



PUCRS

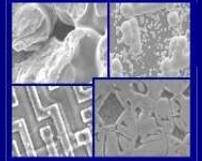
PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia

Faculdade de Física

Faculdade de Química



PGETEMA

**COMPÓSITOS DE POLIURETANO-ZnO E POLIURETANO-SiO₂:
EFEITO DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO**

RAFAEL RIBEIRO SOARES

QUÍMICO INDUSTRIAL E LICENCIADO QUÍMICO

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

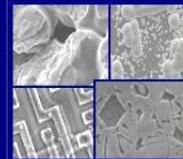
Agosto, 2012



PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

COMPÓSITOS DE POLIURETANO-ZnO E POLIURETANO-SiO₂: EFEITO DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO

RAFAEL RIBEIRO SOARES

QUÍMICO INDUSTRIAL E LICENCIADO QUÍMICO

ORIENTADOR: PROF(a). DR(a).Rosane Ligabue

CO-ORIENTADOR: Prof(a). Dr(a).Jeane Dullius

Trabalho realizado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Trabalho vinculado ao Projeto Finep - NANODAP- DESENVOLVIMENTO DE NANODISPERSÕES AQUOSAS DE POLIURETANO ATRÁVES DE NANOCARGAS INORGÂNICAS COMERCIAIS E SUAS APLICAÇÕES EM TINTAS ESPECIAIS.

**Porto Alegre
Agosto, 2012**

*“A mente que se
abre a uma nova
ideia, jamais
voltará ao seu
tamanho original”*

(Albert Einstein)

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho a minha família, por tudo que são e representam para mim.

A minha namorada Gabriela Krestchmann que está sempre ao meu lado me apoiando em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à orientação da professora doutora Rosane Ligabue, que foi a principal responsável pelo meu amadurecimento e crescimento como pesquisador, desde o início da graduação.

A professora doutora Jeane Dullius minha co-orientadora pelo apoio desde muito antes do início do mestrado.

Agradeço em especial a Dra Viviane pelo apoio e ajuda para que esse trabalho se realizasse.

Aos professores doutores Sandra Einloft e Carlos Carone pelos ensinamentos e ajudas pertinentes em todos os momentos necessários.

Aos colegas Cláudia e Wesley pela participação na etapa final deste trabalho.

Agradeço a todos os colegas de laboratório no qual convivi e aos momentos de descontração e ajuda da Aline e Emanuelle.

A empresa Noxkeller pelo apoio, suporte e confiança em meu trabalho, em especial a Adriano Campani e Francisco Fava.

A todos os funcionários da Faculdade de Química.

À FAQUI e ao PGETEMA pela estrutura oferecida.

À PUCRS pela bolsa concedida.

Muito Obrigado a Todos!



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
FACULDADE DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

COMPÓSITOS DE POLIURETANO-ZNO E POLIURETANO-SIO2 EFEITO DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO

1999
1999
1999

CANDIDATO: RAFAEL RIBEIRO SOARES

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

DRA. ROSANE ANGÉLICA LIGABUE - ORIENTADORA

DRA. JEANE ESTELA DE LIMA DULLIUS - CO-ORIENTADORA

BANCA EXAMINADORA

DRA. VIVIANE DE LIMA - DA ENGENHARIA QUÍMICA - UNIVERSIDADE FEEVALE

DRA. SANDRA MARA OLIVEIRA EINLOFT - DO PGETEMA/FENG - PUCRS

PUCRS

Campus Central
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Sala 103 - CEP: 90619-900
Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625
E-mail: engenharia.pg.materiais@puhrs.br
www.puhrs.br/feng

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	4
AGRADECIMENTOS.....	5
SUMÁRIO	7
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS.....	12
LISTA DE QUADROS	13
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	14
RESUMO.....	16
ABSTRACT.....	17
1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	21
2.1. Objetivos Específicos	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1. Dispersões aquosas de poliuretano.....	22
3.1.1. Síntese de dispersões aquosas de poliuretano	24
3.1.1.1. Processo do pré-polímero.....	24
3.1.1.2. Processo da acetona	25
3.2. Nanocompósitos	26
3.3. Cargas inorgânicas	29
3.3.1. Óxido de zinco	31
3.3.2. Sílica	34
3.3.2.1. Sílica proveniente de casca de arroz	37
4. MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1. Sínteses dos compósitos poliméricos	41
4.1.1 Dispersão aquosa de poliuretano	41
4.1.2. Método 1 - <i>in situ</i> (NC1).....	43
4.1.4. Método 2 - Mistura física (NC2)	43
4.2. Técnicas de Caracterização	44
4.2.1 Preparação dos filmes de PU e compósitos PU/ZnO e PU/SCCA.....	44
4.2.2. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	45

4.2.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	45
4.2.4. Análise Termogravimétrica (TGA).....	45
4.2.5. Análise Dinâmico Mecânica (DMA).....	45
4.2.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	46
5. RESULTADOS E DISCUÇÕES	47
5.1. Compósitos PU/ZnO.....	47
5.1.1 Método <i>in situ</i> (NC1)	48
5.1.2. Método de mistura física (NC2)	54
5.1.3. Comparação entre os métodos NC1 e NC2.....	59
5.2. Compósitos DAP/ Sílica de Casca de Arroz (SCCA)	60
5.2.1 Método <i>in situ</i> (NC1)	61
5.2.3. Método de mistura física NC2	67
5.2.4. Comparação entre os métodos NC1 e NC2.....	72
6. CONCLUSÕES	74
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	76
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Diagrama esquemático das micelas formadas por (a) poliuretanos catiônicos e (b) poliuretanos aniônicos em água (Chattopadhyay, 2007).	24
Figura 3.2. Estrutura molecular do DMPA.(Oliveira, 2008)	25
Figura 3.3. Estrutura genérica da cadeia do PU obtido através do processo do pré-polímero (Nanda, 2006).	25
Figura 3.4. Principais formas de partículas: a) esféricas, b) granulares, c) lamelares e d) fibrilares.	30
Figura 3.5. Estruturas cristalinas de ZnO: (a) Sal de rocha, (b) Blenda de zinco e (c) Wutzita, onde as esferas em cinza e em preto representam o zinco e o oxigênio, respectivamente (Oliveira, 2009).	32
Figura 3.6. Microscopia eletrônica de varredura da carga ZnO em nanovaras (Zhang, 2009).	32
Figura 3.7. Representação da ligação entre SiO ₂ e uma cadeia polimérica (Shen, 2008)	36
Figura 3.8. Organograma de aplicação da cinza de casca de arroz a partir do beneficiamento do arroz. (Della,2001)	38
Figura 4.1. Esquema de reação para obtenção de poliuretano base água.	42
Figura 4.2. Esquema de reação do compósito de poliuretano via método 1 (NC1).	43
Figura 4.3. Esquema de reação do compósito de poliuretano via método 2 (NC2).	44
Figura 5.1. Micrografias da carga de ZnO utilizada.	47
Figura 5.2. Termogramas dos compósitos PU/ZnO via método NC1	48
Figura 5.3. Termograma de compósito com diferentes teores de ZnO com uma DAP (Raju, 2010).	49
Figura 5.4. Curva de tensão x deformação dos compósitos de PU/ZnO e padrão.	50
Figura 5.5. Espectros de FTIR da região de absorção do grupo NH dos compósitos PU/ZnO e padrão.	52

Figura 5.6. Espectros de FTIR da região de absorção do grupo C=O dos compósitos PU/ZnO e padrão.	52
Figura 5.7. Provável ligação de hidrogênio envolvendo grupos uretano com ZnO.(Raju, 2010).....	53
Figura 5.8. Micrografia dos filmes faturados por criogenia dos compósitos PU/ZnO e padrão.	53
Figura 5.9. Micrografias dos compósitos PU/ZnO (a-b) 1% ZnO e (c-d) 4% ZnO (Zhang, 2009).....	54
Figura 5.10. Termogramas dos compósitos PU/ZnO via método NC2.....	55
Figura 5.11. Curva de tensão x deformação dos compósitos PU/ZnO e do padrão via NC2.	56
Figura 5.12. Espectros de FTIR da região de absorção do grupo NH dos compósitos PU/ZnO e padrão.	57
Figura 5.13. Espectros de FTIR da região de absorção do grupo C=O dos compósitos PU/ZnO e padrão.	58
Figura 5.14. Micrografia dos filmes faturados por criogenia dos compósitos PU/ZnO e padrão.	59
Figura 5.15. Micrografias da carga de sílica SCCA utilizada.....	61
Figura 5.16. Termogramas dos compósitos PU/SCCA via método NC1.....	62
Figura 5.17. Curva de tensão x deformação dos compósitos PU/SCCA e do padrão pelo método NC1.	63
Figura 5.18. Espectros de FTIR da região de absorção do grupo NH dos compósitos PU/SCCA e padrão.	64
Figura 5.19. Espectros de FTIR da região de absorção do grupo C=O dos compósitos PU/SCCA e padrão.	65
Figura 5.20. Micrografia dos filmes faturados por criogenia dos compósitos PU/SCCA e padrão.	66
Figura 5.21. Micrografia dos filmes dos compósitos/sílica <i>in situ</i> . Padrão, 1, 3, 5 e 10% de sílica (Yuan, 2011).	67
Figura 5.22. Termogramas dos compósitos/SCCA via NC2.....	68

- Figura 5.23. Curva de tensão x deformação dos compósitos contendo SCCA pelo método NC2.69
- Figura 5.24. Espectros de FTIR da região de absorção do grupo NH dos compósitos PU/SCCA e padrão.70
- Figura 5.25. Espectros de FTIR da região de absorção do grupo C=O dos compósitos PU/SCCA e padrão.71
- Figura 5.26. Micrografia dos filmes fraturados por criogenia dos compósitos poliméricos de SCCA via NC2.....72
- Figura 5.27. Curva de tensão x deformação comparativa dos compósitos/ SCCA sintetizados com 1% de SCA.73

LISTA DE TABELAS

- Tabela 5.1. Valores das temperaturas inicial(T_i) e final de degradação (T_f), massa residual (%), T_g , módulo de Young (E) e alongamento (%) do PU padrão e dos compósitos PU/ZnO..... 49
- Tabela 5.2. Valores das temperaturas inicial(T_i) e final de degradação (T_f), massa residual (%), T_g , módulo de Young (E) e alongamento (%) do PU padrão e dos compósitos PU/ZnO..... 55
- Tabela 5.3. Valores das temperaturas inicial(T_i) e final de degradação (T_f), massa residual (%), T_g , módulo de Young (E) e alongamento (%) do PU padrão e dos compósitos PU/ZnO..... 60
- Tabela 5.4. Valores das temperaturas inicial (T_i) e final de degradação (T_f), massa residual (%), T_g , módulo de Young (E) e alongamento (%) do PU padrão e dos compósitos PU/SCA..... 62
- Tabela 5.5. Valores das temperaturas inicial (T_i) e final de degradação (T_f), massa residual (%), T_g , módulo de Young (E) e alongamento (%) do PU padrão e dos compósitos PU/SCCA..... 68
- Tabela 5.6. Valores das temperaturas inicial (T_i) e final de degradação (T_f), massa residual (%), T_g , módulo de Young (E) e alongamento (%) do PU padrão e dos compósitos PU/SCCA..... 72

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1. Vantagens e desvantagens dos processos de produção de nanocompósitos (Bragança, 2008).....	28
Quadro 3.2. Funções e aplicações da sílica (Almeida, 2010).	35
Quadro 4.1. Reagentes e outros materiais utilizados na síntese e na caracterização de PUs.	40
Quadro. 4.1. Método de utilização das cargas inorgânicas.	41

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

COOH	Grupos carboxílicos
DAP	Dispersão aquosa de poliuretano
DBTDL	Dibutildilaurato de estanho
DMA	Análise dinâmico mecânica
DMPA	Ácido 2,2- bis-(hidroximetil) propiônico
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EDA	Etilenodiamina
eV	Elétron-volt
FTIR	Espectroscopia de infravermelho
HDZ	Hidrazina
IPDI	Isoforona diisocianato
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NCO	Isocianato livre
NMP	n-metilpirrolidona
PU	Poliuretano
TEA	Trietilamina
TGA	Análise termogravimétrica
T_g	Temperatura de transição vítrea
SCCA	Sílica da cinza da casca de arroz
UV	Ultra-violeta
VOCs	Compostos orgânicos voláteis
XRD	Difração de raios-X
SiO ₂	Dióxido de silício
TiO ₂	Dióxido de titânio
CO ₂	Dióxido de carbono
Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio
Fe ₂ O ₃	Óxido de ferro III
NaOH	Hidróxido de sódio
Si-O	Ligação silício oxigênio
ZnO	Óxido de zinco

