



UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabalho de Licenciatura

**TEMA: Verificação da Esfoliação/Delaminação de Hidróxidos Duplos
Lamelares (HDL's) no Polímero Processado por Fusão**

Discente: ZANDAMELA, Alcides Júlio Lucildo Luís

Maputo, Outubro de 2012



UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ALCIDES JÚLIO LUCILDO LUÍS ZANDAMELA

**Verificação da Esfoliação/Delaminação de Hidróxidos Duplos
Lamelares (HDL's) no Polímero Processado por Fusão**

Orientador: Dr. Arão João Manhique

Maputo, Outubro de 2012

Declaração de Honra

Eu, **Alcides Júlio Lucildo Luís Zandamela**, declaro que este trabalho nunca foi apresentado, parcialmente ou na sua generalidade, em qualquer instituição de ensino, para a obtenção de qualquer grau, e que o mesmo é resultado de um trabalho investigativo e reflexivo por mim efectuado. As fontes que usei estão devidamente citadas ao longo do texto e detalhadas nas referências bibliográficas.

Maputo, Outubro de 2012

RESUMO

Neste trabalho foi verificada a esfoliação/delaminação de hidróxidos duplos lamelares (HDL's) dos sistemas MgAl-estearato e MgAl-DSS no polímero Elvax, processado por fusão. Compósitos com 3, 5 e 8% de HDL funcionalizado foram submetidos a estudos de morfologia por XRD e TEM. A presença de HDL's na matriz polimérica do Elvax foi confirmada por estudos de FTIR e as propriedades térmicas foram estudadas por TGA/DTG. Os dois sistemas não apresentaram alterações significativas nos picos de XRD, os picos de ordem elevada tornaram-se fracos, o que indica que a esfoliação/delaminação não foi conduzida até ao fim, parte da estrutura cristalina das argilas é conservada. A TEM revela-nos que as amostras dos compósitos de Elvax/HDL-estearato apresentam cristais não dispersos de forma uniforme, que se apresentam na forma de aglomerados de lamelas na matriz do polímero (tactóides) que se formaram durante o processo de produção do compósito. Estes aglomerados podem ser vistos também nas amostras dos compósitos Elvax/HDL-DSS. Nestas amostras os cristais apresentam uma distribuição mais homogénea e orientação preferencial na matriz do polímero. Bandas abaixo de 800 cm^{-1} são devido à vibrações MO, bandas relacionadas com OH são observadas entre 3100 cm^{-1} e 3600 cm^{-1} . As bandas observadas a 1125 cm^{-1} são devido à vibração do grupo S=O do DSS e as bandas a 1650 e 1550 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} são devido à vibração do grupo funcional carboxilato do estearato. De acordo com os termogramas TGA/DTG a estabilidade térmica do polímero não foi afectada pela adição das organoargilas HDL-estearato, e as amostras apresentaram duas zonas de perda de massa sendo a primeira entre 250 a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a segunda entre 390 a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os termogramas das amostras dos compósitos de Elvax/HDL-DSS revelam uma ligeira deterioração das propriedades térmicas do polímero, sendo que a região da primeira perda de massa estende -se entre 358 a $375\text{ }^{\circ}\text{C}$ com um máximo a $363\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto o polímero original conhece o seu máximo a $365\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ÍNDICE

RESUMO.....	ii
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS.....	vii
LISTA DE ABREVIATURAS	viii
I. INTRODUÇÃO.....	1
II. OBJECTIVOS	2
II.1 Objectivo Geral.....	2
II.2 Objectivos Específicos	2
III. REVISÃO DA LITERATURA	3
III.1. Hidróxidos Duplos Lamelares	3
III.2 Natureza dos Catiões Metálicos	6
III.3 Natureza dos Aniões.....	7
III.4 Propostas de Nomenclatura de HDL's	7
III.5 Obtenção de HDL's.....	8
III.5.1 Coprecipitação ou Método de Sal-base.....	8
III.5.2 Método de Sal-óxido	9
III.5.3 Síntese Hidrotérmica	9
III.6 Importância dos HDL's	10
III.6.1 Aplicações Catalíticas.....	10
III.6.2 Aplicações Medicinais.....	10
III.6.3 Aplicações Industriais.....	11
III.7 Caracterização de HDL's.....	11
III.7.1 Espectroscopia Vibracional de Infravermelho	12
III.7.2 Difracção de Raios-X (XRD).....	12
III.7.3 Microscopia Electrónica de Transmissão (TEM).....	12
III.7.4 Análise Térmica (TGA/DTG).....	13
III.8 Compósitos Polímero-HDL	13
III.8.1 Obtenção de nanocompósitos.....	14
IV. PARTE EXPERIMENTAL.....	16
IV.1 Materiais.....	16
IV.2 Procedimentos.....	16
IV.2.1 Organofilização da argila	16
IV.2.2 Preparação dos Nanocompósitos	17
IV.3 Caracterização.....	18

V.	RESULTADOS	19
V.1	Morfologia dos Nanocompósitos	19
V.1.1	Difracção de Raios-X	19
V.1.2	Microscopia Electrónica de Transmissão	20
V.2	Identificação dos Compostos	20
V.2.1	Espectroscopia de Infra-Vermelho com transformada de Fourier	20
V.3	Análise Térmica	20
V.3.1	Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial.....	20
VI.	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	22
VI.1	Morfologia	22
VI.1.1	Elvax/HDL-estearato compósitos.....	22
VI.1.2	Elvax/HDL-DSS compósitos	25
VI.2	Análises por Espectroscopia de Infra-Vermelho.....	27
VI.2.1	Compósitos de Elvax/HDL-estearato	27
VI.2.2	Elvax/HDL – Dodecil Sulfato de Sódio.....	28
VI.3	Análises Térmicas	29
VI.3.1	Compósitos de Elvax/HDL-estearato	29
VI.3.2	Elvax/HDL – Dodecil Sulfato de Sódio.....	31
VI.4	Análise Comparativa dos Compósitos Obtidos.....	33
VII.	CONCLUSÕES	35
VIII.	RECOMENDAÇÕES	36
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	37

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura esquemática da Brucite ($Mg(OH)_2$). Os catiões Mg^{2+} ocupam os centros dos octaédros, que compartilham arestas, cujos vértices são ocupados por aniões hidroxila.	4
Figura 2: Esquema tridimensional da estrutura das argilas aniônicas. Os centros dos octaédros são ocupados pelos catiões di e trivalentes, os vértices são ocupados por aniões hidroxila.	4
Figura 3: Estrutura idealizada para a piroaurite; grupo espacial $R3m$. O parâmetro de rede da célula unitária “c”, dividido por 3, é igual ao espaçamento basal (d).	5
Figura 4: Esquema representando os possíveis poli-tipos para os hidróxidos duplos lamelares.	6
Figura 5: Esquema de aparato experimental para preparação de HDL's por coprecipitação a pH constante.	9
Figura 6: Esquema representativo de categorias de microcompósitos e nanocompósitos.	15
Figura 7: Estrutura da montagem do misturador (A) Estrutura dos parafusos (B), a seta indica o parafuso usado na moldagem.	18
Figura 8: Difractogramas de XRD dos compósitos. (A) Elvax/HDL-estearato, e (B) Elvax/HDL-DSS.	19
Figura 9: Imagens de TEM de compósitos de Elvax/HDL-estearato (5%) obtidas a baixa magnificação. (A) 5 μm ; (B) 1 μm	23
Figura 10: Imagens de TEM de compósitos de Elvax/HDL-estearato (5%) obtidas a com alta magnificação. (A) 200 nm; (B) 50 nm.	24
Figura 11: Dispersão de argila em matriz de uma resina epoxy extraída da literatura.	24
Figura 12: Microfotografia do compósito de Elvax/HDL-estearato (5%) obtida com magnificação de 200 nm.	25
Figura 13: Imagens de TEM de baixa magnificação de compósitos de Elvax. HDL-DSS. (A) 5 μm ; (B) 1 μm	26
Figura 14: Imagens de TEM de alta magnificação de compósitos de Elvax. HDL-DSS. (A) 500 nm; (B) 200 nm.	27
Figura 15: Espectro de FTIR dos compósitos de Elvax/HDL-estearato.	28
Figura 16: Espectros FTIR de compósitos de Elvax/HDL-DSS.	29
Figura 17: Curvas das análises termogravimétricas dos compósitos de Elvax/HDL-estearato.	30
Figura 18: Derivadas dos termogramas de Elvax e dos compósitos de Elvax/HDL – estearato preparados.	31

Figura 19: Curvas das análises termogravimétricas de Elvax e dos compósitos de Elvax/HDL-dodecil sulfato de sódio.....	32
Figura 20: Derivadas dos termogramas de Elvax e dos compósitos de Elvax/HDL – dodecil sulfato de sódio preparados.....	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Algumas argilas aniônicas naturais, com sistema cristalino e o grupo espacial a que pertencem especificados.....	6
Tabela 2: Relação das bandas de vibração dos compostos analisados	20
Tabela 3: Sumário dos resultados das análises termogravimétricas dos compósitos de Elvax/HDL – estearato.....	21
Tabela 4: Sumário dos resultados das análises termogravimétricas dos compósitos de Elvax/HDL – dodecil sulfato de sódio.....	21
Tabela 5: Posição da primeira reflexão do HDL – estearato nas amostras de compósitos produzidos	23
Tabela 6: Posição da primeira reflexão do HDL – DSS nas amostras de compósitos produzidos ...	26

LISTA DE ABREVIATURAS

μL	Micro-Litro
Å	Angstrom
AAS	Espectroscopia de Absorção Atômica
DSC	Calorimetria Diferencial de varredura
DSS	Dodecil Sulfato de Sódio
EVA	Acetato de vinilo-etileno
FTIR	Infra Vermelho com Transformada de Fourier
HDL	Hidróxido Duplo Lamelar
IV	Infra-Vermelho
kV	Kilo-Volt
mA	Mili-Ampere
min	Minuto
nm	Nanómetro
PE	Polietileno
pH	Potencial Hidrogeniônico
PLS	Estutura Lamelar Pilarizada
PP	Polipropileno
PVC	Policloreto de vinil
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
rpm	Rotações por minuto
T	Temperatura
S	Segundo
TEM	Microscopia Electrónica de Transmissão
TGA	Análise Termogravimétrica
DTG	Derivada de TGA
UK	Reino Unido
UV	Ultra-Violeta
XRD	Difracção de raios-X

I. INTRODUÇÃO

Os compostos lamelares da família da brucite, naturais ou sintéticos, são uma classe emergente de compostos químicos com elevado interesse tecnológico. Na natureza ocorrem frequentemente em lama vermelha. No laboratório podem ser obtidos por vários métodos dentre os quais se destacam a co-precipitação, o método de sal-óxido e a síntese hidrotérmica.

Estes compostos apresentam a fórmula geral $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O]$, onde M^{II} representa um catião bivalente, M^{III} representa um catião trivalente, A^{n-} representa um anião n-valente que pode ser de Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} dentre outros aniões orgânicos e inorgânicos, m é o número de moléculas de água e x é a razão entre os catiões di e trivalentes (M^{II}/M^{III}).

Estes compostos possuem uma vasta gama de aplicações, desde aplicações catalíticas onde podem servir como catalisadores, ou ainda como suportes catalíticos, emprestando a sua superfície desenvolvida para a ocorrência de reacções químicas, aplicações medicinais que vão desde o uso como anti-ácidos a estabilizadores e suportes para a libertação controlada de fármacos e aplicações industriais. Na indústria os HDL's são usados como retardantes de chamas e estabilizantes de polímeros.

No presente trabalho, explorou-se a aplicação dos HDL's como estabilizantes de polímeros dois HDL's funcionalizados com estearato e dodecil sulfato foram esfoliados/delaminados com o polímero Elvax, nome comercial do polietileno vinil acetato. A nossa principal tarefa consistiu em verificar a esfoliação/delaminação dos dois HDL's, o HDL-estearato e HDL-DSS no Elvax. Isto foi feito através de estudos de morfologia dos materiais obtidos através de análises de difracção de raios-X e microscopia electrónica de transmissão. A confirmação da presença dos HDL's foi feita por estudos de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, a estabilidade térmica foi estudada por análises termogravimétrica e análise térmica diferencial.

