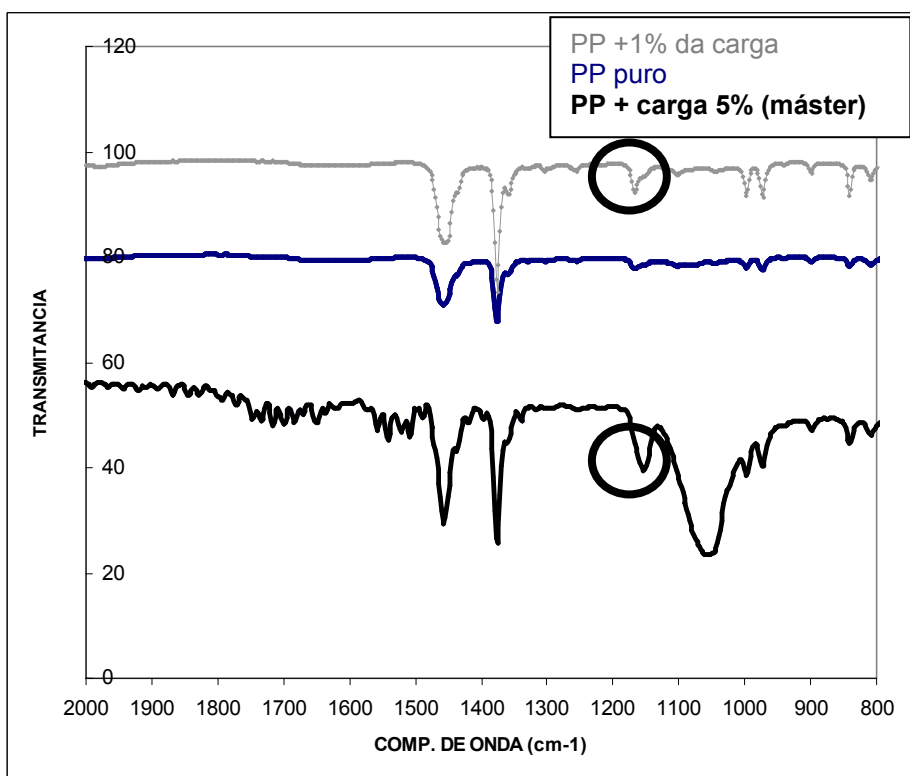


Figura 5.7 – Comparativo de bandas de IV comuns na carga e nos compósitos

As bandas assinaladas referentes ao comprimento de onda de 1439cm^{-1} e 1158 cm^{-1} são atribuídas respectivamente ao anel aromático e as ligações P-O e P-C presentes no fenilfosfonato de zircônio utilizado como carga.

5.4.ANÁLISE MECÂNICA

5.4.1. ENSAIO DE TRAÇÃO

Os resultados do ensaio de tração do PP e do compósito são apresentados na Tabela 5.4. De acordo com os valores das médias dos 10 corpos de provas testados, foi escolhida para cada amostra uma curva representativa de tensão *versus* deformação (Figura 5.8). Em geral, as curvas mecânicas dos materiais apresentam o perfil de curva de tensão-deformação de um polímero dúctil, onde se observa a região de escoamento elástico, de estricção, de estiramento a frio e finalmente a região de ruptura. Antes da ruptura ocorre a formação de fibras.

A curva mecânica de tração do PP puro (Figura 5.8) apresentou a região elástica, a região do escoamento plástico, algum estiramento a frio, e a região de ruptura. O comportamento é representativo de um polímero semicristalino. Os parâmetros mecânicos relacionados na Tabela 7 encontram-se de acordo com a literatura. (MANO, 1991.)

As curvas de tração-deformação do compósito e do PP puro (Figura 5.8), apresentaram comportamento distintos. A incorporação da carga na matriz o PP originou um material mais duro e quebradiço, o que pode ser observado pelo ligeiro aumento do módulo de elasticidade do material. Os outros parâmetros estão na mesma ordem de grandeza daqueles observados para o PP puro, exceto o alongamento na ruptura que apresentou queda de 85%, provavelmente em função da presença da carga inorgânica.