N ₂	Gás nitrogênio
O ₂	Gás oxigênio
NC1	Processo 1
NC2	Processo 2
NC3	Processo 3

RESUMO

SOARES, Rafael Ribeiro. **Compósitos de Poliuretano-ZnO e PoliuretanoSiO₂: Efeito do Método de Preparação**. Porto Alegre. 2012. Dissertação. (Mestrado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

A necessidade de desenvolvimento de novos e diferenciados materiais poliméricos fez com que as atenções fossem voltadas para o estudo de compósitos utilizando cargas inorgânicas usuais. Levando em consideração a grande aplicação dos poliuretanos (PU) e a utilização de dispersões aquosas poliuretanos em diversas áreas, este trabalho teve como objetivo principal o estudo da preparação e caracterização de compósitos de PU com óxido de zinco (ZnO) e sílica proveniente da cinza da casca de arroz (SCCA) em uma dispersão aquosa de poliuretano (DAP). Os compósitos foram preparados com matérias-primas comerciais, onde foi utilizado de dois métodos diferentes: *in situ*, onde a carga foi adicionada na formação do pré-polímero e por meio mistura física, onde a carga foi adicionada na DAP finalizada. Nestas reações foram adicionados 1 %, 3 % e 5 % m/m de ZnO e de SCCA, levando em conta a massa de poliuretano formada na reação com poliálcool poliéster e com o diisocianato de isoforona (IPDI). Os compósitos foram caracterizados por espectrometria de infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA) e análise termodinâmico-mecânica (DMA). Pela análise dos resultados obtidos, os compósitos que apresentaram melhor desempenho mecânico foram os preparados *in situ* com ambas as cargas utilizadas. Todos os compósitos apresentaram temperatura de degradação superior ao PU puro (de no mínimo 20 °C independente do tipo de utilização da carga). Pode-se verificar também que o método *in situ* proporcionou melhor distribuição da carga inorgânica no filme de poliuretano e, de forma geral, propriedades térmicas (temperatura de degradação) e mecânicas foram superiores ao polímero puro.

Palavras-Chaves: Compósitos poliméricos, poliuretanos, dispersão aquosa, óxido de zinco, sílica.

ABSTRACT

Soares, Rafael Ribeiro. **Composite Poliuretano-ZnO and PoliuretanoSiO₂: Effect of Preparation Method.** Porto Alegre. 2012. Master. Pos-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul.

The need of new and different polymeric materials has attracted the attention to the study of composites using inorganic fillers. Considering the wide range of applications of the polyurethanes (PU) and the use of aqueous polyurethane dispersions in several areas, this work aimed to study the preparation and characterization of PU composites with zinc oxide (ZnO) and silica from the ash rice husk (SCA) in an aqueous dispersion of polyurethane (PAD). The composites were prepared with commercial materials, which was used in two different methods: *in situ* polymerization, where the load was added with the formed prepolymer and by physical mixing, where the load was added to the finished PAD. For these reaction, it was added 1%, 3% and 5% w / w ZnO and SCA, related to the mass of polyurethane formed in the reaction with the polyester polyol and isophorone diisocyanate (IPDI). The composites were characterized by infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA) and thermodynamic-mechanical analysis (DMA). By analyzing the results, the composites with better mechanical performance were prepared *in situ* independent of used load. All composites showed degradation temperature, when compared with the pure PU (at least 20 ° C, regardless of the used load). It was observed that the *in situ* method provided better distribution of the inorganic filler in the polymer matrix besides that, the thermal properties (degradation temperature) and the mechanical properties were superior than the pure polymer.

Key-words: Polymeric compounds, polyurethane, the aqueous dispersion, zinc oxide, silica.

1. INTRODUÇÃO

Poliuretanos (PUs) são alguns dos materiais mais versáteis possuindo diversas aplicações no mundo atual. A sua gama de usos vão desde espumas flexíveis em móveis estofados, espumas rígidas, tecidos, papel, madeira, couro, vidro, lâminas metálicas e outros substratos poliméricos, e como adesivos (Malíková *et al.*, 2010). Suas propriedades mecânicas, térmicas e químicas podem ser modificadas pela reação entre diferentes tipos de polióis e poliisocianatos. Na última década houve um crescente interesse mundial no desenvolvimento de PUs utilizando-se matérias primas renováveis ou utilizando água como solvente a fim de se reduzir custos e minimizar impactos ambientais, por exemplo, PUs a base de óleos vegetais (Chattopadhyay, 2007) e dispersões aquosas de PUs (Coutinho *et al.*, 2008; Subramani, *et al.*, 2004).

A pesquisa e o desenvolvimento de formulações à base de dispersões aquosas poliméricas são de suma importância no que tange à eliminação ou redução de compostos orgânicos voláteis (VOC's) para o meio ambiente, principalmente em aplicações como materiais de revestimento. Dentre esses materiais, destacam-se as dispersões aquosas poliuretânicas que são menos nocivas ao meio ambiente (Malíková *et al.*, 2010).

Por sua vez, os compósitos poliméricos (micro e/ou nanocompósitos) são uma classe de materiais de matriz polimérica preenchidos por partículas (cargas ou reforços) onde pelo menos uma das dimensões está em escala micro ou nanométrica. Esses nanocompósitos geralmente exibem desempenho termo-mecânico e propriedades de barreira superiores a gases e líquidos, com pouca quantidade de carga adicionada à matriz, quando comparados aos compósitos de preenchimento convencional (Thomas *et al.*, 2008).

A melhoria das propriedades nos micro e nanocompósitos devem-se ao drástico aumento na superfície de contato entre as cargas e a matriz polimérica quando comparado aos demais compósitos tradicionais (Khali, Saeed e Ahmad 2008).

Na preparação de um nanocompósito a escolha da carga utilizada é baseada nas aplicações e propriedades desejadas, bem como no custo do produto final. As interações da carga utilizada na produção de um nanocompósito podem ser de natureza orgânica/orgânica, inorgânica/inorgânica ou inorgânica/orgânica (Bragança, 2008). Dentre as cargas mais estudadas e utilizadas estão os aluminossilicatos, sendo o dióxido de silício (SiO_2) um dos mais utilizados (Zhang, 2011), óxidos metálicos (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO e TiO_2) (Raju, 2010) e argilas (Heidarian, 2010).

Óxido de zinco (ZnO) possui boas características ópticas, eletrônicas e absorção em UV e, por isso é muito utilizado na produção de nanopartículas para indústria de revestimento e tintas, bem como em materiais eletrônicos (Zhang, 2009). Já o dióxido de silício (SiO_2) é muito utilizado para produção de nanocompósitos, devido suas propriedades de elevada dureza e podendo ser utilizada em dispersões em água ou solvente bem como na forma sólida, além de sua abundância na natureza e de seu baixo custo (Zhang, 2011). Uma das formas de obtenção desta carga está na queima da casca de arroz onde é produzida a cinza da casca de arroz (CCA) com alto teor de SiO_2 , aproximadamente de 97% de SiO_2 (Della, 2001).

A modificação das propriedades de materiais poliméricos tem grande interesse científico e tecnológico, onde cargas inorgânicas tais como, óxido de zinco e sílica, são utilizadas visando desenvolver novos materiais com propriedades direcionadas as suas aplicações de interesse a partir de reagentes de baixo custo e/ou de advindas de fontes renováveis (Sun *et.al*, 2011). A utilização de sílica proveniente da cinza da casca de arroz em uma matriz polimérica como por exemplo poliuretano é um tema atual, de interesse e com poucas publicações de acordo com a literatura.

Neste cenário, insere-se este trabalho de pesquisa, que visa avaliar compósitos de poliuretano por duas técnicas de preparação; a polimerização *in situ* e a mistura física, utilizando como cargas: o dióxido de silício proveniente da cinza da casca de arroz e óxido de zinco em dispersões aquosas de poliuretano.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é o desenvolvimento de nanocompósitos de poliuretano (PU) através da adição das cargas inorgânicas: sílica proveniente da cinza da casca de arroz e óxido de zinco em dispersões aquosas de poliuretano.

2.1. Objetivos Específicos

Como objetivos específicos deste trabalho têm-se:

- Avaliar dois métodos de preparação dos nanocompósitos a partir de uma dispersão aquosa de poliuretano (DAP):

- a) via polimerização *in situ*;
- b) via mistura física.

- Avaliar o efeito das cargas inorgânicas: óxido de zinco e sílica proveniente da cinza da casca de arroz sobre as propriedades termo-mecânicas dos filmes dos nanocompósitos preparados e os aspectos morfológicos obtidos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Dispersões aquosas de poliuretano

As principais matérias-primas empregadas na produção dos poliuretanos são os di- ou poliisocianatos e os compostos hidroxilados de baixo ou mesmo alto peso molecular (polióis). Dependendo da aplicação do produto final e do tipo de síntese são também usados agentes de cura, agentes de expansão, catalisadores, aditivos, cargas, etc.

Os sistemas mais relatados na literatura são à base de poliéter ou poliéster dihidroxilados e diisocianatos alifáticos (Coutinho, 2002; Oliveira, 2008). Os poliuretanos, assim como a maioria dos polímeros sintéticos, não são solúveis em água. Por isso, é necessário fazer modificações no processo de obtenção desses polímeros para viabilizar a formação de dispersões aquosas estáveis (Perez, 2005).

Uma dispersão aquosa de poliuretano (DAP) é um sistema coloidal binário no qual as partículas do PU são dispersas em uma fase aquosa contínua. O tamanho de partícula tende a ficar entre 20 – 200nm, e suas partículas possuem alta energia superficial, resultando numa elevada tendência para formação do filme depois da evaporação da água. (Chattopadhyay, 2007; Oliveira, 2008).

As DAPs são usadas em diversas áreas industriais como a têxtil, a automotiva, a de calçados e também como adesivos e revestimentos para uma ampla gama de substratos (Coutinho, 2002). Outra importante aplicação dos poliuretanos é no desenvolvimento de membranas, que podem ser utilizadas em recuperação de CO₂ do petróleo, remoção de hélio do gás natural e separações de misturas de O₂/N₂, CO₂/N₂, entre outras (Coutinho *apud* Huang, 1997).

Dessa forma, o polímero de PU pode ser disperso em água com a ajuda de um colóide protetor, um emulsificante externo ou pela modificação estrutural. Os primeiros dois métodos sofrem algumas desvantagens, porque requerem uma elevada força de cisalhamento para dispersar o polímero, que resulta em partículas grosseiras e em baixa estabilidade da dispersão. Por outro lado, por modificação estrutural, isto é, modificando a cadeia hidrofóbica pela inserção de grupos hidrofílicos, que são chamados de emulsificantes internos (Subramani, et al.,2004; Perez, 2005; Chattopadhyay, 2007), mostraram-se mais vantajosos sobre os outros métodos, devido a maior estabilidade da emulsão e do tamanho da partícula formada.

Os grupos iônicos presentes no PU fornecem a habilidade de dispersar PUs em água, normalmente produzindo dispersões estáveis. Em água, o efeito estabilizador dos sítios iônicos é devido à formação de diminutas esferas que contém um núcleo de segmentos agregados hidrofóbicos e uma camada externa carregando os grupos iônicos. O resultado é um hidrosol ou dispersão aquosa (Perez, 2005). Dependendo do tipo de emulsificante interno incorporado, as dispersões podem ser classificadas como: aniônicas, catiônicas (Figura 3.1) ou não-iônicas (Chattopadhyay, 2007; Flinckinger 1999; Nanda, 2006).

As dispersões aniônicas predominam comercialmente e o emulsificante utilizado é um diol com um grupo iônico (carboxilado, sulfonado ou sal de amônio quaternário (Chattopadhyay, 2007). Esses grupos hidrofílicos são neutralizados formando sais (Asif, 2005).