A esfoliação/delaminação do Elvax com hidróxidos duplos lamelares pode ser a solução para a melhoria das propriedades mecânicas do polímero como estabilidade térmica, que é o ponto mais crítico deste material, e a resistência à ruptura e ao impacto. No entanto, o sucesso da esfoliação/delaminação depende, em grande medida, da compatibilidade da matriz polimérica com a carga inorgânica. Neste trabalho, testamos a efectivação ou não da esfoliação/delaminação do Elvax com dois hidróxidos duplos lamelares, o complexo MgAl-estearato que trataremos por HDL-estearato e o complexo MgAl-DSS que trataremos por HDL-DSS (DSS - dodecil sulfato de sódio).

II. OBJECTIVOS

Os objectivos deste trabalho são:

II.1 Objectivo Geral

- Verificar se foi possível a esfoliação/delaminação do HDL no Elvax processado por fusão.

II.2 Objectivos Específicos

- Avaliar a morfologia dos compósitos pelas técnicas de XRD e TEM;
- Confirmar a presença dos HDL's nas estruturas dos compósitos por FTIR;
- Avaliar a estabilidade térmica dos compósitos através de TGA/DTG.

III. REVISÃO DA LITERATURA

III.1. Hidróxidos Duplos Lamelares

Na literatura, encontram-se várias abordagens relativas à definição dos hidróxidos duplos lamelares (HDL's), por exemplo: Botan et al. (2011), vêem os HDL's como uma classe emergente de compostos lamelares naturais ou sintéticos, com grande potencial para utilização como reforço em nanocompósitos de matriz polimérica. Estes materiais apresentam como composição química $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}_{x/n}\cdot mH_2O]$, onde M^{II} representa um catião bivalente, M^{III} representa um catião trivalente, A^{n-} representa um anião n-valente (por exemplo Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , etc) e m representa o número de moléculas de água.

A síntese de hidróxidos duplos lamelares (HDL) teve o seu início no ano de 1930 com *Feitkneiht* que reagiu soluções diluídas de sais metálicos com base. Após a Segunda Guerra Mundial, um número considerável de pesquisadores estudou aspectos estruturais de síntese e propriedades destes compostos. Crepaldi e Valim (1998) afirmam que alguns HDL's são parte ou precursores de uma família mais geral de compostos designados por estruturas lamelares pilarizadas, PLS (do inglês: “*pilared layered structure*”)

PLS's apresentam nano-estruturas constituídas por ligação química da molécula do colóide em um “hospedeiro” lamelar. Estes materiais exibem uma notável gama de propriedades estruturais, químicas, electrónicas, iónicas, ópticas e magnéticas (Crepaldi e Valim, 1998). Botan et al. (2011) dizem que os HDL's apresentam uma estrutura semelhante à da brucite $[Mg(OH)_2]$. Podem ser sintetizados por meio de rotas relativamente simples e com custo relativamente baixo, com controlo do tamanho e uniformidade na distribuição do tamanho das partículas. Segundo Crepaldi e Valim (1998), as lamelas da brucite são neutras com os catiões magnésio localizados no centro dos octaedros, compartilham arestas formando uma estrutura como a indicada na Figura 1. Quando em vez dos catiões divalentes temos catiões trivalentes, nestas camadas, obtem-se uma lamela positivamente carregada, mas com estrutura idêntica à da lamela da brucite.

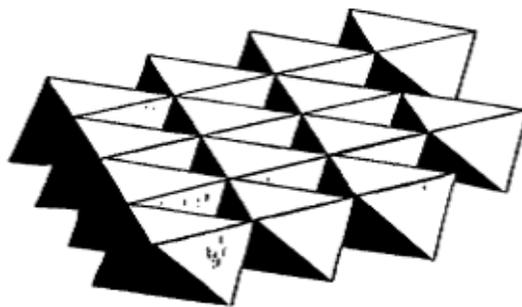


Figura 1: Estrutura esquemática da Brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Os cátions Mg^{2+} ocupam os centros dos octaedro, que compartilham arestas, cujos vértices são ocupados por aniões hidroxilo.

(Fonte: Crepaldi e Valim, 1998)

É necessária a presença de aniões nos espaços interlamelares para neutralizar as lamelas os estabilizadores interlamelares dos HDL's são essencialmente constituídos por moléculas de água e aniões. Um grande número de aniões quer orgânicos como inorgânicos pode ocupar os espaços interlamelares. A estrutura formada pelo empilhamento das camadas positivamente carregadas, com aniões ocupando os espaços interlamelares é comum a todos os HDL's. Uma visão esquemática desta estrutura é mostrada na Figura 2.

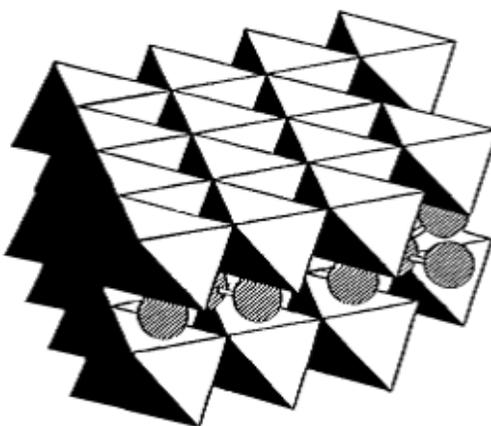


Figura 2: Esquema tridimensional da estrutura das argilas aniónicas. Os centros dos octaedros são ocupados pelos cátions di e trivalentes, os vértices são ocupados por aniões hidroxilo.

(Fonte: Crepaldi e Valim, 1998)

Os espaços interlamelares num HDL apresentam natureza desordenada este facto foi provado por Allmann (1968) citado por Crepaldi e Valim (1998) neste mesmo estudo, o autor determinou a estrutura da piroaurite ($\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), que é uma argila natural semelhante à

hidrotalcite. Este composto possui uma célula unitária com “a” = 3.109 Å e “c” = 23.41 Å. Este valor de c corresponde a três vezes a distância entre duas camadas adjacentes (espaçamento basal). Este composto foi classificado como pertencente ao sistema cristalino romboédrico e a estrutura idealizada para o HDL é mostrada na Figura 3.

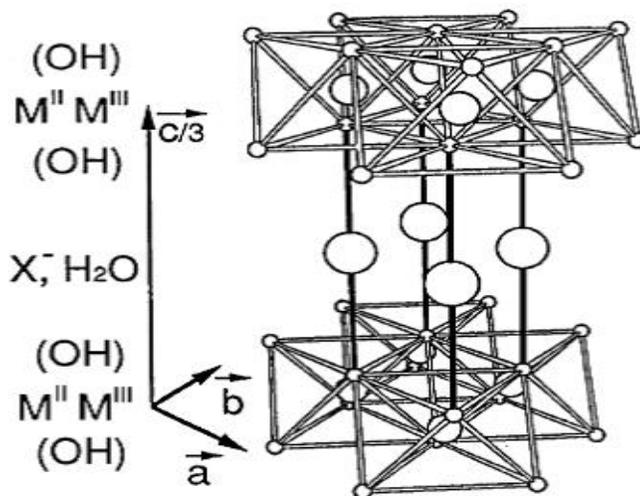


Figura 3: Estrutura idealizada para a piroaurite; grupo espacial R3m. O parâmetro de rede da célula unitária “c”, dividido por 3, é igual ao espaçamento basal (d).

(Fonte: Crepaldi e Valim, 1998)

Na literatura HDL's são classificados em dois tipos de sistemas cristalinos que se diferem na sequência de empilhamento das lamelas: o sistema romboédrico com o parâmetro “c” da célula unitária, sendo igual a três vezes o espaçamento basal pertencendo ao grupo espacial R (3R) e o sistema hexagonal, pertencendo ao grupo espacial P (este sistema está dividido em subsistemas que são: 1H, poli-tipo com maior extensão de hidratação e cujo espaçamento basal é igual a “c” e, 2H: poli-tipo com extensão de hidratação inferior que do poli-tipo 1H e cujo espaçamento basal é igual à “c/2”. O esquema apresentado na Figura 4, ilustra a diferença entre os poli-tipos 3R, 2H e 1H. Na Tabela 1, estão listadas várias argilas aniônicas naturais, com as respectivas composições e o nome dado ao mineral com cada tipo de simetria encontrada.

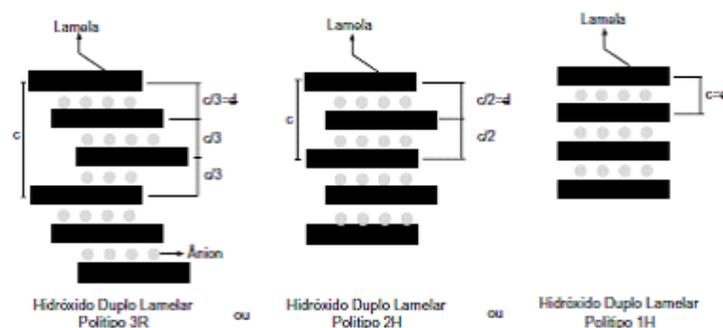


Figura 4: Esquema representando os possíveis poli-tipos para os hidróxidos duplos lamelares.

(Fonte: Crepaldi e Valim, 1998)

Tabela 1: Algumas argilas aniônicas naturais, com o sistema cristalino e o grupo espacial a que pertencem especificados.

Composição			Nome do Mineral	
M ^{II}	M ^{III}	A ⁿ⁻	Romboédrico	Hexagonal
Mg	Al	CO ₃ ²⁻	Hidrotalcite	Manasseite
Mg	Cr	CO ₃ ²⁻	Estictite	Barbetonite
Mg	Fe	CO ₃ ²⁻	Piroaurite	Esjogrenite
Ca	Al	OH ⁻	-	Hidrocalumite
Ni	Al	CO ₃ ²⁻	-	Tacovite
Ni	Fe	CO ₃ ²⁻	Reevesite	-
Ni	Fe	SO ₄ ²⁻	Honessite	-

III.2 Natureza dos Cátions Metálicos

Os cátions divalentes podem ser de Mg, Ni, Fe, Co, Cu, Zn, Ca e Mn. Os cátions trivalentes podem ser de Al, Cr, Fe, Mn, Ni, Co, Se e Ga. Kuma (1989), Carrado et al. (1988) descrevem HDL's com várias combinações destes cátions di e trivalentes na síntese de HDL's, obtendo resultados variados, dependendo da composição e do método de síntese utilizados. Outros cátions, além dos citados podem fazer parte da composição de HDL's. Nos últimos anos aparecem trabalhos mostrando a síntese de HDL's contendo lítio combinado com alumínio.

A razão entre os cátions di e trivalentes no HDL (M^{II}/M^{III}) pode variar em uma faixa de x (na fórmula geral) de $0.5 > x > 0.14$. Esta razão determina a densidade da carga na lamela do HDL, tendo grande influência sobre as propriedades do material como a cristalinidade do material e a troca iônica. De forma geral, um aumento nesta razão diminui a cristalinidade do material. Uma redução nesta razão, ou aumento da densidade da carga dificulta cineticamente a troca e o contrário diminui a capacidade total da carga. (Crepaldi e Valim, 1998)

III.3 Natureza dos Aniões

Encontram-se na literatura intercalações de inúmeras espécies aniônicas, dentre as quais as mais importantes são as seguintes:

- Halogenetos – (F^- , Cl^- , Br^- , I^-);
- Oxo-aniões – (CO_3^{2-} , NO_3^{3-} , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} ...);
- Aniões Complexos – ($[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[NiCl_4]^{2-}$...);
- Polioxo-metalatos – ($V_{10}O_{28}^{6-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$...);
- Aniões orgânicos – (alquil-sulfatos, carboxilatos, porfirinas...)

Normalmente, os HDL's apresentam um único anião entre os espaços interlamelares. Nos casos em que isto não acontece, não é fácil provar a presença dos outros iões pela técnica de difração de raios-X, pois estes aparecem como uma única fase padrão de raios-X, devendo-se para tal recorrer a outras técnicas de caracterização, a espectroscopia no infra-vermelho por exemplo. Na preparação de HDL's um factor de grande importância é a capacidade de estabilização da estrutura lamelar pelo anião intersticial. Quanto maior a capacidade de estabilização mais facilmente o HDL será formado. Outro factor importante, relacionado a natureza do anião intersticial, é a mobilidade iônica do anião.