Tabela 5.4 – Propriedades Mecânicas das Amostras

AMOSTRA	Alongamento na ruptura (%)	Tensão na ruptura (MPa)	Módulo (MPa)	Alongamento no ponto de escoamento	Tensão no ponto de escoamento (MPa)
PP Ipiranga	71±24	16.5±0.4	847±44	6.8±1.8	16.5±0.5
PP+ 1% de carga de $Zr(C_6H_5PO_3)_2$	11±6	16.1±0.6	938±65	6.3±1.4	16.8±.5

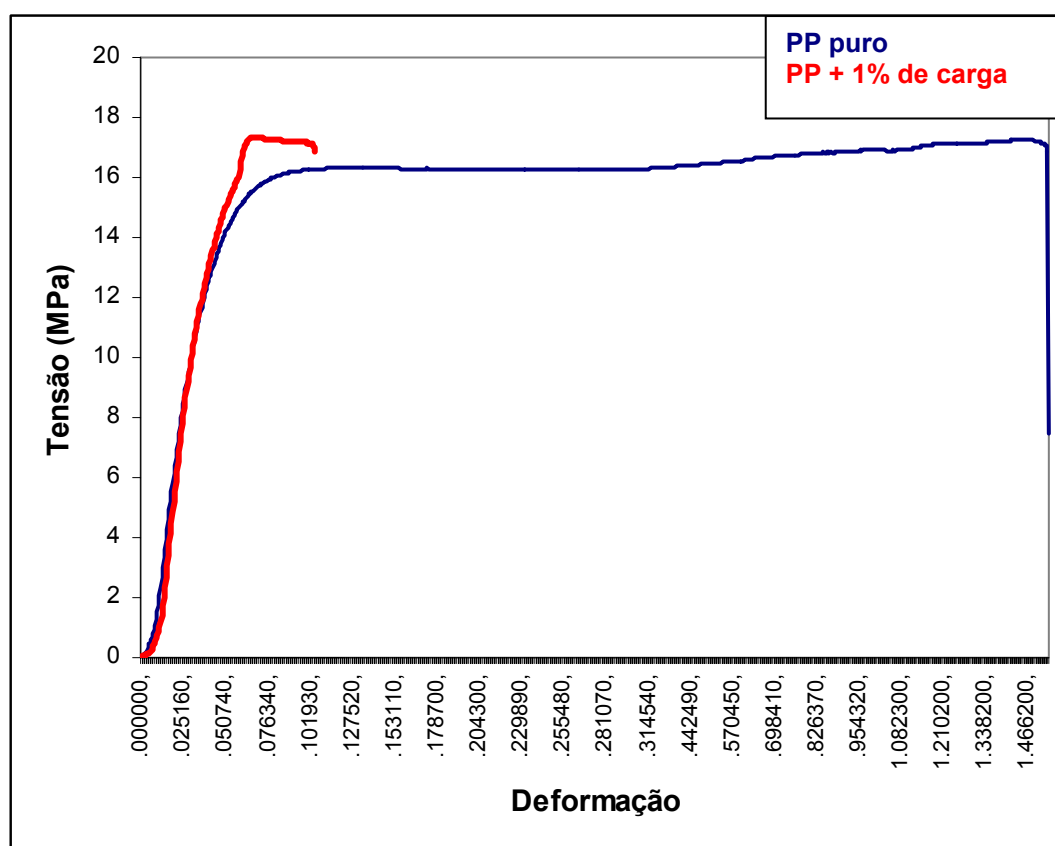


Figura 5.8 – Curvas representativas de tensão-deformação do PP puro e compósito

5.5. DIFRATOMETRIA DE RAIOS- X

Os difratogramas de Raio X do PP puro e o compósito são apresentados na Figura 5.9. A ausência do pico ($2\theta = 6.15$) presente na carga não foi observado no compósito. Tal fato poderia indicar que houve intercalação da carga através de um mecanismo de desordenação/exfoliação das lamelas do fenilfosfonato de zircônio, havendo portanto, a formação de um nanocompósito

exfoliado. Por outro lado, a quantidade de carga de 1% utilizada, pode não ser detectável por esta técnica. (Figura 5.10).