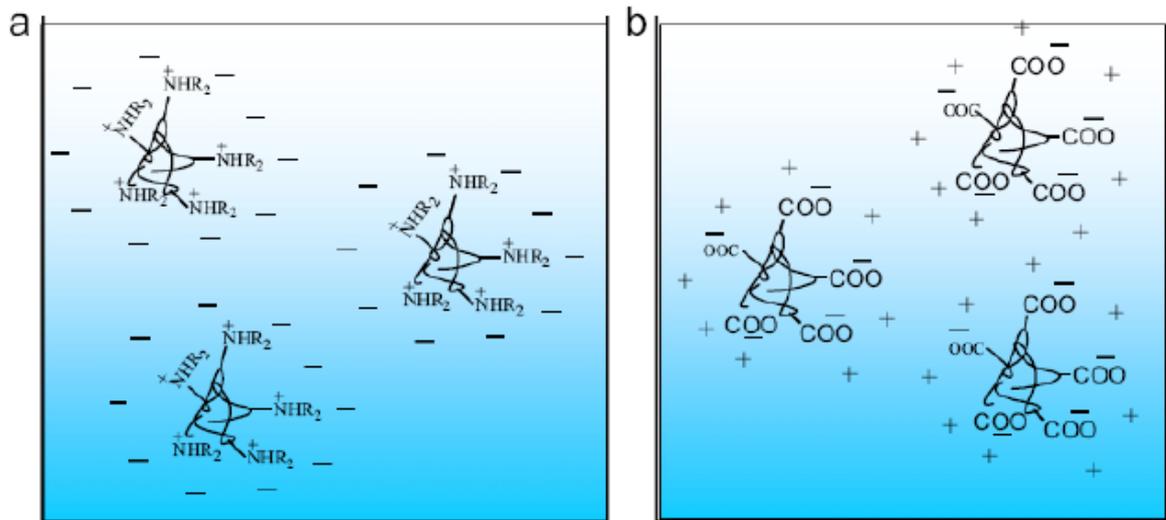


Figura 3.1. Diagrama esquemático das micelas formadas por (a) poliuretanos catiônicos e (b) poliuretanos aniônicos em água (Chattopadhyay, 2007).

Estudos recentes demonstraram que as propriedades de poliuretanos iônicos são influenciadas pela: quantidade de grupos iônicos, a razão molar entre os segmentos rígidos e flexíveis, natureza e massa molar do macroglicol, o tipo de extensor de cadeia, o grau de neutralização dos grupos iônicos ou a natureza dos contra-íons, entre outros fatores (Nanda, 2006; Perez, 2005; Sebenik, 2007).

3.1.1. Síntese de dispersões aquosas de poliuretano

Vários processos foram desenvolvidos para a síntese de dispersões aquosas de poliuretano. Os mais importantes são o processo do pré-polímero e o processo da acetona. As principais diferenças entre estes dois métodos são as etapas de extensão de cadeia e da dispersão (Coutinho, 2008; Oliveira, 2008).

3.1.1.1. Processo do pré-polímero

Neste processo, um polímero de massa molar intermediária (pré-polímero) é sintetizado pela reação de um polioliol com um excesso molar de diisocianato. Na mistura da reação é adicionado um emulsificante interno, geralmente o ácido 2,2-bis-(hidroximetil) propiônico (DMPA) apresentado na Figura 3.2. (Krol, 2007; Nanda, 2006).

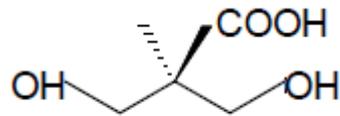


Figura 3.2. Estrutura molecular do DMPA.(Oliveira, 2008)

Normalmente, uma pequena quantidade de solvente orgânico até 15 % em massa como, por exemplo, a N-metilpirrolidona (NMP), é usado para diminuir a viscosidade do meio e solubilizar o emulsificante interno. Os grupos carboxílicos (COOH) são então neutralizados com uma amina primária (ex. trietilamina, TEA), hidróxido de sódio (NaOH) ou sal de amônio quaternário (NH_4^+R^-). A etapa final é a dispersão do pré-polímero em água seguida de extensão de cadeia (Nanda, 2006). A Figura 3.3 apresenta um modelo da estrutura da cadeia de poliuretano obtido pelo processo do pré-polímero.

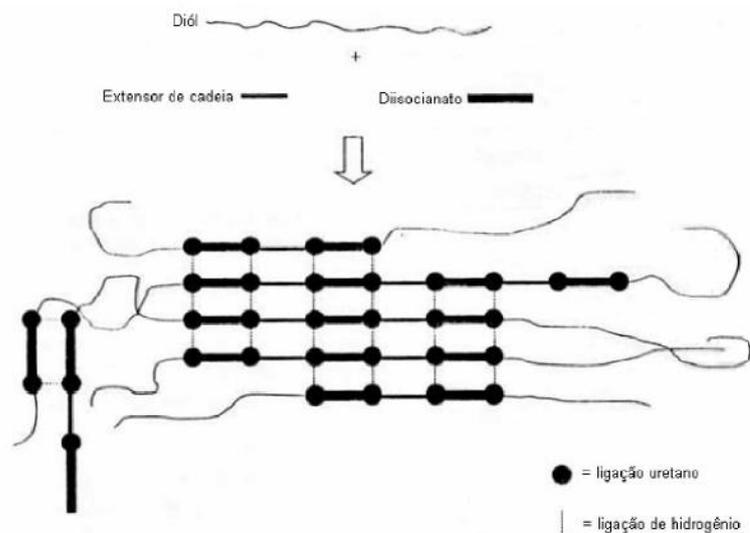


Figura 3.3. Estrutura genérica da cadeia do PU obtido através do processo do pré-polímero (Nanda, 2006).

3.1.1.2. Processo da acetona

Depois do processo do pré-polímero, o processo da acetona é o mais utilizado para a síntese de dispersões de poliuretano. Inicialmente, o pré-polímero é preparado da mesma maneira que no método do pré-polímero, no entanto, acetona é adicionada no lugar da NMP e em uma quantidade relativamente maior. A cadeia

do pré-polímero é estendida com um diol ou uma diamina, os grupos iônicos são neutralizados e a solução do pré-polímero é dispersa por adição lenta de água. Sendo completada a dispersão, a acetona é um produto contendo pouco ou nenhum composto orgânico volátil (COV) é obtido.

Nos dois processos de síntese de dispersões aquosas de poliuretano, o teor de NCO final, geralmente, é controlado pelo método n-dibutilamina (ASTM 2572. 1997), (Moss,1997; Subramani et al.,2004).

3.2. Nanocompósitos

Compósitos são materiais heterogêneos compostos por dois (ou mais) materiais distintos, podendo ou não ser poliméricos, nos quais um dos componentes é descontínuo (chamado de carga ou reforço) e outro é contínuo (chamado de matriz). Podem ser de natureza inorgânico-inorgânica, orgânico-inorgânica ou orgânico-orgânica. (Carolina *et.al.*, 2004). Já os nanocompositos são compósitos em que pelo menos um dos componentes tenha dimensões nanométricas (Carolina *et.al.*, 2004; Silva, 2010).

Desta forma, compósitos e nanocompósitos poliméricos são uma classe de materiais de grande interesse científico e tecnológico e a obtenção destes é uma prática industrial emergente. Uma das primeiras aplicações de nanocompósitos na indústria das quais se tem registro ocorreu em 1986 pela Toyota Motor Corp. criou o primeiro material híbrido com sucesso entre o nylon-6 e a argila montmorilonita (Kawasumi, 2004).

A necessidade de materiais com melhorias nas propriedades térmicas, mecânicas e ópticas tem proporcionado novas pesquisas e avanços tecnológicos e esses vêm sendo descritos na literatura, em um grande número de aplicações, tais como em catálise (Gangopadhyay, 2000), optoeletrônica (Jiang, 1999), dispositivos magnéticos (Burke *et.al.*, 2002), tintas e revestimentos (Jiang *apud* Hsiue, 2002), como materiais retardadores de chama (Huang, 2009) entre outros (Durán *et al.*, 2006).

Assim os nanocompósitos poliméricos apresentam em sua estrutura nanopartículas que possuem uma área superficial elevada, dessa forma promovendo alterações nas propriedades da matriz, relacionadas com a interação química específica entre as partículas da carga e o polímero. Este tipo de interação pode influenciar a dinâmica molecular do polímero resultando em alterações significativas nas suas propriedades físicas, nomeadamente no seu comportamento térmico e/ou mecânico (Ishizu et.al, 2003).

Porém nem toda mistura física de uma carga e uma matriz forma um nanocompósito. Em sistemas imiscíveis, a atração física fraca entre o componente orgânico e o componente inorgânico leva a propriedades mecânicas relativamente inferiores ao desejado. Além disso, a aglomeração de partículas tende a produzir materiais mais fracos. Assim, quando o polímero não conseguir se intercalar devidamente entre as lamelas de um silicato, por exemplo, um composto de fases separadas é obtido, cujas propriedades são semelhantes as dos microcompósitos tradicionais (Pavlidoua e Papaspyrides, 2008).

A preparação de nanocompósitos de matriz polimérica por ser uma área relativamente recente, ainda não existe uma classificação inequívoca para os diferentes processos de síntese e seus respectivos métodos. Uma das classificações que tem sido aceita baseia-se no tipo de ligações químicas que se estabelecem na interface inorgânico-orgânica. Segundo esta classificação distingue-se a Classe I para os compósitos que possuem ligações fracas entre os componentes (ligação de Van der Waals e interações eletrostáticas) e Classe II para os que apresentam ligações fortes entre as fases inorgânico-orgânicas (ligações de hidrogênio, ligações covalentes ou iônicas) (Giese, 2002).

O uso generalizado de polímeros comuns, tais como poliolefinas, nylons, poliésteres e poliuretanos está relacionado com suas principais características, como baixa densidade, fácil fabricação e processabilidade, bem como, excelente durabilidade e custo relativamente baixo. Um desafio importante na ciência dos polímeros é ampliar a janela de aplicação de tais materiais, desenvolver novos

processos de fabricação e manter as características acima melhorando suas propriedades físico-químicas (Berta et al., 2006).

A incorporação de cargas inorgânicas na matriz polimérica pode ser conduzida por três processos: a polimerização *in situ*, a mistura em solução ou a intercalação por fusão. Cada um deles necessita de estudo prévio para verificar a compatibilidade entre a carga inorgânica com a matriz polimérica (Bragança, 2008).

Como há uma grande diversidade de polímeros e uma grande quantidade de carga que podem ser utilizadas é necessário conhecer as vantagens e desvantagens de cada método de incorporação da carga inorgânica (Quadro 3.1).

Quadro 3.1. Vantagens e desvantagens dos processos de produção de nanocompósitos (Bragança, 2008).

Processo	Vantagens	Desvantagens	Exemplos
Polimerização <i>in situ</i>	- Utilizado para polímeros pouco solúveis	- Oligômeros podem ser formados se a polimerização for incompleta	Nylon, epóxi, poliuretanas, poliestireno, poliéster insaturado, poli(tereftalato de etileno)
Em solução ou dispersão aquosa	- Utilização do meio aquoso, quando possível.	- Introdução de partículas estranhas ao meio reacional - A compatibilidade entre o polímero, argila e o solvente é restrita a alguns casos - Baixa penetração do polímero nas galerias da argila	Látexes naturais e sintéticos, policaprolactona, acetato de celulose
Por fusão	- Custo de produção Relativamente baixo - Pode ser utilizada em uma grande variedade de polímeros	- Utilização de grandes equipamentos para homogeneização (extrusão) - Degradação do substituinte orgânico devido à temperatura de fusão de alguns polímeros	Poliolefinas, poliamida, poli(tereftalato de etileno), poliestireno

Atualmente, diversos autores têm publicado trabalhos nos quais sintetizaram nanocompósitos utilizando cargas inorgânicas, tanto *in situ* quanto em mistura física apresentando melhores resultados quando comparados a matriz polimérica, necessitando em quase todos os processos um tratamento prévio da carga

inorgânica onde funcionalizam a mesma de acordo com a carga utilizada e a matriz polimérica de interesse onde se quer adicionar a mesma. (Zuber, 2010; Zhang, 2011).

3.3. Cargas inorgânicas

Cargas são frequentemente adicionadas aos polímeros para melhorar as propriedades da matriz tais como, flexibilidade, resistência a ultravioleta, térmicas entre outras. Dentre os materiais utilizados como carga encontram-se sílica, óxidos metálicos, argila, talco, e até mesmo alguns polímeros. Os tamanhos de partículas vão de 10 nm até dimensões macroscópicas. Mas também são comuns os casos em que as cargas são materiais de baixo custo utilizados com a finalidade de substituir uma quantidade de polímero utilizado (mais caro), reduzindo o custo do produto final (Bisticic, 2010; Callister, 2002; Satyabarayana, 2009)

A interação entre as partículas – agregação - é um dos principais fatores a serem observados durante o processamento do compósito. A interação partícula/partícula resulta em distribuição não homogênea da carga, problemas no processamento, na aparência e redução nas propriedades mecânicas. Os principais fatores que determinam a agregação das partículas são o tamanho de partícula e a energia livre superficial, sendo necessário uma análise prévia do tipo de carga que será utilizada para ser obtido resultados significativos do compósito (Ferrigno, 1987; Sahnoune, 1998).