III.4 Propostas de Nomenclatura de HDL's

Um HDL pode ser definido pela sua composição de acordo com a fórmula geral e por dois importantes factores estruturais, o espaçamento basal e a sequência de empilhamento das lamelas. Formas abreviadas são utilizadas para representar estes materiais como $[M^{II}-M^{III}-A]$. Contudo, esta representação é bastante incompleta. Uma forma similar e mais completa de se representar estes

compostos, incluindo informações adicionais sobre a composição e estrutura foi proposta por Roy et al. (1992).

$$\frac{n}{x} [M^{II} - M^{III} - A]_{ss}^d$$

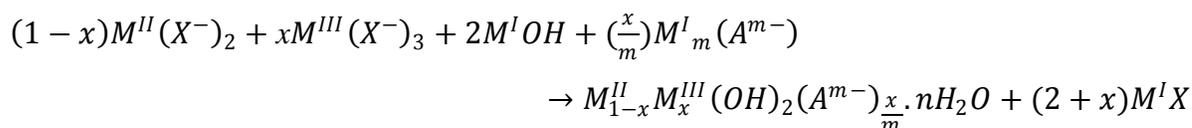
onde, o n é o número de moléculas de água de hidratação na fórmula molecular, x é a razão entre os catiões, “ss” é o tipo de simetria (3R, 2H ou 1H) e “d” é o espaçamento basal em angstrom (Å). O uso de nomes como os utilizados para as argilas naturais (hidrotalcite, piroaurite...) não é eficaz no caso de argilas sintéticas, pois estas últimas não apresentam composição bem definida como as naturais.

III.5 Obtenção de HDL's

Os HDL's ocorrem na natureza apesar de serem muito raros a sua grande maioria é obtida através de métodos laboratoriais de síntese, dos quais apresentamos alguns a seguir.

III.5.1 Coprecipitação ou Método de Sal-base

Coprecipitação ou método de sal-base, é simplesmente o método mais utilizado para a síntese de HDL's, na literatura podem-se encontrar vários trabalhos detalhando este método de duas formas: coprecipitação com pH variável e coprecipitação com pH constante. A reacção química que ocorre quando se utiliza este método é esquematicamente representada por:



onde M^I é um catião monovalente, A é o anião intersticial e X é um anião (NO_3^- , ClO_4^- , Cl^-). O método de coprecipitação a pH variável foi originalmente desenvolvido por Feitknecht (1930). Consiste na adição de uma solução contendo os sais dos iões di e trivalentes sobre a solução contendo o hidróxido e o anião a ser intercalado. Para uma síntese de coprecipitação precisamos de controlar outras condições além da concentração das soluções tais como a velocidade de adição de uma solução sobre a outra, o pH final da suspensão formada, o grau de agitação (normalmente vigorosa) e a temperatura da mistura (normalmente realiza-se à temperatura ambiente, mais frequentemente a temperaturas inferiores a 35°C). A precipitação a temperaturas relativamente baixas é necessária para prevenir a formação de outras fases, como por exemplo a formação de hidróxidos simples. Normalmente opta-se por uma precipitação a baixa temperatura seguida de um tratamento hidrotérmico para a cristalização do material. Para a síntese de coprecipitação a pH constante utiliza-se o recurso de adicionar simultaneamente a solução dos sais dos catiões e a

solução alcalina. A desvantagem deste método em relação à coprecipitação a pH variável é que o aparato (representado pelo esquema da Figura 5) a ser utilizado é oneroso, contudo, apresenta a vantagem de fornecer maior homogeneidade dos materiais obtidos e maior versatilidade quanto ao controlo das condições (Crepaldi e Valim, 1998).

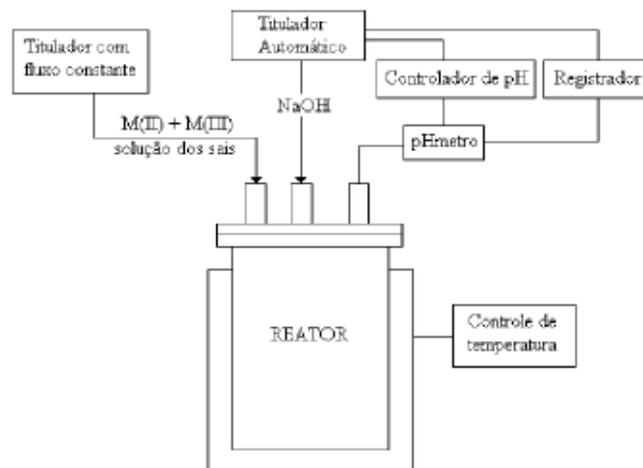


Figura 5: Esquema de aparato experimental para preparação de HDL's por coprecipitação a pH constante.

(Fonte: Crepaldi e Valim, 1998)

III.5.2 Método de Sal-óxido

Este método foi desenvolvido por Boehm et al. (1977) citados por Crepaldi e Valim (1998) para a síntese de HDL's do sistema [Zn-Cr-Cl] e posteriormente, adaptado por Roy et al (1992) para a preparação de HDL's dos sistemas [Zn-Cr-NO₃], [Zn-Al-Cl] e [Zn-Al-NO₃]. Consiste na reacção entre uma suspensão do óxido do metal divalente com uma solução do sal formado pelo catião trivalente e anião a ser intercalado. O procedimento consiste em adicionar quantidades constantes da solução do metal trivalente sobre a suspensão do óxido do metal divalente, aguardando-se um determinado tempo entre a adição de uma alíquota e outra, até que o pH fique constante (Crepaldi e Valim, 1998).

III.5.3 Síntese Hidrotérmica

Utilizam-se dois iões na forma de óxido. Os óxidos são suspensos em água e sobre esta suspensão é adicionada uma solução de ácido cuja base conjugada pretende-se intercalar. Em alguns casos em vez do ácido utiliza-se o anidrido do mesmo (CO₂, NO₂). Esta reacção é realizada sempre a elevadas pressões e temperaturas (Crepaldi e Valim, 1998).

III.6 Importância dos HDL's

Os HDL's têm merecido uma atenção especial dos investigadores nos últimos anos eles são usados como materiais hospedeiros para realização de uma grande variedade de reacções de intercalação por troca, têm sido também extensivamente usados como materiais trocadores de iões, catalisadores, adsorventes entre outros. Recentemente, houve um aumento acentuado de publicações relacionadas a novas tecnologias usando estes materiais para armazenamento e libertação de materiais biologicamente activos. Dentre várias aplicações dos HDL's citamos as seguintes:

- Catalisadores: hidrogenação, polimerização, decomposição de N_2O ;
- Suporte para catalisadores;
- Indústria: retardante de chamas, peneira molecular, trocador de iões;
- Medicina: antiácidos, estabilizadores e suporte para libertação controlada de fármacos.

III.6.1 Aplicações Catalíticas

Dentre várias aplicações que os HDL's possuem a área da catálise está entre as mais estudadas. A utilização das argilas aniónicas naturais ou sintéticas como catalisadores heterogéneos deve-se à grande superfície básica que apresentam. Além disso, os HDL's podem ser utilizados também como suporte para catalisadores de duas maneiras distintas: (1) o catalisador em sua forma aniónica adsorvido na superfície do material ou (2) o catalisador ser intercalado entre as lamelas do HDL. As principais reacções redox onde HDL's podem ser utilizados como catalisadores são: reforma catalítica, redução de nitrobenzeno, alquilação, síntese do metanol, síntese de álcoois de cadeia longa e decomposição do N_2O .

III.6.2 Aplicações Mediciniais

Dentre os HDL's o único sistema utilizado para fins medicinais é o Mg-Al. A hidrotalcite Mg-Al- CO_3 tem a sua principal aplicação como agente no tratamento da úlcera péptica. A alta actividade antipéptica dos HDL's pode ser atribuída tanto à adsorção da pepsina (carregada negativamente) na superfície do HDL carregado positivamente, bem como ao efeito tamponante do HDL em $pH = 4$ por longo período. Os HDL's também apresentam principal aplicação no campo

farmacêutico como matrizes, quando intercaladas com os aniões orgânicos de interesse farmacêutico, estes materiais podem combinar as propriedades tanto das drogas como dos HDL's resultando em uma forma alternativa de administração de drogas. Uma vez encapsulada, a droga pode ser libertada com velocidade dependente do pH da solução. Essa velocidade pode ser devido à destruição da lamela inorgânica pelo ataque de prótons, ou devido à troca dos iões intercalados pelos aniões em solução (Cardoso, 2006).

III.6.3 Aplicações Industriais

Os HDL's são utilizados em algumas indústrias como estabilizantes para polímeros e retardantes de chama. A aplicação de HDL's em polímeros tais como policloreto de vinil (PVC), polipropeno (PP) e polietileno (PE) traz benefícios aos materiais tais como a maior estabilidade térmica, maior resistência à chama e estabilidade à radiação ultravioleta. O mecanismo pelo qual a estabilização acontece é atribuído à neutralização de espécies ácidas residuais (como HCl), formadas pela acção do calor e/ou radiação ultravioleta no polímero, dificilmente absorvidas pelos outros estabilizantes. A utilização como retardante de chamas ocorre por dois principais modos de acção: pela diluição do polímero, reduzindo a quantidade total de material que pode entrar em combustão, e principalmente pela libertação de uma grande quantidade de gases não combustíveis (CO_2 e H_2O) quando aquecido, o que reduz a concentração de oxigénio na superfície do material em combustão frequentemente levando à extinção da chama. Assim, o próprio produto da decomposição do HDL contribui para uma diluição do material combustível, melhorando ainda as propriedades anti-chama. Além disso, HDL's podem libertar água tanto pela perda de água interlamelar como pela decomposição de grupos hidroxilo (o que ocorre a temperaturas mais elevadas) (Cardoso, 2006).

III.7 Caracterização de HDL's

Os HDL's podem ser caracterizados por vários métodos, sendo os principais a difractometria de raios-X (XRD), espectrometria de absorção atômica (AAS), na zona do infravermelho (FTIR) e UV-Visível, análise térmica (TGA/DTG e DSC), ressonância magnética nuclear (RMN) e microscopia electrónica de transmissão (TEM).

III.7.1 Espectroscopia Vibracional de Infravermelho

O objectivo da espectroscopia de absorção no IV é a determinação dos grupos funcionais de um dado material. Cada grupo absorve em frequências características de radiação na região do IV. Assim, um gráfico de intensidade de radiação *versus* frequência, o espectrograma IV permite caracterizar os grupos funcionais de uma amostra. O panorama de uso da técnica tem apresentado mudanças desde meados dos anos 80, sendo a mais significativa a substituição de equipamentos inicialmente empregados, denominados espectrofotómetros dispersivos por espectrofotómetros com transformada de Fourier (FTIR). Nos aparelhos dotados de transformada de Fourier (FTIR), em contraste com os dispersivos, o sistema óptico interferómetro modifica o sinal policromático em sua totalidade e permite a análise pelo conteúdo de intensidade e frequência, sem dispersão. O método é baseado no facto de que a relação entre a distribuição da radiação incidente no interferómetro e o sinal (interferograma) produzido pelo detector ao receber a radiação proveniente do interferómetro são transformadas de Fourier em função co-seno (Mignoni, 2008).

III.7.2 Difraccção de Raios-X (XRD)

A difraccção de raios-X baseia-se no efeito da difraccção de raios-X nos planos do retículo cristalino do sólido segundo a Lei de Bragg.

$$\lambda = 2d_{(h,k,l)} \text{Sen}\theta$$

onde λ é o comprimento de onda, d é a distância entre planos de reflexão que possuem índices de Miller e θ o ângulo de incidência. Uma vez que os HDL's são sólidos cristalinos, apresentam padrões de raios-X característicos os quais podem ser utilizados para determinar a sua morfologia e detectar a existência de outras formas cristalinas (qualitativamente) e para determinar o grau de pureza e/ou cristalinidade e os parâmetros da célula unitária (quantitativamente). O valor de d representa a distância basal do HDL (Mignoni, 2008).

III.7.3 Microscopia Electrónica de Transmissão (TEM)

A microscopia electrónica de transmissão (TEM) é uma técnica fundamental no estudo de estruturas na escala do nanómetro ou menor. Ela pode ser usada para confirmar os resultados obtidos na DRX acerca da organização das camadas de argila no nanocompósito. Esta técnica permite uma observação precisa de nanoestruturas com uma excelente resolução (em torno de 0,2

nm). Portanto a técnica é largamente utilizada para caracterizar nanocompósitos de polímeros. A descrição da TEM diz respeito apenas ao sistema de imagem e de campo brilhante usado para caracterização de nanocompósitos polímero-argila (Mignoni, 2008).

III.7.4 Análise Térmica (TGA/DTG)

A estabilidade térmica de um material é normalmente avaliada através de análises termogravimétricas (TGA/DTG) onde a perda de massa da amostra devido à volatilização de subprodutos degradados é monitorada em função de uma rampa de temperatura. Quando o aquecimento é feito com fluxo de gás inerte (hélio, nitrogénio, ...) uma degradação não oxidativa acontece, enquanto que o uso do ar ou oxigénio permite uma degradação oxidativa da amostra (Mignoni, 2008).