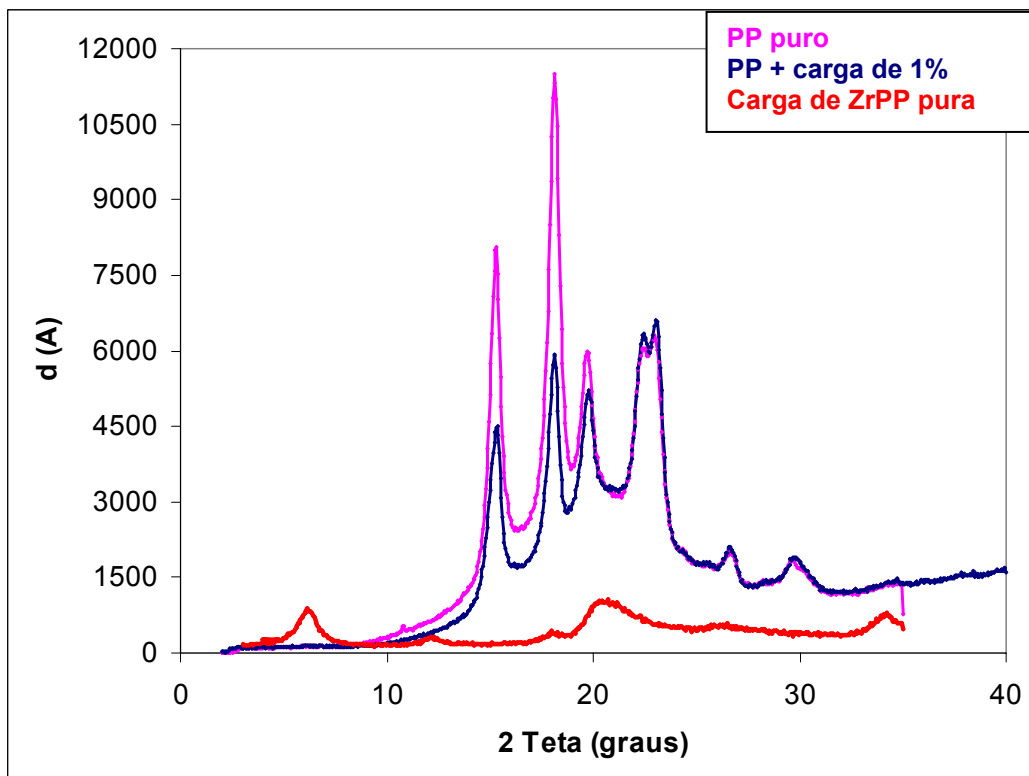


Figura 5.9 – Difratoograma de Raio X Comparativo

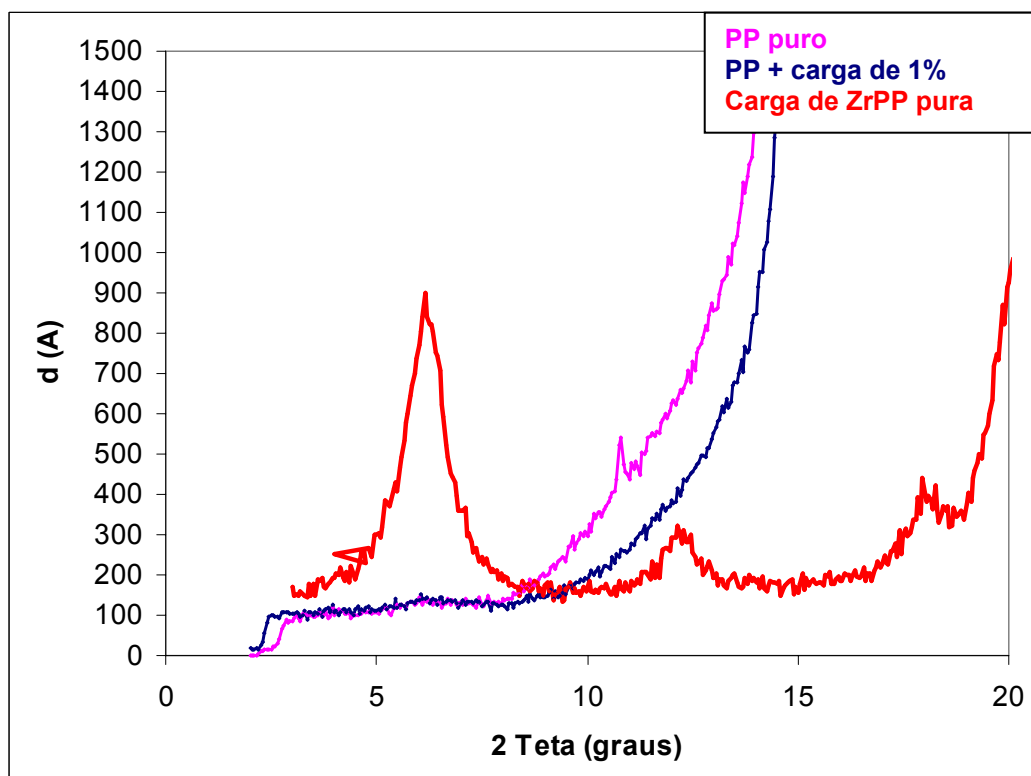


Figura 5.10 – Difratoograma de Raio X Comparativo Ampliado

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

- Compósitos à base de polipropileno e uma carga lamelar sintética, o fenilfosfonato de zircônio, podem ser obtidos por processamento no estado fundido. O compósito exibiu uma maior transparência quando comparado ao polipropileno puro.
- A incorporação de 1% de fenilfosfonato de zircônio a matriz do polipropileno, ocasionou um aumento de estabilidade térmica do compósito. A temperatura de cristalização foi a mais influenciada devido ao efeito nucleante da carga. Entretanto, não foi observado mudança na temperatura de fusão e no grau de cristalização.
- O perfil da curva de tensão-deformação do PP foi alterado, indicando que a incorporação da carga na matriz polimérica torna o material mais rígido e quebradiço. A adição de carga provocou um aumento de cerca de 50% no Módulo de Elasticidade e uma queda de 85% na tensão de alongamento.
- Os espectros de IV apresentaram bandas características da carga, mostrando que esta técnica é sensível a pequenas quantidades de carga no compósito.
- A ausência de um pico referente à carga lamelar na região $2\theta = 6.15$ no compósito, pode ser indicativo de que houve formação de um nanocompósito exfoliado. Entretanto, deve-se preparar compósitos com concentrações maiores de carga para estudar o efeito de diluição do pico da carga na presença da matriz polimérica.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALBERTI, G., COSTANTINO, U., ALLULLI, S., TOMASSINI, N., Crystalline $Zr(R-PO_3)_2$ and $Zr(R-OPO_3)_2$ compounds: a new class of materials having layered structure of the zirconium phosphate type. *Journal Inorganic Nuclear Chemistry*, 40, p.1113, 1978.
2. BOUGELLOT, Emmanuelle, GILLES, Robert, JOEL, Varlet, DOMINIQUE, Duouis. **Mineral compounds, method for preparing same and use thereof in thermoplastic materials**. F.R. 2813300. 1 março 2002.