Normalmente as cargas minerais são produzidas com controle de tamanho e geometria. Podem ser classificadas como bidimensionais, como o talco e a mica e tridimensionais como o calcário e o caolim. As cargas bidimensionais tendem a formar compósitos com alto grau de anisotropia (propriedade física varia com a direção), pela possível orientação das cargas no sentido de fluxo do polímero fundido. Quanto menor for o tamanho da partícula, maior será a área superficial da carga e, conseqüentemente, a quantidade de interfaces do polímero/carga também aumenta. Espera-se uma melhora nas propriedades mecânicas com o aumento desses pontos de interface. Por outro lado quanto maior a área superficial da carga

maior será a dificuldade de dispersão na matriz ou o controle da viscosidade no processamento (Rabello, 2000).

As cargas minerais, em relação a sua forma (Figura 3.4), se dividem em quatro categorias: partículas esféricas (esferas), partículas granulares (cubos, paralelepípedos, forma irregular), partículas lamelares (plaquetas ou lamelas), partículas fibrilares ou aciculares (fibras, bastonetes). As cargas particuladas esféricas podem ser sílica, óxido de titânio, alumina, etc.. Já as partículas tubulares podem ser, por exemplo, nanotubos de carbono e as cargas lamelares argilas (Bragança, 2008).

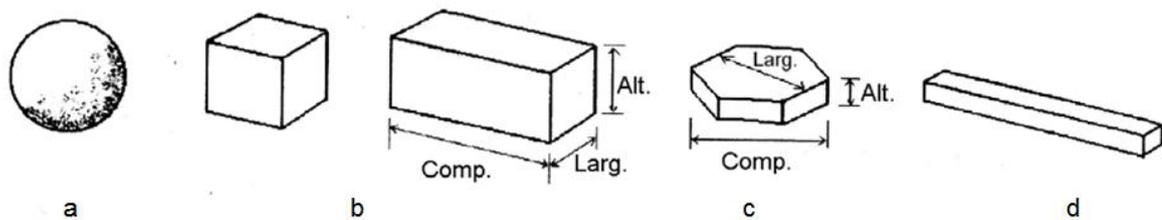


Figura 3.4. Principais formas de partículas: a) esféricas, b) granulares, c) lamelares e d) fibrilares.

Cabe salientar que as cargas minerais correspondem a uma população de partículas de tamanho variável. Sendo assim o termo “tamanho” somente será correto em se tratando de partículas em uma população monodispersa. Alguns autores usam para caracterizar o tamanho das partículas o diâmetro mediano, que é definido como sendo a dimensão onde a metade da massa da população é inferior a um determinado diâmetro. A superfície das partículas também é um critério importante na caracterização da carga de interesse a ser utilizada (Dalpiaz, 2006).

A dispersão das partículas inorgânicas na matriz polimérica tem grande influencia sobre as propriedades mecânicas e principalmente sobre a tenacidade. As partículas possuem tendência de se aglomerarem e, isso depende do balanço da força gravitacional, eletrostáticas e de Van der Waals. A força gravitacional age sobre a partícula variando o tamanho da mesma, com a diminuição da força diminui o tamanho. Assim com a redução da força gravitacional, das forças de Van der Waals e eletrostáticas são significativas e provocam diminuição do tamanho de partícula (Mareri, 1998).

Para que se possa realizar uma boa dispersão são necessárias três condições essenciais para que o tamanho de partícula não se altere prejudicando a formação do compósito (Dalpiaz, 2006):

- Secagem da superfície para eliminar a água superficial;
- Um satisfatório molhamento entre o polímero e a carga;
- Um bom desempenho nas operações de mistura.

A pesquisa e desenvolvimento de compósitos e nanocompósitos poliméricos é bem ampla, devido à possibilidade de utilização de uma grande variedade de cargas para a incorporação no polímero (Silva, 2008). Existe um grande número de trabalhos que reportam a utilização de argila (Heiderian, 2010; Nihal, 2010) e dióxido de titânio (Sabzi, 2009; Chen, 2010) em dispersão aquosa de poliuretano. Outros descrevem a utilização de outras cargas, entre elas, o óxido de zinco (Awad, 2011) e sílica (Otaigbe, 2009; Zhang, 2011) apresentando grande importância na formação de compósitos com maior resistência mecânica.

3.3.1. Óxido de zinco

Óxido de Zinco (ZnO) é um importante material semicondutor que tem atraído sua atenção pelas características ópticas, eletrônicas e aplicações biológicas. O ZnO possui grande propriedade de absorção em UV com uma abertura da faixa de 3,4 eV, ele também mostra uma atividade antibacteriana em pH entre 7-8 sem a presença de luz (Awad, 2011). De acordo com Raju *et al.* (2010), a utilização de ZnO em poliuretanos proporciona modificações significativas na estabilidade química, na facilidade para dispersar a carga e também por não possuir tensão superficial com água facilitando a dispersão.

As estruturas cristalinas dos cristais de ZnO podem ser do tipo wurtzita, blenda de zinco ou sal de rocha como mostrado na figura 3.5. Apesar de o ZnO apresentar três tipos de estruturas, a fase mais estável em condições ambientais é a fase wurtzita que possui estrutura hexagonal (Oliveira, 2009).

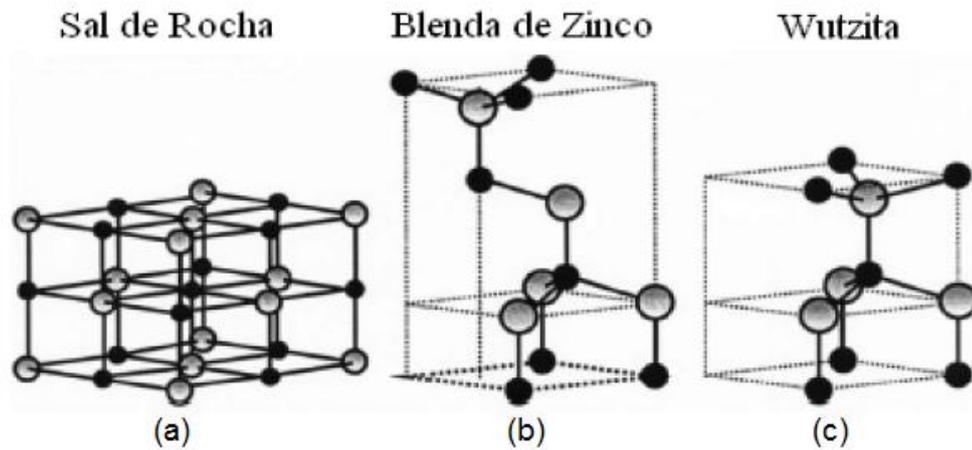


Figura 3.5. Estruturas cristalinas de ZnO: (a) Sal de rocha, (b) Blenda de zinco e (c) Wutzita, onde as esferas em cinza e em preto representam o zinco e o oxigênio, respectivamente (Oliveira, 2009).

Nanopartículas de ZnO podem ser obtidas por vários métodos, incluindo evaporação térmica, deposição eletroquímica, método sol-gel, síntese hidrotérmica. O dimensionamento das nanoestruturas de ZnO tem sido descrito como nanovaras, nanofios, nanofitas, nanofolhas, nanotubos, entre outros. A figura 3.6 apresenta as nanoestruturas de ZnO na forma de nanovaras, estas tem sido muito utilizadas devido sua fácil preparação e sua grande aplicação (Awad, 2011).



Figura 3.6. Microscopia eletrônica de varredura da carga ZnO em nanovaras (Zhang, 2009).

De acordo com Zhang (2009), as nanocargas de ZnO tem sido utilizadas com diversos tipos de polímeros para a preparação de nanocompósitos, como com poliestireno (Zhang *apud* Chen, 2005), poliamida (Zhang *apud* Feng, 2008),

poliacrilonitrila (Zhang *apud* Chae, 2006), poliacrilato (Zhang *apud* Liufu, 2005), e poliuretanos (Zhang *apud* Zheng, 2005 e 2006) para desta forma atingir melhor performance.

Pesquisas atuais apresentam diferentes métodos para a utilização de ZnO na incorporação com dispersão aquosa de poliuretanos. De acordo com Zhang e Ma (2009) utilizam um processo *in situ* no qual prepararam uma solução básica contendo ZnO que, posteriormente é utilizada para a funcionalização da mesma com grupamentos R-NH₂. Verificou-se que o compósito contendo até 1% em peso da carga aumenta as propriedades mecânicas em 20%, por outro lado ocorre um decréscimo gradual conforme o teor de carga aumenta (50% com 5% de carga utilizada), diminuindo a estabilidade térmica,

O ZnO na forma de pó, de tamanho de partícula em escala nanométrica (50 – 70nm), sem tratamento prévio foi incorporado, *in situ* na formação do pré polímero de PU, onde com 1% de ZnO ocorreu um aumento das propriedades eletroquímicas, de adesão bem como de resistência a corrosão por névoa salina (Raju, 2010). Uma dispersão aquosa de ZnO contendo 45% em massa e possuindo um tamanho médio de partícula de 20 nm foi utilizada com uma dispersão aquosa de poliuretano para a formação de um processo de mistura física onde conforme aumentou-se o teor de carga adicionada obtiveram maior mobilidade da cadeia e menores valores de módulo de Young (Awad, 2011). Mishra *et al.* (2010) estudou um processo similar onde variaram o teor de ZnO, até no máximo 1%, e utilizou uma matriz polimérica de poliuretano, onde observaram que o compósito formado obteve propriedades de isolante térmico e também como barreira para produto voláteis.

Zheng *et al.* (2005) avaliou as propriedades de um nanocompósito de PU/ZnO, onde utilizou o processo *in situ*. A adição de menos de 1% de ZnO com tamanho médio de partícula de 33nm no PU pronto ocasionou aproximadamente uma diminuição de 40% no módulo de Young, diminuição de 80% na deformação até a fratura e diminuição de 50% no módulo de armazenamento quando comparado ao polímero PU puro. Por outro lado, aumentou em 15°C a temperatura de transição vítrea. Esse comportamento indicou que o ZnO pode enfraquecer e modificar as

propriedades mecânicas. Este fato pode estar relacionado à reação envolvendo os grupamentos hidroxila da carga com os grupos isocianato.

De acordo do Walle (2000) a formação de grupamentos hidroxila em óxido de zinco ocorre devido à forte interação envolvendo o hidrogênio presente no meio (sistema) com o oxigênio, promovendo uma maior estabilidade dessa interação, desse modo durante o crescimento da estrutura cristalina os íons H^+ (caráter doador) são incorporados nos interstícios da ligação ZnO. Além do que a grande distância de ligação dos átomos de hidrogênio e oxigênio intensifica o caráter doador do átomo H^+ , facilitando as ligações em ponte.

Pesquisas envolvendo mistura física entre ZnO e PU foram reportados por Zheng *et al* (2005), onde utilizaram diferentes teores de ZnO em escala nanométrica em uma matriz de PU. Os resultados obtidos foram opostos ao que se esperava, o compósito com maior teor de ZnO obteve menor módulo de Young e a maior T_g , tornando o compósito frágil e com pouco elasticidade.

3.3.2. Sílica

A sílica (SiO_2) é um material cerâmico multifuncional que esta sendo amplamente utilizado em diversos setores, pois possui a característica de modificar as propriedades superficiais e mecânicas de diversos materiais. É usado como carga de reforço (sílica pirogênica), aditivo de desempenho, modificador reológico ou de processamento em muitas formulações de produtos, tais como tintas e revestimentos, materiais plásticos, borracha sintética, adesivos, selantes ou materiais isolantes (Pohl, 2010).

O termo sílica refere-se aos compostos de dióxido de silício, SiO_2 , onde possui varias formas incluindo sílicas cristalinas; sílicas vítreas e sílicas amorfas. O SiO_2 é o composto binário de oxigênio e silício mais comum, sendo inclusive composto dos dois elementos mais abundantes na crosta da Terra. A sílica e seus compostos constituem cerca de 60% em massa de toda a crosta terrestre. A maioria dos depósitos de sílica que são minerados para obtenção das "areias de sílica"

consiste de quartzo livre, quartzitos e depósitos sedimentares como os arenitos (Algranti, 1998).