III.8 Compósitos Polímero-HDL

Compósitos são materiais formados por um sistema de dois ou mais constituintes de composições, propriedades e/ou estruturas distintas, intrinsecamente insolúveis entre si separadas por uma interface de escala microscópica. Nanocompósitos representam a dispersão em nano-escala de um material na matriz de outro.

Segundo Mignoni (2008) podem-se distinguir três tipos de nanocompósitos, dependendo da maneira e da quantidade de partículas que estão dispersas no mesmo. Materiais que apresentam três dimensões em escala nanométrica podem ser exemplificados com nanopartículas esféricas de sílica obtidas pelo método de sol-gel *in situ*, ou pela polimerização promovida directamente da superfície delas. O segundo tipo é constituído por nanocompósitos de duas dimensões na ordem de nanómetro, formando materiais de formas alongadas, como nanotubos de carbono. O terceiro tipo de nanocompósitos é caracterizado por apresentar uma dimensão na escala do nanómetro, por exemplo, as argilas esfoliadas ou intercaladas. Nanocompósitos de polímeros são comumente baseados em matrizes de polímeros reforçados com nano-enchimentos tais como sílica, esferolites, zeolites, entre outros.

III.8.1 Obtenção de nanocompósitos

Vários métodos vêm sendo aplicados para a obtenção de nanocompósitos Silvério (2009) descreve os mais importantes:

- **Esfoliação-adsorção:** alguns compostos lamelares possuem forças de interação fracas entre as lamelas e por isso podem ser facilmente esfoliados em solventes adequados. Um polímero solúvel no mesmo solvente pode ser adsorvido sobre as lamelas esfoliadas e estas juntam-se novamente quando o solvente é evaporado e assim, o polímero é intercalado, formando uma estrutura lamelar ordenada.
- **Polimerização intercalativa *in situ*:** ocorre pelo afastamento das lamelas de um composto lamelar, dentro de uma solução que contém o nanómero. A polimerização dá-se na região intercalar por acção de calor ou radiação por um iniciador orgânico ou por um catalisador fixo.
- **Síntese em molde ou “template”:** neste método utilizado apenas para polímeros solúveis em água, o composto lamelar é formado *in situ* na solução aquosa contendo o polímero de interesse. Devido às forças de auto montagem o polímero auxilia a nucleação e o crescimento das lamelas inorgânicas, retendo o polímero entre as mesmas à medida que estas crescem.
- **Intercalação de polímero fundido:** quando as superfícies lamelares são suficientemente compatíveis com o polímero. A mistura do composto lamelar com a matriz polimérica fundida proporciona a penetração do polímero no espaço interlamelar, formando um nanocompósito intercalado ou esfoliado, sem a necessidade de um solvente.

Estes materiais polímero-HDL obtidos através dos métodos descritos foram divididos em três tipos gerais (representados pela Figura 6): (a) microcompósitos convencionais: onde a argila age como um enchimento convencional; (b) nanocompósitos intercalados: constituídos de uma inserção regular de polímero entre as camadas da argila e; (c) nanocompósitos esfoliados: onde camadas de 1nm de espessura são dispersas nas matrizes de polímero, formando uma estrutura monolítica em microescala.

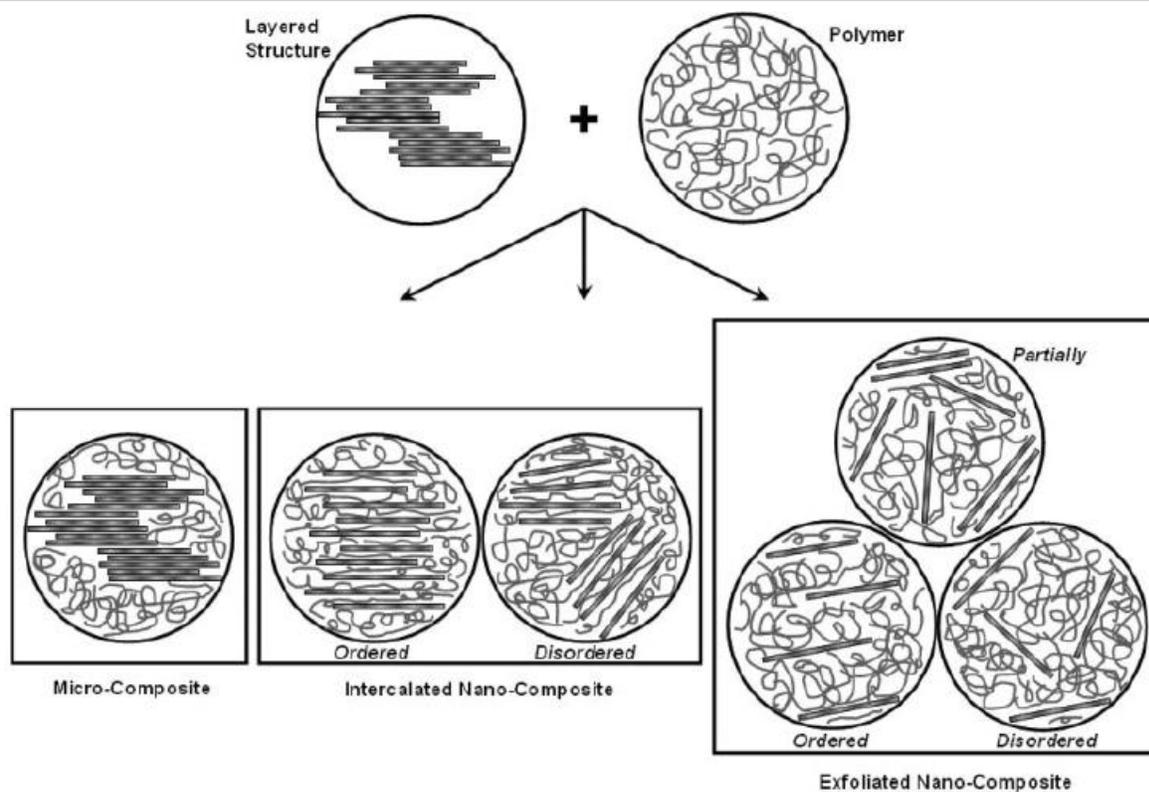


Figura 6: Esquema representativo de categorias de microcompósitos e nanocompósitos.

(Fonte Boo et al., 2007)

Os métodos usados para a caracterização de nanocompósitos são similares aos utilizados para a caracterização de hidróxidos duplos lamelares (HDL's), havendo especificidades relativas às propriedades dos materiais.

IV. PARTE EXPERIMENTAL

O polímero hospedeiro para a formação dos nanocompósitos que nos propusemos estudar é o Elvax 210. Elvax 210 é o nome comercial de uma resina formada por unidades repetitivas de etileno e acetato de vinil é conhecido também como EVA que é uma sigla em inglês para *Ethylene Vinyl Acetate*. O Elvax é usado como adesivo e também como selante, possui uma densidade aproximadamente igual a 0.951 g/cm^3 e o seu ponto de amolecimento é $82 \text{ }^\circ\text{C}$. O Elvax apresenta uma cristalinidade mais baixa do que o homólogo polímero de etileno; é mais flexível a baixas temperaturas e possui uma boa resistência à ruptura e ao impacto, é permeável ao oxigénio e dióxido de carbono. Contudo, as suas propriedades mecânicas são bastante afectadas pelo aumento de temperatura.^a

IV.1 Materiais

O Elvax, foi fornecido pela Solvax Interlox Ltd (UK), os HDL's usados, HDL-estearato e o HDL-DSS, são produtos comerciais da Chamotte Holdings South Africa com composição correspondente a 2.1:1 (Mg:Al).

IV.2 Procedimentos

IV.2.1 Organofilização da argila

A organofilização das argilas foi feita de acordo com o procedimento descrito por Nhlapo *et al.* (2008). 20 g de HDL- $\text{CO}_3[\text{Mg}_{0,689}\text{Al}_{0,311}(\text{OH})_2][(\text{CO}_3)_{0,159} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]$ (0,0852 mol Al), 33,3 g de ácido esteárico (0,017 mol), e 40 g de surfactante DSS (0,139 mol) foram suspensos em 1,5 L de água destilada. A mistura foi aquecida até $80 \text{ }^\circ\text{C}$ e mantida a esta temperatura durante 9 h e depois deixou-se arrefecer durante a noite. Foi adicionado NH_4OH para conservar o $\text{pH} = 10$. Este ciclo foi repetido quatro vezes.

Duas porções de ácido esteárico (33,3 g) foram acrescentadas após os primeiros dois ciclos, de modo a alcançar a quantidade global pretendida de 100 g. No último ciclo a mistura foi simplesmente deixada em agitação durante 9 h sem adição de ácido. Os sólidos foram recuperados

^a www.matweb.com

por centrifugação lavados uma vez com água destilada, quatro vezes com etanol e depois uma vez com acetona. Depois de cada lavagem os sólidos foram recuperados do líquido por centrifugação. Em alguns casos o produto foi depois purificado por extracção de *Soxhlet* com etanol para remover o excesso de ácido esteárico.

IV.2.2 Preparação dos Nanocompósitos

As amostras de argilas organofilizadas e do polímero foram secos num forno de vácuo por uma noite. Após a secagem as amostras foram pesadas para produzir essencialmente três concentrações da argila organofilizada, 3, 5 e 8%, e conservadas em plásticos zipados para a composição e colocadas num excicador.

A composição foi feita num misturador Plasticorder Brabender (Duisburg EHT50, Alemão). Este misturador consiste de dois parafusos e a sua constituição completa é mostrada na figura 7. O misturador é equipado com dois parafusos que contêm lâminas e o volume do misturador depende do tipo de lâminas montadas. A mistura foi feita durante 6 min a uma velocidade de 120 rpm. A temperatura de operação foi mantida em 90 °C, de acordo com o objectivo do trabalho.

Os compósitos assim produzidos foram levados a micro-injecção para a produção de espécimenes para os ensaios posteriores. Esta moldagem foi feita num microinjector DACA (EUA) a 90°C.

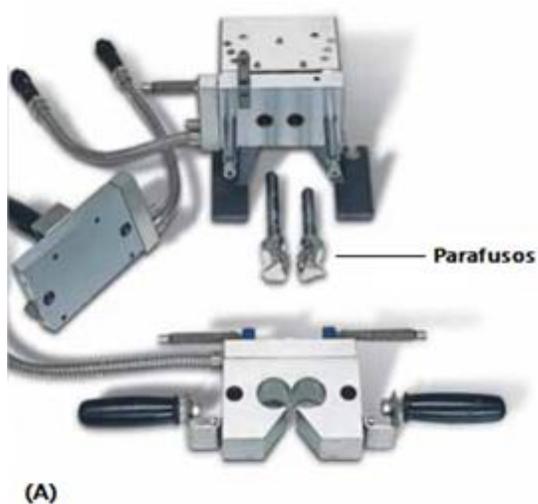


Figura 7: Estrutura da montagem do misturador (A) Estrutura dos parafusos (B), a seta indica o parafuso usado na moldagem.

(Fonte: The Brabender^R group)

IV.3 Caracterização

Os difractogramas de raios-X foram obtidos em um difractómetro XRD 3003 θ/θ (Seifert FPM Freiberg/Sa), utilizando uma fonte de cobre e monocromador por sistema multilamelar primário para seleccionar a região de emissão de $K\alpha$ do cobre. A diferença de potencial da fonte foi de 40 kV e a corrente de 30 mA. Os padrões foram obtidos com uma velocidade de passo de 10 s por cada pico.

Os espectros de FTIR foram obtidos em um espectrofotómetro Bruker Opus, usando o método de reflectância total atenuada (ATR). As micrografias de microscopia electrónica de transmissão TEM foram obtidas em um JOEL JEM-2100F. As análises termogravimétricas foram realizadas em um instrumento TGA/SDTA A851 Toledo Mettler. Aproximadamente 20 mg foram colocados em 150 μ L de alumina e submetida a aquecimento com uma velocidade de 10⁰C/min desde a temperatura ambiente até 800⁰C.

V. RESULTADOS

V.1 Morfologia dos Nanocompósitos

A morfologia dos compósitos foi analisada, usando dois métodos, a difracção de raios-X e a microscopia de transmissão electrónica.