3. BRANDÃO, L. S., U. Síntese e caracterização de nanocompósitos de PET com fosfatos híbridos de zircônio lamelares, IMA/UFRJ Press, 2006.
4. Calister W D. *Materials Science And Engineering: An Introduction* / William D Callister Jr, 4 ed. John Wiley & Sons, USA, 1996.
5. CANEVAROLO, S. V. J. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, Artliber editora Ltda, 2004.
6. CHANG, J. H., KIM, S. J., JOO Y.L., IM, S. Poly(ethylene terephthalate) nanocomposites by in situ interlayer polymerization: the thermo-mechanical properties and morphology of the hybrid fibers. **Polymer**, 2004.
7. CLEARFIELD, A. L., SMITH, D. G. The crystallography and structure of α - zirconium bis(monohydrogen-orthophosphate). **Inorganic Chemistry**.
8. COSTANTINO, U., VIVANI, R., ZIMA, V., CERNOSKOVA, E. Thermoanalytical study, phase transitions, and dimensional changes of α -Zr(HPO₄)₂.H₂O large crystals. **Journal of solid State Chemistry**, 1997.
9. DE, S., DE, A., DAS, A., DE, S.K. Transport and dielectric properties of α -zirconium phosphate-polyaniline composite. **Materials Chemistry and Physics**, 2005.
10. GARCIA, E. E. C. Nanocompósitos: novas opções em materiais de embalagem. **Informativo CETEA**, 2003.
11. GIANNELIS, E. Nanoscale, two-dimensional organic-inorganic materials. In: CASPER, L. V., ELLIS, L. A. *Materials chemistry, an emerging discipline*. Washington: American Chemistry Society, 1995.
12. Hamada H, Fujihara K, Harada A. The influence of sizing conditions on bending properties of continuous glass fiber reinforced polypropylene composites, Elsevier Science, Japan, 2000.
13. KOJIMA, Y., USUKI, A., KAWASUMI, M., OKADA, A., FUKUSHIMA, Y., KURAUCHI, T., KAMIGAITO, O. Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. **Journal Material Research**, 1993.
14. KORNMAN, X. Polymer-layered silicate nanocompósitos. 2002. Disponível na internet no endereço: www.materials.org.br/iom/organisations/escm/newsletter4/nanocomposite.pdf, consultado em 2006.
15. LOW, I.M., SHI, C., PAGLIA, G. Comparison of indentation responses in pure and zirconium phosphate-filled epoxies. **Materials Letters**, 1999.