Comercialmente, a sílica é fonte do elemento silício e é usada em grande quantidade como um constituinte de materiais de construção. A sílica também possui numerosas aplicações especializadas, como cristais piezelétricos (propriedade de transformar esforço mecânico em energia elétrica ou vice-versa). Na sua forma amorfa e utilizada como dessecante, adsorvente e carga. Na sua forma vítrea é muito utilizada na indústria de vidro e como componentes óticos. Sílica e um material básico na indústria de vidro, cerâmicas e refratárias, e é uma importante matéria prima na produção de silicatos solúveis, silício e seus derivados carbetos de silício e silicones (Algranti, 1995).

Oito diferentes arranjos estruturais (polimorfos) do SiO_2 ocorrem na natureza. No entanto, sete destes são os mais importantes nas condições da crosta terrestre: α -quartzo, cristobalita, tridimita, moganita, keatita, coesita e stishovita (Algranti, 1998). As três formas mais importantes da sílica cristalina são o quartzo, a tridimita e a cristobalita. Estas três formas de sílica também são chamadas de sílica livre ou sílica não combinada para distinguí-las dos demais silicatos (Guthrie, 1995). O Quadro 3.2 mostra algumas funções de sílica e como eles são usados em aplicações convencionais (Almeida, 2010).

Quadro 3.2. Funções a aplicações da sílica (Almeida, 2010).

Função	Aplicação
Reforço	Artefatos de borracha, selantes
Controle reológico	Adesivos, selantes, tintas, cosméticos
Fluidez	Tintas, farmacêuticos, toners, alimentos
Abrasão	Polidores
Formação de vidro	Papéis para impressora jato de tinta
Carga elétrica	Toners
Difusão da luz	Cosméticos
Outras funções	Cosméticos, novas aplicações.

Compósitos polímero/sílica foram sintetizados com sucesso com diversas matrizes poliméricas, tais como poli (etileno-co-acetato de vinila) (Passos, 2011), epóxi (Liua, 2003), poliéster (Hassan; 2010), poliacrilato (Bureau, 2002), poli (metacrilato de metila) (Lami, 2002), polietileno (Dorigato, 2012) e poliuretano (Raju, 2007; Zhang, 2011).

De acordo do Walle (2000) a formação de grupamentos hidroxila pode também ocorrer em demais óxidos e um deles é o dióxido de silício onde ocorre a mesma interação entre os átomos de hidrogênio com os de oxigênio, já discutida anteriormente, promovendo uma maior estabilidade dessa interação e possibilitando as ligações em ponte.

A Figura 3.7 apresenta uma possível interação do polímero com a sílica, onde a utilização da sílica em uma dispersão aquosa de poliuretano tem sido estudada por diversos pesquisadores (Bisticic *et.al.*, 2010; Zhang *et.al.*, 2011; Sadeghi *et.al.*, 2011). De acordo com Zhang (2011), o método de mistura física por meio de uma DAP com uma solução sol-gel de sílica ou com uma dispersão aquosa de sílica mostrou que quando se utiliza um alto teor de sílica ocorre uma dificuldade na homogeneização do sistema. Este processo foi utilizado após a neutralização da dispersão aquosa de poliuretano utilizando o processo acetona obtendo maior tamanho de partícula e viscosidade do compósito.

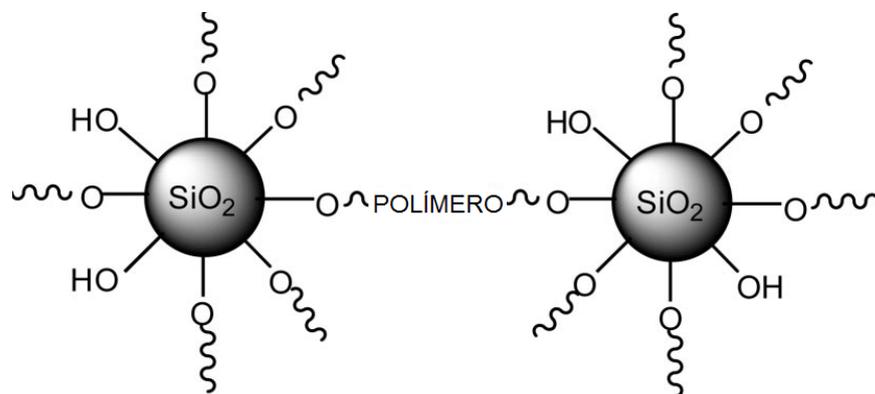


Figura 3.7. Representação da ligação entre SiO_2 e uma cadeia polimérica (Shen, 2008)

Zhang *et.al.* (2011) afirmam ter alcançado um aumento de 100% no módulo de Young para um nanocompósito de matriz de poliuretano com a adição de 10% em massa de sílica como reforço inorgânico. Isso sem que o material apresentasse perda no seu alongamento, ou seja, por análise de tensão-deformação, ficou clara a obtenção de um material com maior resistência à deformação. Esta melhora nas propriedades mecânicas pode ser resultante da interação interfacial entre matriz e carga devido as ligações de hidrogênio.

Atualmente alguns trabalhos utilizam a sílica funcionalizada, onde diferentes tipos de grupos orgânicos e inorgânicos podem ser utilizados para a reagir com a sílica a fim de compatibilizar as nanopartículas com a matriz polimérica (Hong, 2012). As propriedades térmicas e mecânicas do filme do compósito de PU com sílica modificada com tetraetilortosilicato (TEOS) e 3-metilacrilopropil trimetoxi silano (MPMS) aumentaram utilizando a sílica funcionalizada, onde o módulo de Young passou de 64MPa para 2536MPa utilizando 1,5% em peso de carga (Hong, 2012).

Park *et.al.* (2001), avaliou a utilização de silanos como agente de funcionalização, onde demonstrou por diversas técnicas que ocorre uma interação entre a parte funcionalizada com a parte polar da matriz polimérica pela interação de ligações de hidrogênio, obtendo assim resultados satisfatórios nas propriedades mecânicas, térmicas e resistência a água e solventes.

Apesar dos estudos relatados anteriormente apontarem a funcionalização como um dos métodos para utilização da sílica, o enfoque deste trabalho não visa à funcionalização da sílica e, sim a preparação de nanocompósitos de PU com sílica a partir de uma fonte alternativa, a sílica proveniente da casca de arroz.

3.3.2.1. Sílica proveniente de casca de arroz

A sílica proveniente da cinza da casca de arroz (SCCA) é uma alternativa de matéria prima com baixo custo e sua utilização abrange diversas aplicações tais como, produção de carbetos de silício, sílica pura, cimento, concreto, silicatos, síntese de zeólitas, carga em polímeros e etc (Foletto, 2005).

Esta casca devido a sua alta dureza, fibrosidade e natureza abrasiva, levam a obtenção de produtos de baixa propriedade nutritiva, boa resistência ao desgaste e muita cinza. Uma grande quantidade desta casca é reaproveitada dentro da própria usina de beneficiamento do arroz onde, a partir da sua combustão, é gerado calor para a parabolização dos grãos. Na Figura 3.8 é apresentado um organograma das principais aplicações da cinza de casca de arroz a partir do seu beneficiamento (Della, 2001).

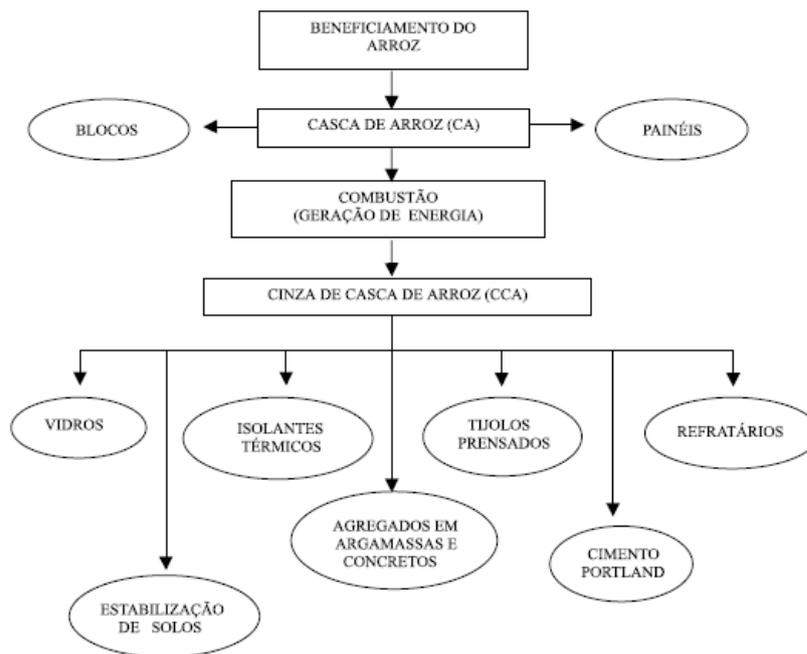


Figura 3.8. Organograma de aplicação da cinza de casca de arroz a partir do beneficiamento do arroz. (Della,2001)

Mediante a queima da casca de arroz em fornalhas a céu aberto ou em fornos especiais com temperatura controlada, é produzida a SCCA, denominada residual, representando de 20-23% do peso do arroz sendo rico em sílica (teores superiores a 90%) (Della, 2001).

De acordo com Della (2001) a cinza de casca de arroz pode ser utilizada como carga de reforço em compósitos de borracha natural, em substituição a outros materiais, para promover melhores propriedades mecânicas como tensão, dureza, alongação e acréscimo de massa, fornecendo, assim, um composto de borracha com melhor desempenho. Um dos primeiros trabalhos sobre o uso de cinzas de casca de arroz como carga em polímeros foi reportado em 1975 por Haxo e Mehta, e

o uso dessa carga em polietileno foi reportado recentemente por Fuad et.al., que observaram um aumento significativo no módulo de flexão do compósito. Entretanto, Ishak e Baker (2005) foram os primeiros que sugeriram a utilização tecnológica de cinzas de casca como carga em borracha.

Em outro trabalho, um aumento do teor de cinzas de casca de arroz como carga numa blenda polimérica formada por borracha natural de polietileno de baixa densidade resultou na redução da resistência à tração, alongação e na densidade, porém aumentou a dureza e o módulo de elasticidade (Ismail,1999). Trabalhos que utilizem a SCCA em uma matriz de poliuretano não tem sido reportados e desta forma este trabalho visa utilizar a sílica por meio dessa fonte alternativa de obtenção.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

As sínteses e caracterizações das dispersões aquosas de poliuretano, bem como dos compósitos produzidos com PU e as cargas óxido de zinco e sílica proveniente da cinza da casca de arroz foram realizadas no Laboratório de Organometálicos e Resinas e no Laboratório de Caracterização de Materiais da Faculdade de Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

Neste trabalho tinha-se como objetivo sintetizar uma dispersão aquosa de poliuretano bem como compósitos de PU/ZnO e PU/SCCA com duas cargas, óxido de zinco e sílica proveniente da cinza da casca de arroz onde utilizou-se dois métodos diferentes: mistura física e polimerização *in situ*. Em ambos os métodos foi feito uma variação no teor de carga de 1, 3 e 5% em massa sobre o teor de sólidos da dispersão aquosa de poliuretano. Os reagentes utilizados para preparar a dispersão aquosa de poliuretano (DAP) e os nanocompósitos a partir da DAP estão descritos no quadro 4.1.

Quadro 4.1. Reagentes e outros materiais utilizados na síntese e na caracterização de PUs.

Produto	Origem	Pureza	Observações
Ácido Clorídrico P.A.	Fmaia	-	Solução 1M em água
Álcool Isopropílico (IPA)	Vetec	99,90%	-
Isoforona diamina (IPDA)	Degusa	-	MM = 170,3g/mol; Func. 2
N-Dibutilamina (DBA)	Vetec	-	Solução 2N em tolueno
Diisocianato de Isoforona (IPDI)	Bayer	99,50%	Funcionalidade 2
Dilaurato de Dibutil Estanho (DBTDL)	Miracema-Nuodex	-	-
Trietilamina (TEA)	Vetec	99,5%	
Etanol	Vetec	96,00%	-
Hidrazina (HDZ)	Vetec		
Poliol poliéster linear	Bayer	-	MM = 1.000g/mol; Func. 2
Ácido dimetilol propriônico (DMPA)			
Óxido de Zinco (ZnO)	Nokxeller		Cedida pela empresa Nokxeller
Sílica (SCCA)	Instituto de Física de São Carlos – SP.		Obtida a partir da cinza da casca de arroz.