V.1.1 Difracção de Raios-X

As análises de difracção de raios-X foram realizadas para os compósitos Elvax/HDL-estearato e Elvax/HDL-DSS e no polímero puro. O Elvax puro é um material amorfo, não apresenta nenhum pico característico em DRX. Os picos observados nos difractogramas das amostras dos compósitos são devidos à presença do material cristalino (HDL-DSS e HDL-estearato) na matriz do Elvax (Figura 8). Aparentemente não ocorreu alteração nas posições das reflexões produzidas pelos materiais cristalinos.

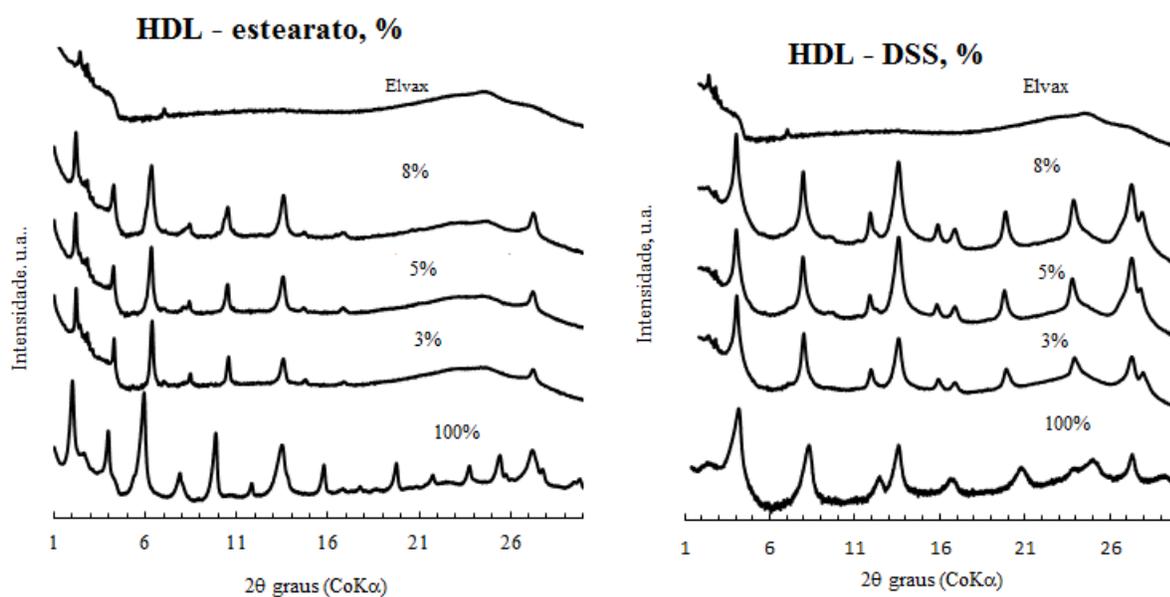


Figura 8: Difractogramas de XRD dos compósitos. (A) Elvax/HDL-estearato, e (B) Elvax/HDL-DSS.

V.1.2 Microscopia Electrónica de Transmissão

As micrografias de microscopia electrónica de transmissão mostram que os compósitos sintetizados apresentam dimensões nanométricas. Através de micrografias de TEM é possível observar que as lamelas dos HDL's (pontos escuros na imagem) estão distribuídos de maneira aleatória na matriz polimérica (partes claras da imagem).

V.2 Identificação dos Compostos

V.2.1 Espectroscopia de Infra-Vermelho com transformada de Fourier

Todos os compostos apresentam uma banda longa e intensa em torno de 3100 a 3600 cm^{-1} , que é atribuída às vibrações de estiramento de grupos OH referentes aos hidroxilos dos HDL's e das moléculas de água. O alongamento do grupo éster é observado a 1734 cm^{-1} , as bandas de vibração do ião sulfato são observadas a 1125 cm^{-1} , as de 1725 cm^{-1} são devidas ao ião carboxilato do estearato, abaixo de 800 cm^{-1} são observadas bandas devido a ligações metal-oxigénio MO. Uma relação mais detalhada das bandas e as respectivas vibrações é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2: Relação das bandas de vibração dos compostos analisados

Grupo Químico	Bandas de Vibração (cm^{-1})	Tipo de vibração
C-H	2846 e 2916	Estiramento
	1368 e 1472	Deformação
O-H	3100 a 3600	Estiramento
RCOOR	1734	Alongamento
RCOO ⁻	1725	-----
SO ₄ ²⁻	1125	-----
MO	<800	-----

V.3 Análise Térmica

V.3.1 Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial

As curvas de análise térmica dos compósitos mostraram resultados no geral muito semelhante para todas as experiências. Para as amostras analisadas foi possível distinguir dois picos

endotérmicos das etapas de decomposição. As temperaturas de perdas de massa estão apresentadas nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3: Sumário dos resultados das análises termogravimétricas dos compósitos de Elvax/HDL – estearato

Amostra	$T_{0.1}$	$T_{0.5}$	$\Delta T_{0.1}$	$\Delta T_{0.5}$	$T_{\text{máx}}$, °C		Resíduo (%)
	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(1)	(2)	
Elvax	354	466	-	-	365	483	0.46
Elvax + 3% HDL estearato	352	467	-2	1	363	479	0.76
Elvax + 5% HDL estearato	350	468	-4	2	358	479	0.99
Elvax + 8% HDL estearato	350	465	-4	-1	363	478	1.34

$T_{0.1}$ – temperatura onde 10% da massa foi consumida; $T_{0.5}$ – temperatura onde 10% da massa foi consumida

Tabela 4: Sumário dos resultados das análises termogravimétricas dos compósitos de Elvax/HDL – dodecil sulfato de sódio

Amostra	$T_{0.1}$	$T_{0.5}$	$\Delta T_{0.1}$	$\Delta T_{0.5}$	$T_{\text{máx}}$, °C		Resíduo (%)
	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(1)	(2)	
Elvax	354	466	-	-	365	483	0.46
Elvax + 3% HDL DSS	354	469	0	3	363	483	1.48
Elvax + 5% HDL DSS	355	468	1	2	358	484	3.24
Elvax + 8% HDL DSS	352	468	-2	2	375	482	3.86

$T_{0.1}$ – temperatura onde 10% da massa foi consumida; $T_{0.5}$ – temperatura onde 10% da massa foi consumida

VI. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

VI.1 Morfologia

Para verificar a esfoliação do HDL's nos compósitos usamos o XRD. A esfoliação completa da argila no compósito deve ser sinalizada pelo desaparecimento das reflexões das argilas na difracção de raios-X. Contudo, nem sempre o desaparecimento das reflexões representa a esfoliação das argilas. O desaparecimento pode resultar de uma diluição abaixo dos níveis de sensibilidade do método. Por esta razão a esfoliação deve ser confirmada com auxílio de outros métodos auxiliares, como a TEM e a reologia, por exemplo (Wagener e Reisinger, 2003).

VI.3.1 Elvax/HDL-estearato compósitos

O difractograma das amostras dos compósitos produzidos a partir de HDL – estearato apresentado na Figura 8A mostra que não houve uma grande alteração na distância interlamelar. Surpreendentemente há, de acordo com os resultados aqui obtidos, uma ligeira redução na distância basal nos compósitos obtidos (vide Tabela 3). Chen *et al.* (2004) observaram um comportamento idêntico (diminuição da distância basal) em compósitos de polietileno de baixa densidade intercalado com HDL's de Zn e Al. Atribuíram este comportamento a eventual perda de água contida nas galerias do HDL. Os mesmos autores assumem que este comportamento é indiciador de que o polímero não foi introduzido nas galerias do HDL.

Por outro lado algumas das reflexões presentes no material cristalino (HDL-estearato) não aparecem nos compósitos, especialmente os de ordem superior. São exemplos os picos presentes na posição $2\theta = 25.42^\circ$, cuja intensidade diminui e o pico na posição $2\theta = 19.75^\circ$ que desaparece completamente. Há também uma redução na intensidade dos picos nos compósitos. Esta redução e desaparecimento podem ser atribuídos a uma esfoliação não completa como foi observado por Chen *et al.* (2004) e Costa *et al.* (2005). Segundo estes autores esta situação é indicativa de uma esfoliação não completa, afirmação que segundo eles foi comprovada pelas imagens de TEM. O aumento da concentração do HDL nos compósitos provaca a diminuição da distância basal, a Tabela 5 mostra em pormenor o comportamento dos materiais com a adição do HDL.

Tabela 5: Posição da primeira reflexão do HDL – estearato nas amostras de compósitos produzidos

HDL-est.	2θ , ($^{\circ}$)	Counts	Intensidade relativa	θ (rad)	d (nm)
3	2.208	148152	1.00	0.019268	4.646
5	2.191	148152	1.00	0.019120	4.682
8	2.191	304294	2.05	0.019120	4.682
100	1.998	216747	1.46	0.017436	5.134

Um olhar panorâmico a morfologia dos compósitos preparados (Figura 9) com 5% de HDL – estearato mostra que ainda existem cristais não dispersos de forma uniforme na matriz do polímero (Figura 9A). Estes cristais apresentam-se na forma de grumos na superfície do polímero. Uma observação mais pormenorizada mostra que os cristais apresentam-se como pequenas placas distribuídas de forma aleatória e sem uma morfologia uniforme (Figura 9B).

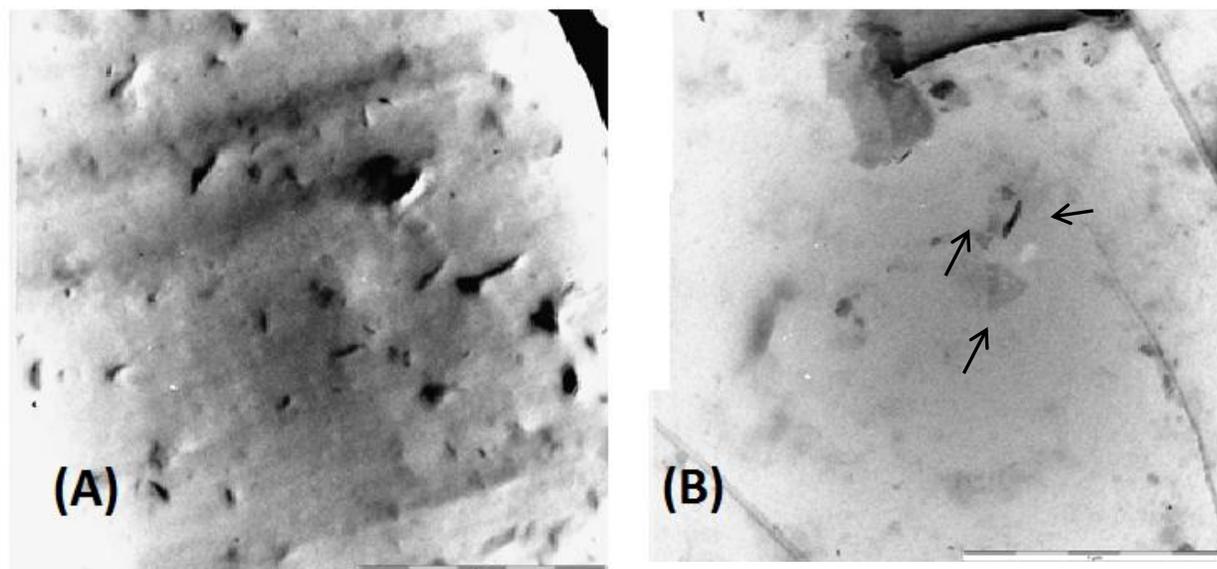


Figura 9: Imagens de TEM de compósitos de Elvax/HDL–estearato (5%) obtidas a baixa magnificação. (A) 5 μm ; (B) 1 μm .

Imagens obtidas com maior magnificação mostram que estes grumos de cristais são constituídos por pequenos aglomerados que coalesceram durante o processo de preparação como se pode ver da Figura 10A. Estes aglomerados são constituídos por um número limitado de lamelas do HDL mantidas juntas como pode ser visto na Figura 10B. Com base nestas imagens pode-se considerar que só se conseguiu um microcompósito convencional.