16. LUCAS, E. F., SOARES, B. G., MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros, determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: papers, 2001.
17. MALLOUK, T. GAVIN, J. A. Molecular recognition in lamellar solids and thin films. **Accounts of Chemical Research**, 1998.
18. MANO, E. B. Polímeros como materiais de engenharia. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 1991.
19. MEDEIROS, M. E. **Materiais lamelares de metais tetravalentes com grupos orgânicos pendentos: síntese, caracterização e propriedades**. 1991. 152p. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) - Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, SP. Orientador: Oswaldo Luiz Alves.
20. POOJARY, M. D., HU, H. L., CAMPBELL III, F. L., CLEARFIELD, A., Determination of crystal structures from limited powder data sets: crystal structure of zirconium phenylphosphonate. **Acta Crystallographica**, Section B, 49, p.996-1001, 1993.
21. SIBELE, B. C. PERGHER, A. C., VICENTE, F. Materiales laminares pilareados: preparación y propiedades. *Química Nova*, 1999.
22. STARKWEATHER JR H W, ZOLLER P, JONES G A. *Journal Polymer Science: Polymer Physics*, 1983
23. USUKI, A., KOIWA, A., KOJIMA, Y., KAWASUMI, M., OKADA, A., KURAUCHI, T., KAMIGAITO, O. Interaction of nylon 6-clay surface and mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. **Journal Applied Polymer Science**, 1995.
24. VAIVARS G., AZENS A., GRANQVIST C.G. Proton conducting polymer composites for electrochromic devices. **Solid State Ionics**, 1999.
25. Suzano Petroquímica, no site:
www.suzanopetroquimica.com.br/navitacontent/dbfiles/ADAFFA61-E66C-FCD5-E304F60BA6DDC0F2.arquivo.pdf?D61F. Acessado em jan 208