Os compósitos poliméricos foram preparados a partir de dois diferentes métodos: um utilizando a polimerização *in situ* (1) e outro utilizando a mistura física da carga com a DAP (2). O Quadro 4.1 apresenta a descrição de como foram utilizadas as cargas em cada método. Em ambos os métodos foi feita uma variação no teor de carga de 1, 3 e 5% em massa sobre o teor de sólidos da dispersão aquosa de poliuretano.

As suspensões das cargas foram feitas por meio de Ultrassom (Ultracleaner 1450 – UltraSonic Cleaner) durante 15 minutos para obter menores tamanhos de partícula.

Quadro. 4.1. Método de utilização das cargas inorgânicas.

Método	Descrição
1	A carga SiO ₂ foi suspensa no poliól através de ultrasonificação e após, a suspensão foi adicionada juntamente com os demais reagentes para síntese da DAP. A carga ZnO foi adicionada após 15 minutos do início da etapa de síntese do pré-polímero, devido isotermia observada quando utilizada no início da polimerização.
2	As cargas foram suspensas em uma parte da DAP final através de ultrasonificação. Em seguida foi feita a incorporação desta com o resto da quantidade de DAP preparada por meio de agitação mecânica.

4.1. Sínteses dos compósitos poliméricos

4.1.1 Dispersão aquosa de poliuretano

A síntese da dispersão aquosa de poliuretano foi feita pelo método do pré-polímero, onde inicialmente foram adicionados, em um reator de vidro o poliál poliéster linear o ácido 2,2-bis-(hidroximetil) propiônico (DMPA), o dibutildilaurato de estanho (DBTDL) e a isoforona diisocianato (IPDI) (razão molar NCO/OH=1,7). Em seguida, sob agitação mecânica, elevou-se a temperatura a 80°C-100 oC e manteve-se a mesma por um tempo entre 30 minutos a 1 hora. O teor de isocianato livre foi monitorado através de titulação com N-dibutilamina (teor residual de NCO

livre) conforme método descrito na literatura (ASTM 2572). O término da reação foi tomado quando o %NCO livre foi inferior a 3,5%.

Após o término da reação de preparação do pré-polímero foi feita neutralização dos grupos hidroxilas do DMPA utilizando-se equivalente molar de trietilamina (TEA), sob agitação mecânica a 55 °C por 30 min. Em seguida, adicionou-se o pré-polímero neutralizado, sob agitação constante (800 rpm), em água contendo o extensor de cadeia hidrazina (HDZ) em quantidade estequiométrica de acordo com teor residual de NCO livre para obter uma DAP com teor de sólidos de 35%. A figura 4.1 apresenta o esquema reacional da dispersão aquosa de poliuretano.

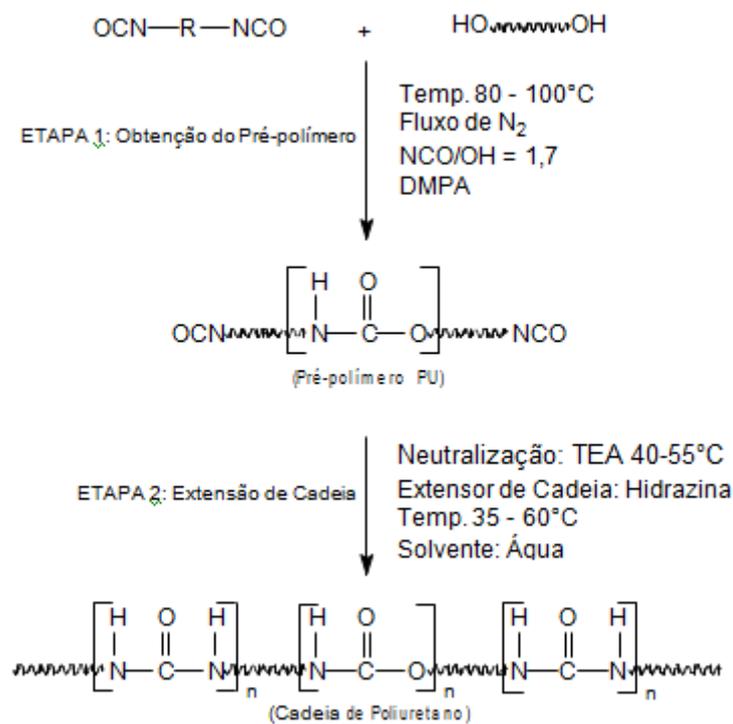


Figura 4.1. Esquema de reação para obtenção de poliuretano base água.

A seguir são apresentados os métodos utilizados na preparação dos compósitos PU/ZnO e PU/SCCA.

4.1.2. Método 1 - *in situ* (NC1)

Nesse método a utilização da sílica de casca de arroz (SCCA) ocorre no início da reação, onde são adicionados os reagentes para a formação do pré-polímero na etapa 1. O ZnO por sua vez, é adicionado após 15 minutos do andamento da reação do pré-polímero, isto é devido a grande isoterмия causada quando a carga é adicionada no início da reação, após adicionada no pré polímero a reação continua por mais 15 minutos, o término da primeira etapa é monitorado pelo teor de isocianato livre conforme método descrito na literatura (ASTM 2572). A figura 4.2 apresenta as etapas do método 1.

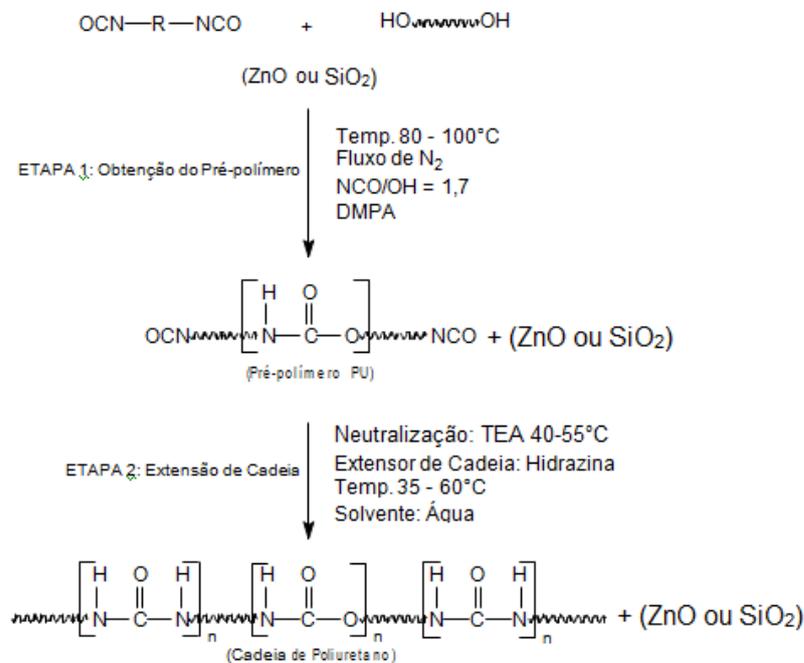


Figura 4.2. Esquema de reação do compósito de poliuretano via método 1 (NC1).

4.1.4. Método 2 - Mistura física (NC2)

No método de mistura física NC2, a carga inorgânica é adicionada a uma dispersão aquosa de poliuretano pronta.

Após o processo de ultrasonificação, a carga foi adicionada sob agitação de 800rpm em um agitador do tipo dispersor sobre a dispersão aquosa de poliuretano,

permanecendo em agitação por 15 minutos. O esquema do método NC2 é apresentado na Figura 4.3.

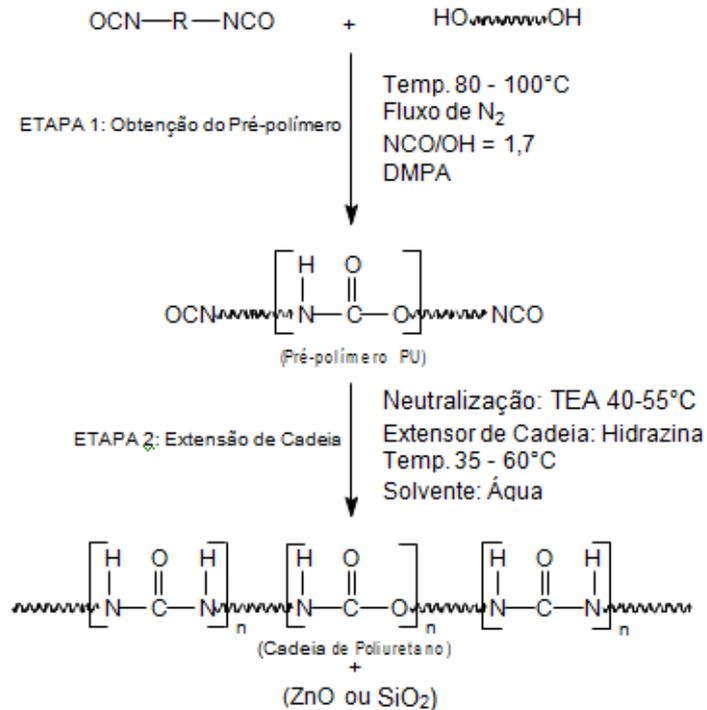


Figura 4.3. Esquema de reação do compósito de poliuretano via método 2 (NC2).

4.2. Técnicas de Caracterização

As técnicas de caracterização dos filmes de PU puro (padrão) e dos compósitos PU/ZnO e PU/SCCA foram utilizadas para avaliar as propriedades mecânicas, térmicas e estruturais.

4.2.1 Preparação dos filmes de PU e compósitos PU/ZnO e PU/SCCA.

Os filmes foram preparados utilizando um estensiómetro de 700 μm , secos a temperatura de 25°C por 48 horas para ser retirado toda a água nele existente e após utilizado para as seguintes análises.

4.2.2. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Os espectros de FTIR foram obtidos utilizando-se um espectrômetro equipamento Perkin Elmer Instruments Spectrum One FT-IR Spectrometer, no intervalo de 4000 a 450cm^{-1} , utilizando acessório de ATR com célula de SeZn. As amostras analisadas foram dos filmes obtido do PU puro e dos compósitos PU/ZnO e PU/SCCA.

4.2.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A temperatura de transição vítrea (T_g) dos filmes de PU puro (padrão) e dos compósitos preparados foi determinada usando-se um calorímetro modelo Q20 da TA Instruments, entre -90°C até 200°C , com taxa de aquecimento e resfriamento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera inerte de nitrogênio e utilizando porta-amostra de alumínio, sendo a T_g determinada a partir do segundo ciclo de aquecimento.

4.2.4. Análise Termogravimétrica (TGA)

O intervalo de temperatura de decomposição dos filmes de PU puro (padrão) e dos compósitos preparados foi determinado usando-se uma termobalança modelo Q600 da TA Instruments utilizando taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, da temperatura ambiente até 800°C em atmosfera inerte de nitrogênio e utilizando porta-amostra de platina.

4.2.5. Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

Os ensaios de tensão-deformação dos filmes de PU puro (padrão) e dos compósitos preparados foram realizados em equipamento de DMTA modelo Q800 da TA Instruments, a temperatura ambiente utilizando o modo *Tension Film*. Para verificação da tensão máxima de ruptura, utilizou-se o método “*Stress/Strain*” a 25°C , aplicando-se uma taxa de tensão de $1\text{N}/\text{min}$. Os corpos de provas utilizados foram de dimensões médias de $5,0 \times 5,0 \times 0,4$ mm. Os ensaios foram realizados em triplicata e foi baseado na norma D638 da ASTM, onde nos resultados são apresentados o desvio padrão.

4.2.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os filmes de PU puro e dos compósitos de poliuretano foram preparados da mesma maneira dos filmes para análise de FTIR, após os filmes foram fraturados, por criogenia a -180°C e posteriormente analisados com a técnica de MEV.

As análises morfológicas da superfície das amostras, bem como, a distribuição das cargas inorgânicas na matriz polimérica foram realizadas utilizando o microscópio eletrônico, PHILIPS modelo XL30 com resolução de 3,5nm (no modo elétron secundário, SE) e faixa de magnificação de 1000 a 8000 vezes, tensão de aceleração de 20kV, utilizando ouro para metalização das amostras. Este equipamento encontra-se localizado no Centro de Microscopia Eletrônica e Microanálises da PUCRS.

5. RESULTADOS E DISCUÇÕES

Os resultados obtidos serão apresentados em duas partes. Em ambas serão comparados os teores de carga utilizada, bem como os métodos 1 (NC1) e 2 (NC2) utilizados. Na primeira parte, serão discutidos os resultados dos compósitos preparados com óxido de zinco (PU/ZnO) e na segunda parte, serão apresentados os resultados dos compósitos preparados com sílica proveniente da cinza casca de arroz (PU/SCCA).