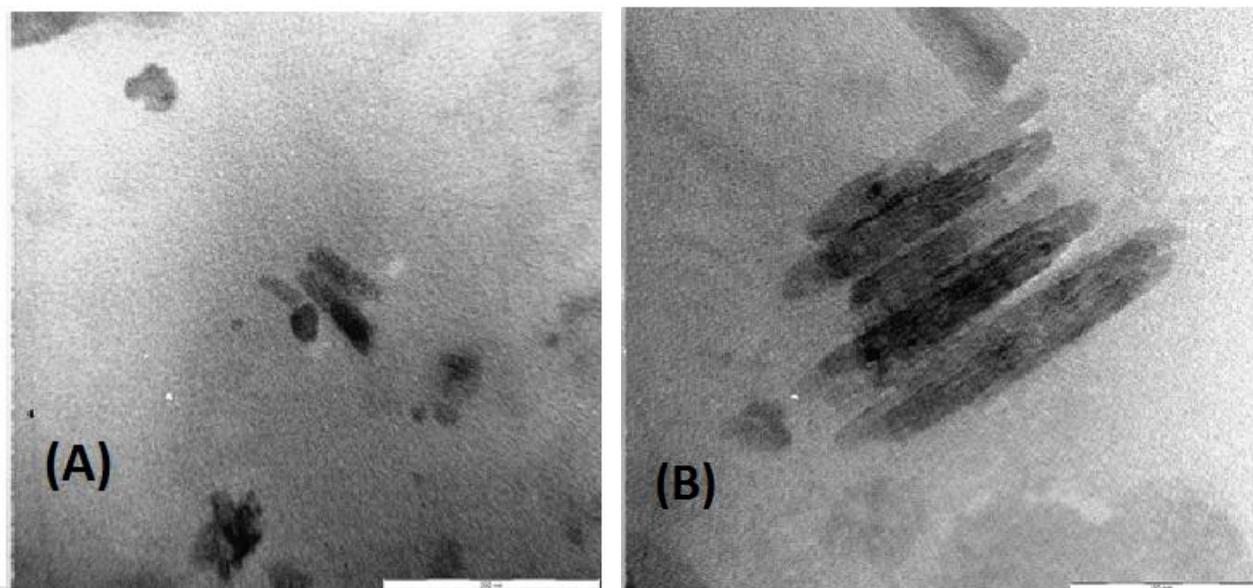


Figura 10: Imagens de TEM de compósitos de Elvax/HDL–estearato (5%) obtidas com alta magnificação. (A) 200 nm; (B) 50 nm.

Estas imagens de TEM sugerem a obtenção de um microcompósito no lugar de um nanocompósito tal como se pretendia. A obtenção de imagens clássicas que mostrem a esfoliação, onde lamelas mais ou menos isoladas são observadas, como a ilustrada na Figura 11, depende da orientação (Boo *et al.*, 2007; Chen e Qu, 2003). A Figura 12 mostra alguns cristais (hexagonais) isolados, evidenciados pelas setas.



Figura 11: Dispersão de argila em matriz de uma resina epoxi extraída da literatura.

(Trantafillides *et al.*, 2002).

A Figura 12 mostra também a existência de tactóides^b, destacados como sendo a parte mais escura na imagem, compostos por um número limitado de lamelas.

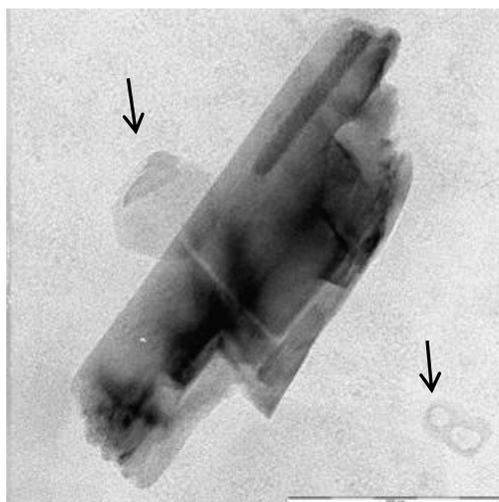


Figura 12: Microfotografia do compósito de Elvax/HDL-estearato (5%) obtida com magnificação de 200 nm.

VI.1.2 Elvax/HDL-DSS compósitos

Os difractogramas de amostras de compósitos produzidos a partir de HDL-DSS apresentados na Figura 8B mostram que houve uma alteração ligeira na distância interlamelar. A distância interlamelar aumentou ligeiramente (vide Tabela 4). Este aumento da distância basal é atribuído à presença de argila nas galerias do polímero. De acordo com estes resultados a extensão da esfoliação do HDL no polímero é classificada como parcial, a julgar pelo aumento da distância basal podemos afirmar que a esfoliação não foi completa.

Outra evidência que aponta para a esfoliação incompleta do HDL no polímero é a presença de picos de difracção característicos de material cristalino o que em primeira instância indica que a estrutura cristalina das argilas é conservada, contudo, segundo Herter (2010), a ausência de picos de difracção evidencia uma boa dispersão de HDL na matriz polimérica e também pode sugerir uma

^bPequeno aglomerado de cristais na estrutura do nanocompósito

esfoliação completa. Esta constatação reforça a ideia de uma dispersão parcial do HDL na matriz do polímero.

Tabela 6: Posição da primeira reflexão do HDL – DSS nas amostras de compósitos produzidos

HDL-DSS	2θ , ($^{\circ}$)	Counts	Intensidade relativa	θ (rad)	d (nm)
3	4.061	83697	0.56	0.0354	2.526
5	4.027	241651	1.63	0.0351	2.548
8	4.027	347851	2.35	0.0351	2.548
100	4.189	10043	0.07	0.0366	2.449

As imagens de TEM de baixa magnificação destes compósitos mostram uma distribuição mais ou menos homogénea dentro da matriz do polímero (Figura 13A). Observando a imagem (Figura 13B) pode-se observar que o tamanho dos cristais não é uniforme embora aparentem uma orientação preferencial. Esta morfologia foi também observada por Valera-Zaragoza *et al.* (2006) em Elvax com montmorilonite.

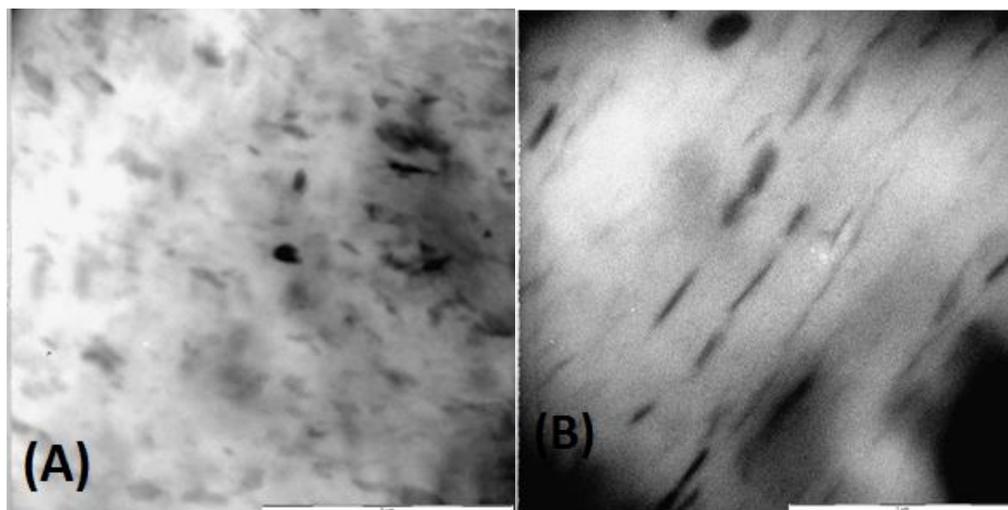


Figura 13: Imagens de TEM de baixa magnificação de compósitos de Elvax. HDL-DSS. (A) 5 μm ; (B) 1 μm

Imagens de elevada magnificação mostram que as partículas de HDL- DSS apresentam-se como aglomerados de um pequeno número de unidades de lamelas juntas (tactóides) (Figura 14A), às

regiões escuras na microfotografia. Pode ser também observada a tendência à orientação já referida anteriormente. Tactóides comparáveis aos obtidos no sistema Elvax/HDL – estearato (Figura 12) podem ser observados nas imagens dos compósitos do sistema Elvax/HDL-DSS, como mostra a Figura 14B. São também observáveis lamelas esfoliadas na matriz do polímero, destacadas pelas setas.

Estes resultados sugerem que os compósitos aqui obtidos têm uma morfologia mista, onde a intercalação coexiste com a delaminação (esfoliação). A existência de grumos como os observados na Figura 10B indica a existência de uma estrutura de microcompósito.

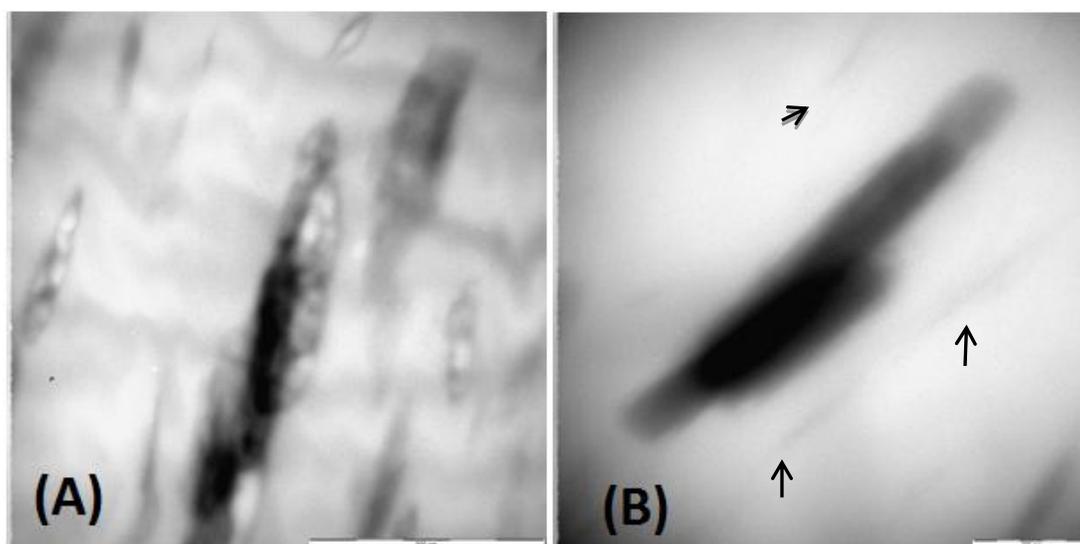


Figura 14: Imagens de TEM de alta magnificação de compósitos de Elvax. HDL-DSS. (A) 500 nm; (B) 200 nm

VI.2 Análises por Espectroscopia de Infra-Vermelho

As análises por FTIR foram conduzidas com o objectivo de confirmar a presença do HDL na matriz do polímero. Este método permite aferir se o material organofilizado sofreu significativa alteração ao interagir com o polímero.

VI.2.1 Compósitos de Elvax/HDL-estearato

A Figura 15 mostra os espectros de FTIR das amostras de compósitos de Elvax/HDL-estearato. Os espectros revelam uma larga banda na região de 3000 a 3600 cm^{-1} que resulta da superposição da banda muito larga centralizada a 3000 cm^{-1} que é devida à deformação axial de hidroxilos de ácidos carboxílicos caracterizados no estado condensado e da banda referente à deformação axial do grupo hidroxilo devido às águas presentes nos compósitos em volta de 3500 cm^{-1} (Caio, 2012). As bandas na região abaixo de 800 cm^{-1} estão relacionadas com vibrações do retículo cristalino MO (Caio, 2012; Cordeiro, 2008 e Manhique *et al.*, 2012).

As bandas observadas nas proximidades de 1630 cm^{-1} são devidas às deformações angulares simétricas de grupos hidroxilos em moléculas de água (Cordeiro, 2008). Bandas que representam o estiramento de C–O no Elvax são observadas a 1017 cm^{-1} . A vibração do grupo etileno é observada a 2846 cm^{-1} , e a banda a 1734 cm^{-1} representa a vibração do grupo carbonil (DicovIR-LC, 2008). O íão carboxilato dá origem a duas bandas, uma das quais, entre 1650 – 1550 cm^{-1} , é intensa e provém da deformação axial assimétrica, e a outra mais fraca, observada em torno de 1400 cm^{-1} , provém da deformação axial simétrica (Magagula *et al.*, 2009)

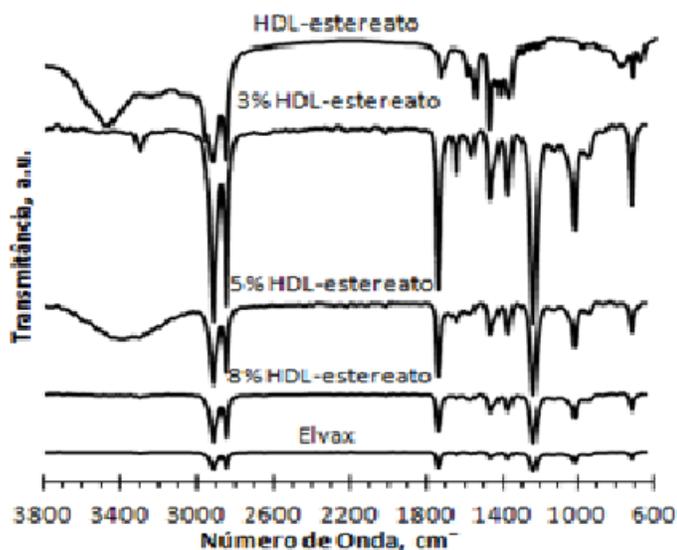


Figura 15: Espectro de FTIR dos compósitos de Elvax/HDL-estearato

VI.2.2 Elvax/HDL – Dodecil Sulfato de Sódio

A Figura 16 apresenta espectros de FTIR para compósitos do sistema Elvax/HDL-DSS, da argila HDL-DSS e do polímero puro. Assim como o estearato do HDL-estearato, o dodecil sulfato do HDL-DSS apresenta uma cadeia carbônica e, por isso, são observadas as bandas de deformação axial dos grupos metil e metileno. São observadas também todas as vibrações caracterizadas anteriormente em relação ao polímero.