5.1. Compósitos PU/ZnO

A Figura 5.1 apresenta a micrografia das partículas de ZnO usadas na preparação dos compósitos de PU/ZnO, onde pode ser observado que as partículas de ZnO apresentam-se sob forma retangular similar a estrutura cristalina mais comum do ZnO, a wurtzita (Oliveira, 2009). Além disso, apresenta uma distribuição homogênea das partículas, onde o tamanho de partícula médio é da ordem de 730nm.

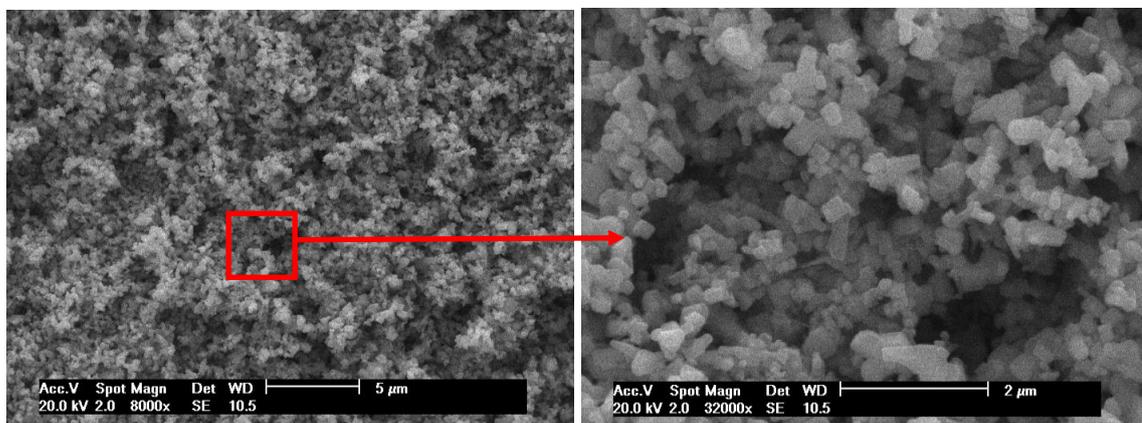


Figura 5.1. Micrografias da carga de ZnO utilizada.

5.1.1 Método *in situ* (NC1)

No método *in situ*, o ZnO foi adicionado desde o início da preparação da dispersão aquosa de PU (conforme já descrito na seção 4.1.2) em diferentes percentuais 1%, 3% e 5% p/p, denominados respectivamente de CP1 1%ZnO, CP1 3%ZnO e CP1 5%ZnO. A figura 5.2 apresenta as curvas de decomposição térmica para o PU sem carga (padrão) e os compósitos de PU/ZnO. As curvas termogravimétricas apresentam dois estágios de decomposição para todas as amostras. A incorporação do ZnO parece não ter efeito significativo sobre as etapas de decomposição dos compósitos, exceto para CP 3%ZnO onde é mais evidente a primeira etapa de decomposição, da mesma forma que no PU padrão. Entretanto, a temperatura de decomposição muda consideravelmente nos compósitos em relação ao PU padrão, como mostra a Tabela 5.1.

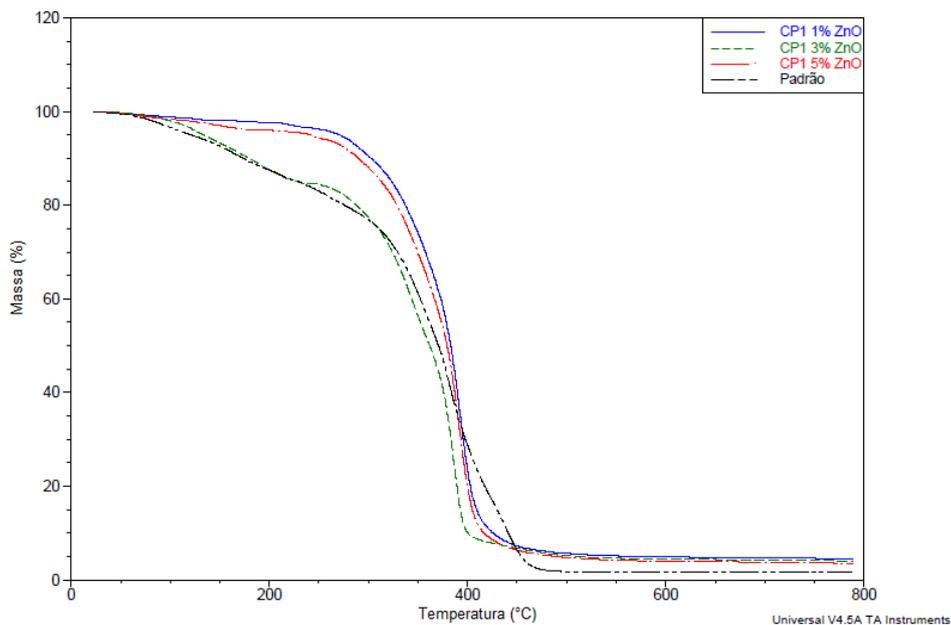


Figura 5.2. Termogramas dos compósitos PU/ZnO via método NC1.

De forma geral, a temperatura inicial de degradação dos compósitos PU/ZnO aumentou em até 25 °C (CP1 5%ZnO, tabela 5.1) comparada a temperatura inicial do PU padrão. Já a temperatura final de degradação destes compósitos foram relativamente superiores a do PU padrão, com exceção para o CP1 3%ZnO onde apresentou temperatura final inferior ao padrão (Tabela 5.1). Este aumento da estabilidade térmica pode ser devido à formação de uma estrutura em rede por parte

dos grupos hidroxila presentes na superfície das partículas de ZnO por meio de ligações de hidrogênio (Raju, 2010). Além disso, o percentual de massa residual (Tabela 5.1) determinado pela termogravimetria mostra que houve incorporação real da carga inorgânica ZnO na matriz de poliuretano.

Tabela 5.1. Valores das temperaturas inicial (T_i) e final de degradação (T_f), massa residual (%), T_g , módulo de Young (E) e alongamento (%) do PU padrão e dos compósitos PU/ZnO.

Amostra	T_i (°C)	T_f (°C)	Massa residual (%)	T_g (°C)	E (MPa)	Alongamento máx (%)
Padrão	248	400	0,9	-32	$0,13 \pm 0,03$	300
CP1 1%ZnO	267	410	1,6	-31	$0,20 \pm 0,04$	334
CP1 3%ZnO	263	393	3,5	-24	$0,25 \pm 0,03$	387
CP1 5%ZnO	273	406	5,7	-23	$0,62 \pm 0,03$	400

De acordo com Raju et al. (2010) a formação de compósitos com diferentes teores de ZnO a partir de uma DAP apresentaram também temperaturas de degradação térmica maior que a do padrão, conforme mostra a Figura 5.3.

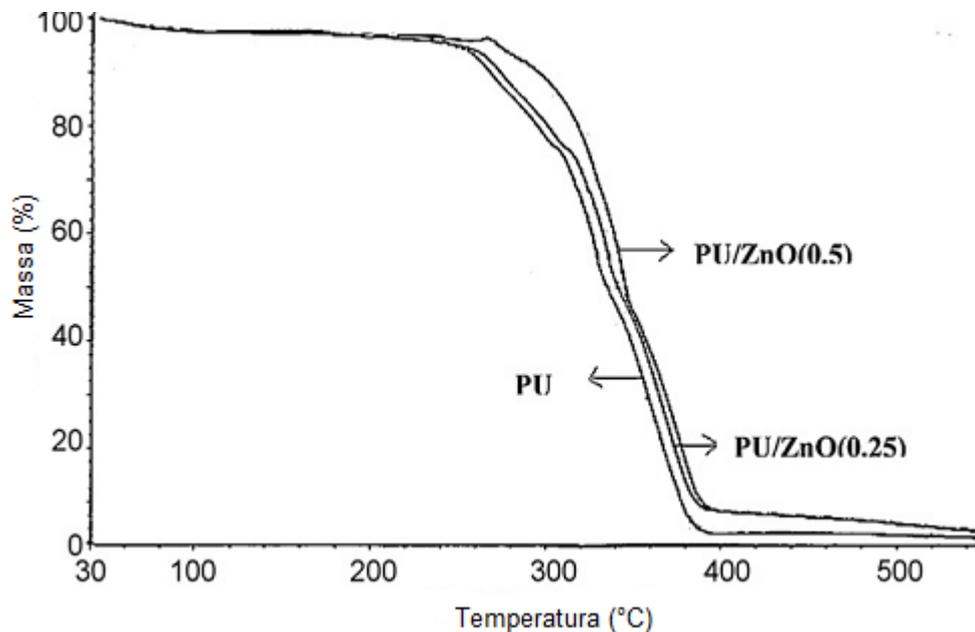


Figura 5.3. Termograma de compósito com diferentes teores de ZnO com uma DAP (Raju, 2010).

As curvas de tensão-deformação dos compósitos e do padrão são mostradas na figura 5.4. Em todos os casos, observou-se um comportamento típico de polímero pseudoplástico, sendo que o módulo de Young (Tabela 5.1) varia de acordo com o

teor de carga adicionada, mostrando que a resistência mecânica aumentou com o percentual de ZnO adicionado a matriz de PU quando comparado ao PU padrão, devido ao aumento das interações entre a carga e o polímero. Este fato é evidenciado pelo aumento nos valores de tensão de ruptura e alongamento até a ruptura (Figura 5.4 e Tabela 5.1) nos compósitos em relação ao PU padrão. Entretanto, entre os compósitos, o CP1 3%ZnO foi o que exigiu uma maior tensão para um dado percentual de deformação devido, provavelmente, há uma melhor distribuição das partículas de ZnO na matriz poliuretânica quando comparado ao CP1 5%ZnO e uma maior interação com a matriz polimérica quando comparado ao CP1 1%ZnO.

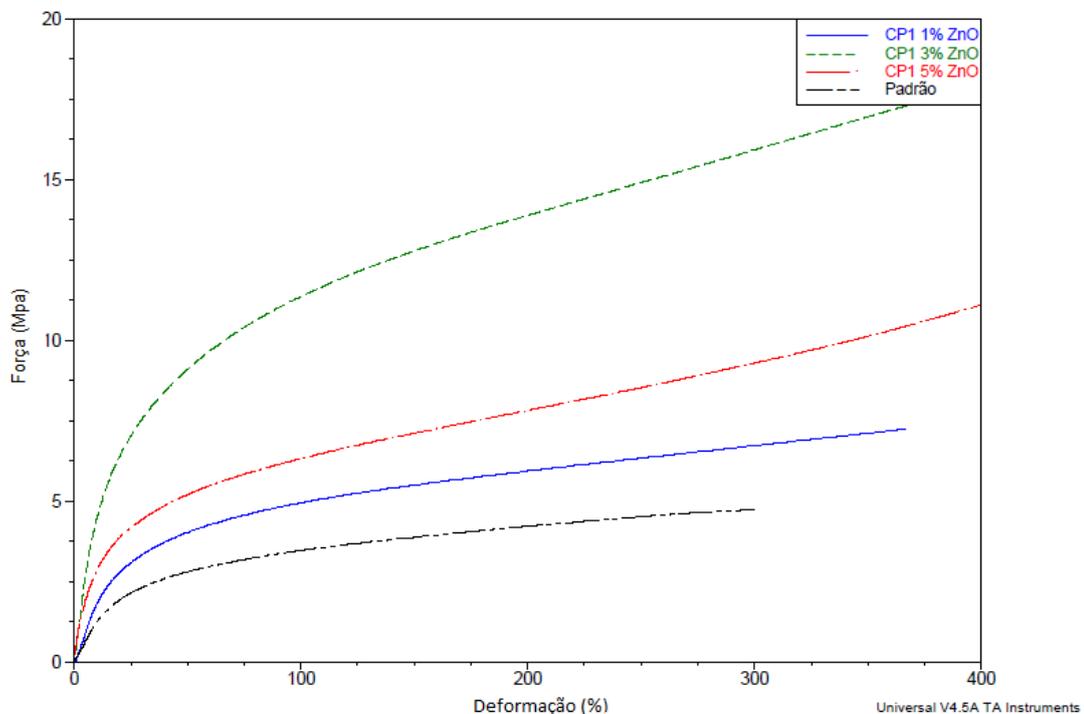


Figura 5.4. Curva de tensão x deformação dos compósitos de PU/ZnO e padrão.