Para comprovar que o anião dodecil sulfato realmente se encontra intercalado nas amostras dos compósitos, pode-se observar as bandas perto de 1230 cm^{-1} , 1016 cm^{-1} e 719 cm^{-1} que correspondem à deformação axial do grupo $\text{S} = \text{O}$, e do grupo $\text{C} - \text{S}$ respectivamente, pertencentes ao dodecil sulfato (Caio, 2012).

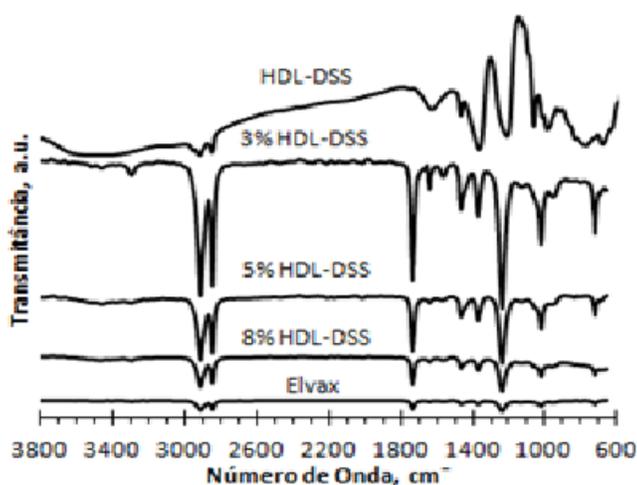


Figura 16: Espectros FTIR de compósitos de Elvax/HDL-DSS

VI.1 Análises Térmicas

VI.3.1 Compósitos de Elvax/HDL-estearato

A Figura 17 mostra a resposta termogravimétrica dos compósitos de Elvax/HDL – estearato. De acordo com estes resultados a estabilidade do polímero não foi afectada pela adição do nanoaditivo. A incorporação de nanoaditivos em matriz de polímeros leva ao aumento da temperatura de início da degradação. O polímero torna-se mais termicamente estável (Alexandre e Dubois, 2000). Alguns sistemas contudo podem apresentar um comportamento inverso, i.e., pode se observar um degradar da estabilidade térmica. Esta reacção pode-se dever à baixa estabilidade do compatibilizador orgânico (Gestí *et al.*, 2009; Peng *et al.*, 2010) ou à interacção entre a argila e o polímero (Du *et al.*, 2006).

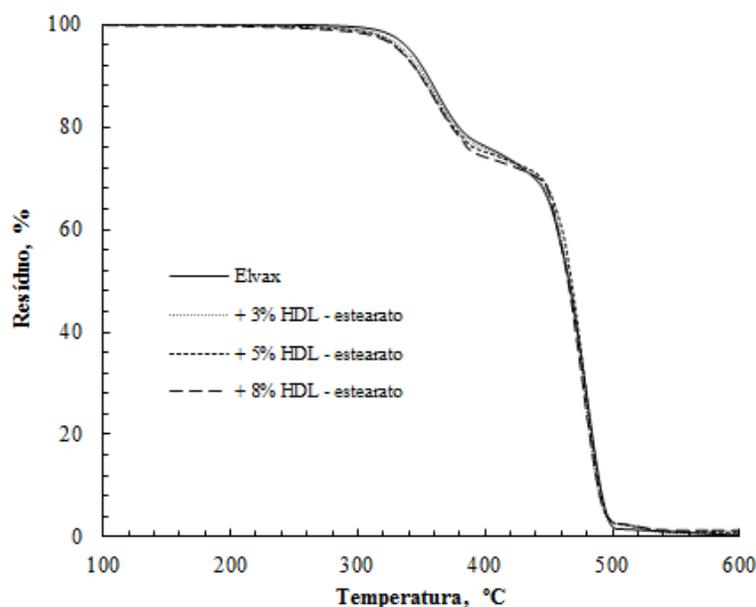


Figura 17: Curvas das análises termogravimétricas dos compósitos de Elvax/HDL-estearato

Os termogramas mostram duas regiões de perda de massa. O primeiro inicia a aproximadamente 250 °C e termina a 350 °C, com c.a. de 20% de perda de massa. Esta perda pode ser atribuída à desacetilação e eliminação do ácido acético associada, provavelmente, à eliminação de água superficial adsorvida e água interlamelar (Camino *et al.*, 2000; Oriakhi *et al.*, 1996; Zanetti *et al.*, 2001). Esta desacetilação conduz a formação do copolímero acetileno-etileno. A segunda, que começa a aproximadamente 390 °C e termina a 500 °C, com o máximo observado a 483 °C, (Figuras 17 e 18), corresponde a degradação térmica do copolímero formado e leva a completa volatilização do polímero, sem formação de qualquer resíduo, acima de 600 °C (Camino *et al.*, 2000; Riva *et al.*, 2002; Zanetti *et al.*, 2001).

Os máximos nas derivadas dos termogramas (Figura 18), para os compósitos, encontram-se deslocados para temperaturas mais baixas, indicando uma rápida degradação dos compósitos comparativamente ao polímero em si. A presença de íons positivos na estrutura do nanoaditivo terá catalisado a desacetilação do Elvax, como foi observado por Zanetti *et al.*, 2001. Daí a razão de os máximos destas reacções ocorrerem a temperaturas mais baixas.

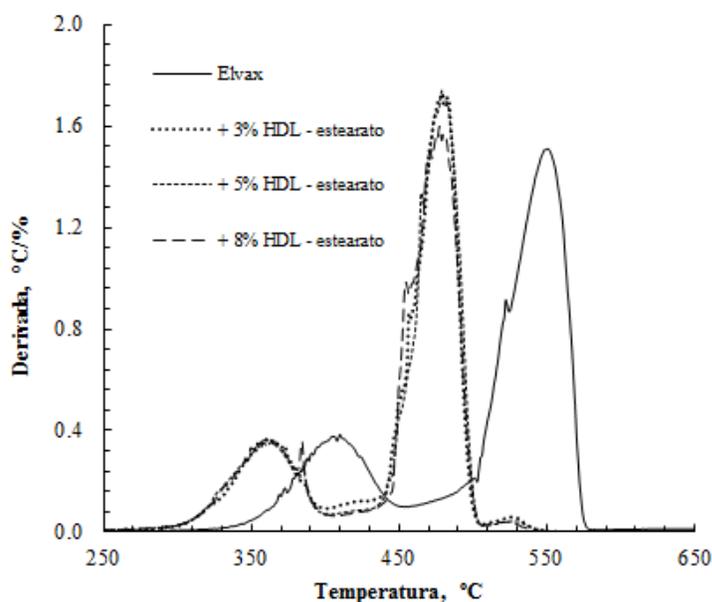


Figura 18: Derivadas dos termogramas de Elvax e dos compósitos de Elvax/HDL – estearato preparados

Os resultados apresentados na Tabela 3 mostram uma certa independência da quantidade adicionada do material inorgânico. Resultado idêntico foi obtido por Wang *et al.* (2011) com MgAl-HDL compatibilizado com oleato. A quantidade de resíduo aumenta com o aumento do teor do material inorgânico, como seria de esperar. Este resultado sugere a formação de um microcompósito clássico.

VI.3.2 Elvax/HDL – Dodecil Sulfato de Sódio

A Figura 18 mostra os termogramas de Elvax e dos compósitos preparados no presente trabalho. Os resultados mostram uma ligeira deterioração das propriedades do polímero original. A primeira perda de massa, a da desacetilação, tem o seu máximo a 363, 358 e 375 °C, para 3, 5 e 8% respectivamente, contra 365 °C registado para o polímero puro (Figura 19 e 20). Esta deterioração das propriedades pode ser também atribuída ao efeito catalítico do HDL como já foi referido no parágrafo anterior (III.6.1). Neste sistema também o comportamento térmico dos compósitos é independente da quantidade de nanoaditivo que foi adicionada. O comportamento não muda com o aumento da concentração do aditivo (Figuras 18 e 20).

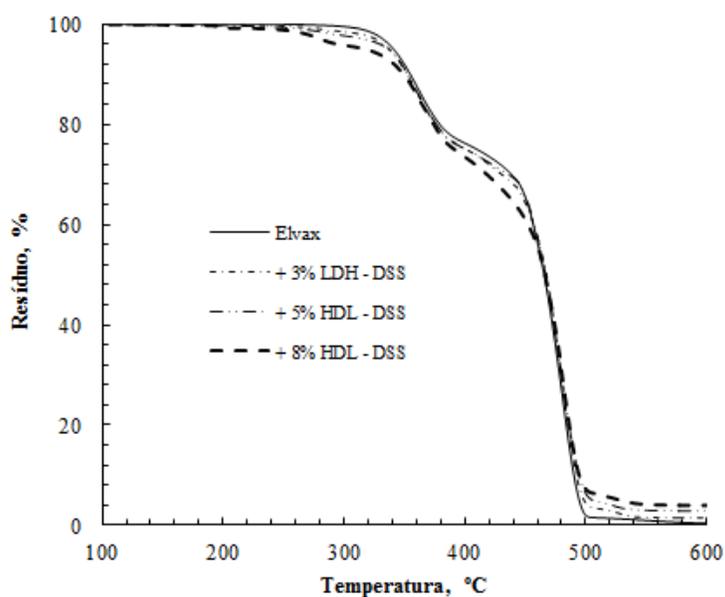


Figura 19: Curvas das análises termogravimétricas de Elvax e dos compósitos de Elvax/HDL-dodecil sulfato de sódio

A quantidade de resíduo formado aqui é relativamente maior que a formada nos compósitos de HDL compatibilizado com estearato. No sistema anterior o máximo de resíduo obtido foi de 1.3%, obtido no compósito de 8%. Para o HDL compatibilizado com dodecil sulfato foram obtidos quase 4% para a mesma concentração de HDL (Tabela 4).

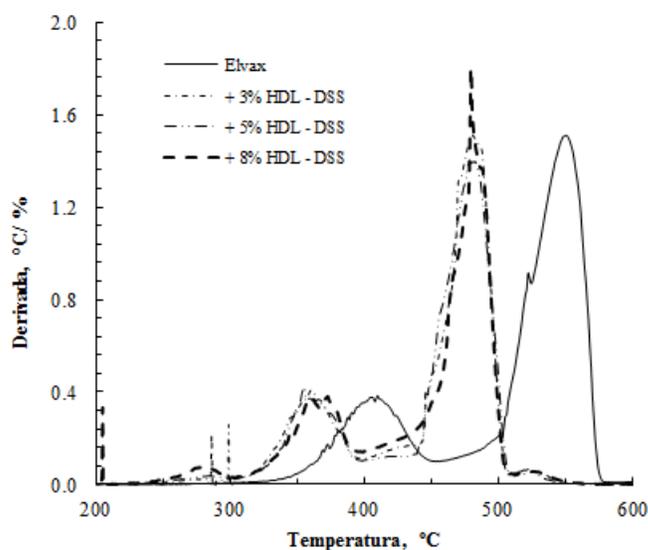


Figura 20: Derivadas dos termogramas de Elvax e dos compósitos de Elvax/HDL – dodecil sulfato de sódio preparados

IV.4 Análise Comparativa dos Compósitos Obtidos

O presente estudo produziu dois tipos de compósitos a base do polímero Elvax (polietileno vinil acetato), ou EVA. O aditivo usado é um hidróxido duplo lamelar da família da hidrotalcite (MgAl-HDL) compatibilizado com estearato e com dodecil sulfato (Nhlapo *et al.*, 2008). A utilização de dois compatibilizadores permitia avaliar a influência do compatibilizador na intercalação de HDL. O tipo de compatibilizador pode jogar um papel importante na compatibilização, como foi observado por Zanetti *et al.* (2001). Este trabalho tinha como principal objectivo verificar a possibilidade de obtenção de nanocompósitos deste sistema pelo método de processamento de fusão.

De acordo com os resultados de XRD não foi possível obter nanocompósitos nos dois sistemas. Os difractogramas mostrados na Figura 8 mostram que a estrutura obtida é de um microcompósito. De facto as imagens de TEM mostram que estes materiais apresentam tactóides com variado número de unidades lamelares, que dão origem às reflexões observadas nos difractogramas. Pode-se observar isto nas Figuras 12 e 13, por exemplo. Nestas mesmas imagens podem ser observadas também lamelas isoladas na matriz polimérica (Figuras 9e 14B). Estas dispersões explicam a

redução da intensidade de algumas linhas de reflexão nos difractogramas, com particular destaque para os compósitos de estearato. Estes resultados levam-nos a concluir que foi obtida aqui uma morfologia mista. Não foi atingida uma completa delaminação.

Um dos pressupostos que se tinha à partida era que as organoargilas se podiam decompor como resultado do tratamento térmico durante o processamento dos compósitos conforme observado por Nhlapo *et al.* (2008). Resultados de FTIR mostram não ter havido mudanças significativas quer na estrutura dos HDL's bem como na do polímero, em ambos os sistemas. Portanto a temperatura de operação não conduziu a um colapso da estrutura dos HDL's.

Os resultados das análises térmicas mostram que a presença de HDL na matriz do polímero não produziu efeitos benéficos significativos nas propriedades térmicas do material. Esta constatação remete-nos à ideia de que se terão formado microcompósitos no lugar de nanocompósitos como era desejado.

VII. CONCLUSÕES

Os resultados das análises da morfologia dos compósitos por XRD para amostras contendo HDL-estearato mostram que houve diminuição da distância basal e algumas reflexões presentes no material cristalino não aparecem nos compósitos. O pico localizado a $2\theta = 25,45^\circ$ observa uma diminuição de intensidade e o da posição $2\theta = 19,75^\circ$ desaparece completamente. E os picos dos compósitos observam uma redução de intensidade. Estas observações remetem-nos a ideia de que a esfoliação não foi conduzida até ao fim. Esta ideia é confirmada pelas micrografias de TEM de baixa magnificação que mostram cristais não dispersos de forma uniforme na matriz do polímero. Com base nestas observações consideramos que no lugar de nanocompósito, conseguiu-se um microcompósito convencional.

Os difractogramas da amostra de HDL-DSS mostram que houve um aumento na distância basal. Este aumento sugere que houve dilatação das galerias do polímero para albergar as organoargilas. As micrografias de elevada magnificação mostram um pequeno número de unidades de tactóides, contudo, é possível ver lamelas esfoliadas na matriz do polímero. Estas observações provam a presença de uma estrutura mista onde a intercalação e a esfoliação/delaminação coexistem. A existência de grumos remete-nos à existência de uma estrutura de microcompósito.

As análises de FTIR para amostras de Elvax/HDL-estearato, revelam espectros com uma banda larga na região de 3000 a 3600 cm^{-1} da deformação axial do OH de ácidos carboxílicos condensados. O ião carboxilato exhibe duas bandas sendo a primeira entre 1650 e 1550 cm^{-1} de deformação axial assimétrica, e outra em volta de 1400 cm^{-1} de deformação axila simétrica. Nos espectros de Elvax/HDL-DSS destacam-se em especial as bandas a 1230 e 719 cm^{-1} que correspondem a deformação do grupo S=O e do grupo C-S respectivamente. Em ambas amostras as bandas na região abaixo de 800 cm^{-1} representam ligações do retículo cristalino.

A estabilidade térmica do polímero não foi afectada pela adição das organoargilas de HDL-estearato, revelam as análises de TGA /DTG. Os termogramas mostram duas zonas de perda de massa, a primeira aproximadamente entre 250 a 350°C com perda de massa de 20% e a segunda a aproximadamente entre 390 a 500°C , com cerca 70% . Os termogramas de DTG revelam uma rápida

degradação dos compósitos em relação ao polímero. Nas amostras com adição de HDL-DSS os termogramas mostram uma ligeira deterioração das propriedades do polímero original. Esta deterioração pode ser vista na primeira zona de perda de massa entre 358 a 375 °C com máximo a 363 °C para 3, 5 e 8% de HDL-DSS contra 365 °C do polímero original.

VIII. RECOMENDAÇÕES

Recomendamos que mais trabalhos sejam feitos nesta área, aumentando o tempo de processamento dos materiais e empregando outras técnicas de modo a esclarecer o comportamento das organoargilas. Recomendamos também, que se apetreche o nosso departamento com equipamento de instrumentação, de modo a ajudar que mais trabalhos e de maior profundidade e qualidade sejam feitos nesta e noutras áreas de investigação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alexandre, M. e Dubois, P. (2000) Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Materials Science and Engineering*, **28**:1-63.
- Boo, W. J, Sun, L., Liu, J., Moghbelleh, E., Clearfield, A., Sue, H., Pham, H., Verghese, N. (2007) Effect of Nanoplatelet dispersion on Mechanical Behavior of Polymer Nanocomposites, *Journal of Polymer Science B*, **45**:1459-1469.
- Boo, W.J., Sun, L.Y., Liu J., Clearfield, A., Sue, H.-J., Mullins, M.J., Pam, H. (2007) Morphology and mechanical behavior of exfoliated epoxy/ α -zirconium phosphate nanocomposites, *Composites Science and Technology*, **67**:262-269
- Botan, R., Nogueira, T.R., Lona, L.M.F. E Wypych, F. (2011) Síntese e Caracterização de Nanocompósitos Esfoliados de Poliestireno – Hidróxido Duplo Lamelar via Polimerização *in situ*, *Polímeros*, **21**[1]:34-38.
- Caio, T. R. N. (2012) Síntese de nanocompósitos a partir de metacrilato de metila e hidróxidos duplos lamelares, *Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Química*, Campinas-São Paulo, Brasil
- Camino, G., Sgobbi, R., Zaopo, A., Colombier, S. e Scelza, C. (2000) Investigation of flame retardancy in EVA, *Fire and Materials*, **24**:85-90
- Cardoso, L.P. (2006) Estudo da Aplicação de Hidróxidos Duplos Lamelares na Remoção e Libertação de Pesticidas. *Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo - Química*, Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil
- Carrado K. A., Kostapapas A., Suib, S. L. (1988) Layered Double Hydroxides (LDHs). *Solid State Ionics*. **26**[2]:77-86
- Chen, W., Feng, L. e Qu, B. (2004) Preparation of Nanocomposites by Exfoliation of ZnAl Layered Double Hydroxides in nonpolar LLDPE Solution, *Chemistry of Materials*, **16**:368-370
- Chen, W., Qu, B. (2003) Structural characteristics and thermal properties of PE-g-MA/MgAl-LDH exfoliation nanocomposites synthesized by solution intercalation, *Chem. Mater* **15**(16):3208-3213

- Cordeiro, C. S. (2008) Compostos Lamelares como Catalisadores Heterogêneos em Reações de (trans)esterificação, (M)etilação. *Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná*, Curitiba - Brasil.
- Costa, F. R., Abdel-Goad, M., Wagenknecht, U., & Heinrich, G. (2005) Nanocomposites based on polyethylene and Mg–Al layered double hydroxide. I. Synthesis and characterization, *Polymer*, **46**:4447- 4453
- Crepaldi, E.L e Valim, J.B. (1998) Hidróxidos Duplos Lamelares: Estrutura, Propriedades e Aplicações – Dept^o de Química: *Faculdade de Ciências e Letras de Ribeirão Preto – Univesrsidade de São Paulo*, São Paulo, Brasil
- DiscovIR-LC, (2008) Analysis of Polymer Blends by GPC – FTIR. *Spectra Analysis, Inc*
- Du, L., Qu, B., Meng, Y. e Zhu, Q. (2006) Structural characterization and thermal mechanical properties of poly(propylene carbonate)/MgAl-LDH exfoliation nanocomposite via selection intercalation, *Composites Science and Technology*, **66**:913-918
- Gestí, S., Zanetti, M., Lazzari, M., Franco, L. e Puiggáli, J. (2009) Degradable polyoctametylenesuberate/clay nanocomposites. Crystallization studies by DSC and simultaneous SAXS/WaxS synchrotron radiation, *European Polymer Journal*, **45**:398-409
- Herter, F.F. (2010) Desempenho de Compósitos Tri-Componente Epoxi/Fibra de Vidro/Hidróxidos Duplos Lamelares, *Trabalho de Diplomação, Universidade Federal do Rio Grande de Sul – Escola de Engenharia*, Rio Grande do Sul, Brasil
- Kuma K.Paplawsky W., Gedulim B.e Arrhenius G. (1989) Mixed-valence hydroxides as bio-organic host minerals. *9th International Conference of Origins of Life*, Praga
- Magagula, B., Nlhapo, N., Focke, W. W. (2009) Mn₂Al-LDH and Co₂Al-LDH-stearate as photodegradants for LDPE film, *Polymer Degradation and Stability*, **94**:947-954
- Manhique A., Focke W.W., Leuteritz A., Madivate C. (2012) Layered Double Hydroxides as Nano Additives in Poly(ε-caprolactone), *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, [**1**]:114-123.
- Mignoni, M.L. (2008) Síntese, Caracterização e Aplicação de Monocompósitos Polímero-Argila, *Universidade Federal do Rio grande do Sul - Programa de Pós – Graduação em Ciência dos Materiais*, Porto Alegre, Brasil

- Nhlapo, N., Motumi, T., Landman, E., Verryn, S. M. C., Focke, W. W. (2008) Surfactant-Assisted Fatty Acid Intercalation of Layered Double Hydroxides, *Journal of Materials Science*, **43**:1033-1043.
- Oriakhi, C. O., Farr, I. V., Lerner, M. M. (1996) Incorporation of poly(acrylic acid), poly(vinylsulfonate) and poly(styrenesulfonate) within layered double hydroxides. *Journal of Materials Chemistry*, **6**[1]:103-107
- Peng, H., Han, Y., Liu, T., Tjiu, W. C., He, C. (2010) Morphology and thermal degradation behavior of highly exfoliated CoAl-layered double hydroxide/polycaprolactone nanocomposites prepared by simple solution intercalation, *Thermochimica Acta*, **502**:1-7
- Riva, A., Zanetti, M., Braglia, M., Camino, G., Falqui, L. (2002) Thermal degradation and rheological behaviour of EVA/montmorillonite nanocompósitos, *Polymer Degradation and Stability*, **77**:299-304
- Roy A. de, Forano C., El Malki K., Besse J.P. (1992) Anionic clays: Trends in Pillaring Chemistry, *1.ed., New York, Van Nostrand Reinhold*, **2**(7):108-169
- Silvério, F. (2009) Preparação e Caracterização de Materiais Híbridos Formados Pela Interação entre Hidróxidos Duplos Lamelares e Siliconas Aniônicas, *Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil*
- Trantafillidis, C.S., LeBaron, P.C., Pinnavaia, T.J. (2002) Thermoset Epoxy-Clay Nanocomposites: The Dual Role of α , ω -Diamines as Clay Surface Modifiers and Polymer Curing Agents, *Journal of Solid State Chemistry*, **167**:354-362
- Valera-Zaragoza, M., Ramírez-Vargas, E., Medellín-Rodríguez, F.J. e Huerta-Martínez, B.M. (2006) Thermal stability and flammability properties of heterophasic PP-EP/EVA/organoclay nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, **91**:1319-1325
- Wagener, R., Reisinger, T. J. G. (2003) A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocompósitos, *Polymer*, **44**:7513-7518
- Wang, X., Rathore, R., Songtipya, P., Jimenez-Gasco, M. M., Manias, E., Wilkie, C. A. (2011) EVA-layered double hydroxide (nano)composites: Mechanism of fire retardan, *Polymer Degradation and Stability* **96**(3):301-313

Zanetti, M., Camino, G., Thomann, R., Mulhaupt, R. (2001) Synthesis and thermal behaviour of layered silicate-EVA nanocomposites, *Polymer*, **42**:4501-4507