A técnica de DSC possibilitou identificar o caráter amorfo tanto do PU padrão quanto dos compósitos de PU/ZnO produzidos, apresentando somente temperatura de transição vítrea (T_g), mostrada na Tabela 5.1. As T_g dos compósitos, bem como, do PU padrão são negativas indicando a grande mobilidade da cadeia polimérica, entretanto, conforme ocorre o aumento do teor de carga ocorre o aumento da T_g . De acordo com Raju (2010), este aumento pode estar relacionado com a interação de hidroxila proveniente da carga ZnO, onde a mesma interage com os grupos NH do

grupo uretano do PU por meio da ligação de hidrogênio e, também com grupos de CO dos seguimentos rígidos, diminuindo a mobilidade da cadeia.

Para entender o efeito da carga de ZnO na matriz polimérica de PU foi feita uma análise mais minuciosa nos espectros de FTIR nas regiões de absorção das ligações N-H e C=O (grupo uretano) nos diferentes compósitos (Figura 5.5 e 5.6).

Segundo a literatura as possíveis bandas atribuídas ao grupo –NH são em torno de 3521, 3410 e 3358 cm^{-1} e, são designados como NH livre, NH ligado (tipo I) $[\text{NH} \cdots \text{O}=\text{C}]$ e NH ligado (tipo II) $[\text{NH} \cdots \text{COC}]$. As bandas correspondentes ao grupo C=O são 1720-1730 cm^{-1} , 1700-1710 cm^{-1} , 1660-1680 cm^{-1} e 1640-1650 cm^{-1} onde são do tipo uretano livre, uréia livre, uretano ligado (ligação de hidrogênio pelo grupo N-H) e uretano ligado (ligação de hidrogênio pelo grupo carboxila), respectivamente (Raju, 2010).

Ao comparar as bandas de absorção do grupo NH nos compósitos e PU padrão foi observado na Figura 5.5 um deslocamento para número de ondas menores e uma diminuição na intensidade da banda de N-H ligado (tipo II), bem como, a diminuição da intensidade da banda de N-H livre, onde a mesma é de difícil percepção devido ao baixo teor de N-H livre no sistema, similar ao observado por Zheng et al. (2005). De acordo com estes autores, nas partículas de ZnO que interagem com o polímero, os grupos N-H são limitados pela geometria da superfície dos grupos ZnO, logo não podem formar ligações de hidrogênio, portanto a banda de estiramento de NH aparece em frequências mais altas (número de ondas mais alto). Esta observação mostra que as partículas de ZnO limitam a mobilidade da cadeia polimérica, o que é consistente com os valores de T_g mais elevados nos compósitos de PU/ZnO. Os autores ainda afirmam que, tanto no polímero puro como nos compósitos, as cadeias poliméricas de PU são flexíveis e os grupos NH podem facilmente encontrar um grupo C=O para formar ligações de hidrogênio para estabilizar o sistema.

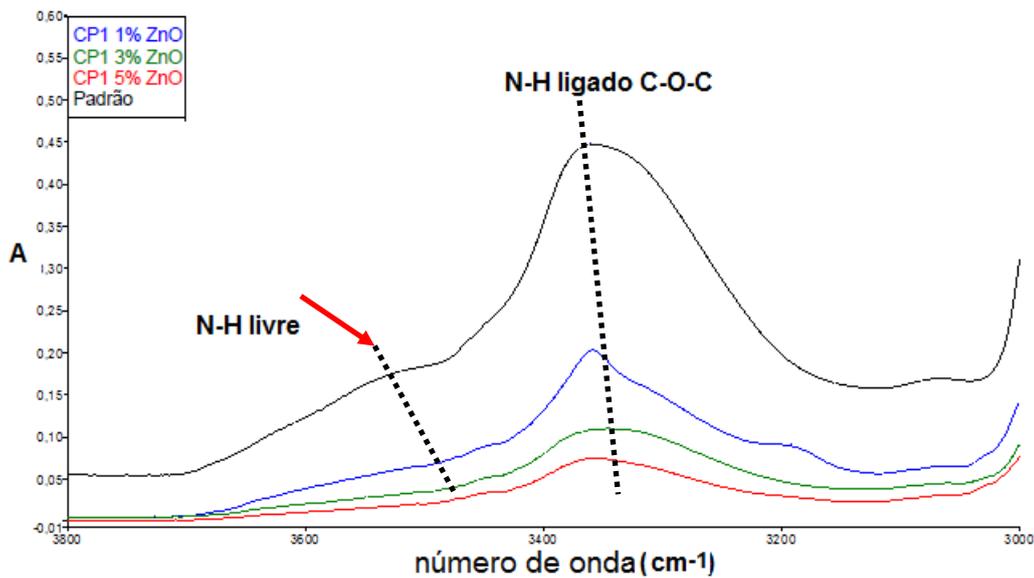


Figura 5.5. Espectros de FTIR da região de absorção do grupo NH dos compósitos PU/ZnO e padrão.

Também na região de absorção do grupo C=O (Figura 5.6) houve uma diminuição da banda de estiramento do grupo C=O livre do uretano (em torno de 1730 cm^{-1}) e o aparecimento de uma banda (ombro) em número de onda menor ($1710\text{-}1703\text{ cm}^{-1}$) nos compósitos, atribuído a absorção do grupo C=O ligado, provavelmente pela formação de ligação de hidrogênio entre a C=O e os grupos hidroxila da superfície do ZnO (Figura 5.7), como descrito na literatura (Zheng, 2005; Raju, 2010).

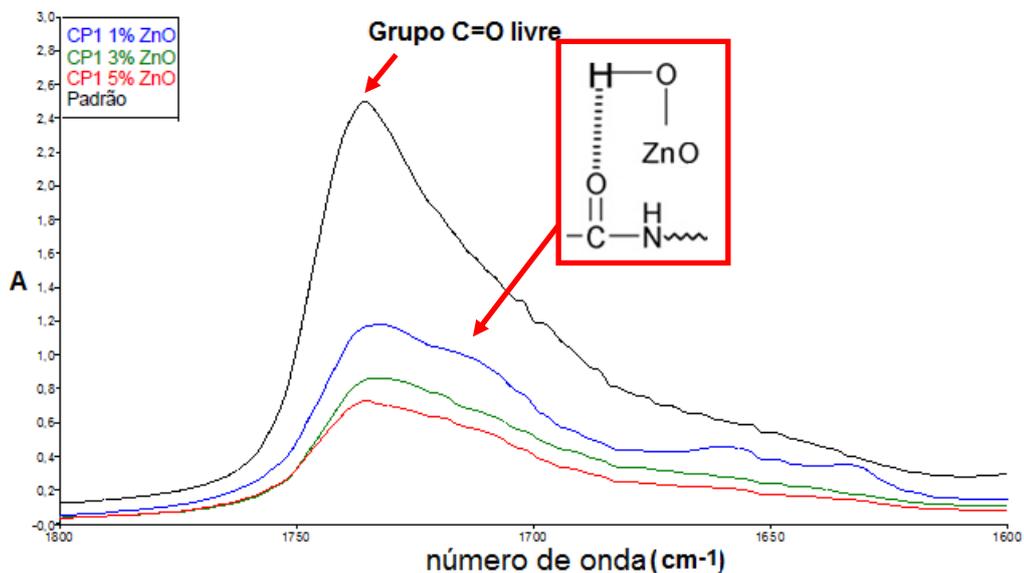


Figura 5.6. Espectros de FTIR da região de absorção do grupo C=O dos compósitos PU/ZnO e padrão.

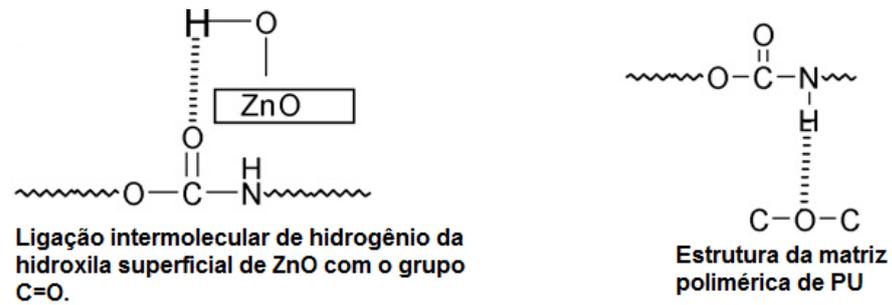


Figura 5.7. Provável ligação de hidrogênio envolvendo grupos uretano com ZnO.(Raju, 2010)

A adição de nanopartículas aumenta as propriedades mecânicas, entre outras, de materiais híbridos e, isso depende principalmente do grau de dispersão destas cargas na matriz polimérica (Raju, 2010). As micrografias apresentadas na Figura 5.8 sugerem uma boa e uniforme distribuição das partículas de ZnO na matriz de PU para os filmes híbridos contendo 1 e 3 % de ZnO.

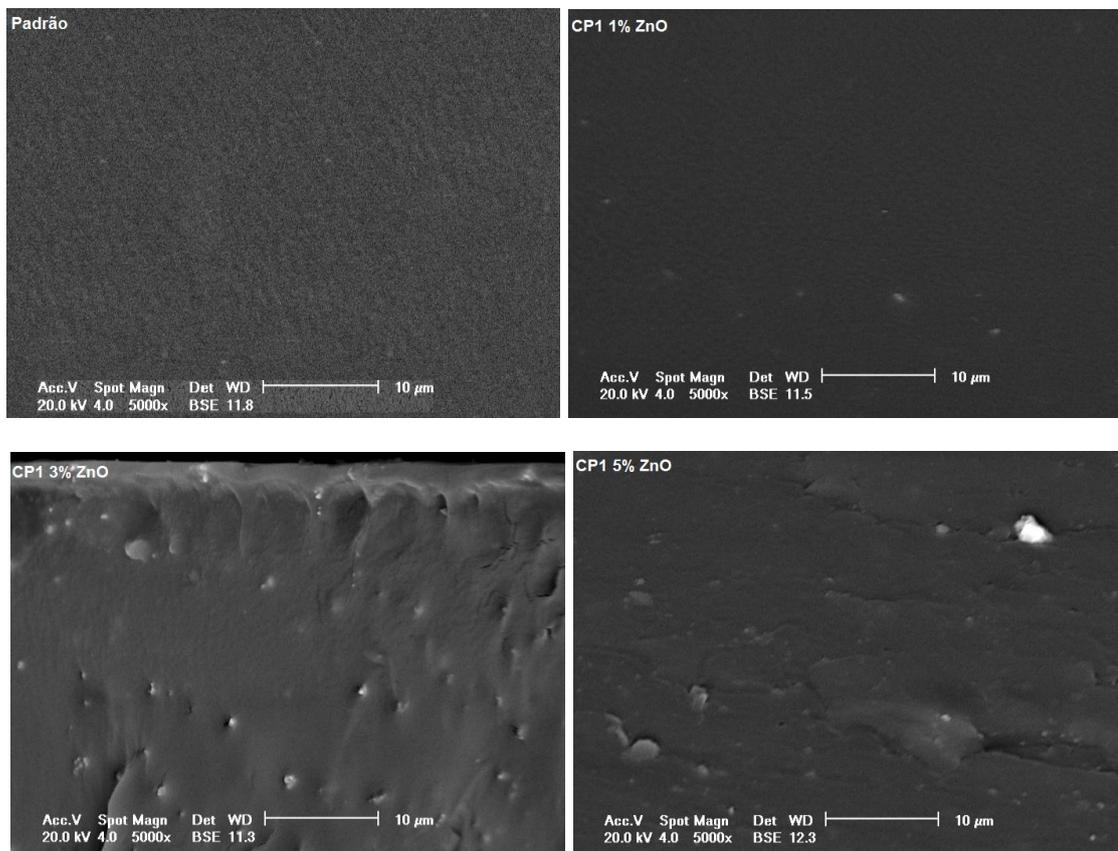


Figura 5.8. Micrografia dos filmes faturados por criogenia dos compósitos PU/ZnO e padrão.

Entretanto, com percentuais maiores (5% de ZnO) houve a formação de algumas estruturas do tipo *clusters* que apresentam aglomerados de partículas na matriz polimérica similar ao descrito na literatura (Raju, 2010). Já a boa homogeneidade na superfície indica que existe compatibilidade entre a matriz de PU e a superfície da carga de ZnO (Raju, 2010).

Da mesma forma, Zhang (2009) trabalhando com um processo de mistura *in situ*, onde utilizou 1 e 4 % em massa de ZnO em uma dispersão aquosa de poliuretano (Figura 5.9), observou que um alto teor de ZnO não pode ser disperso homogeneamente na matriz devido a formação de regiões de aglomeração da carga.

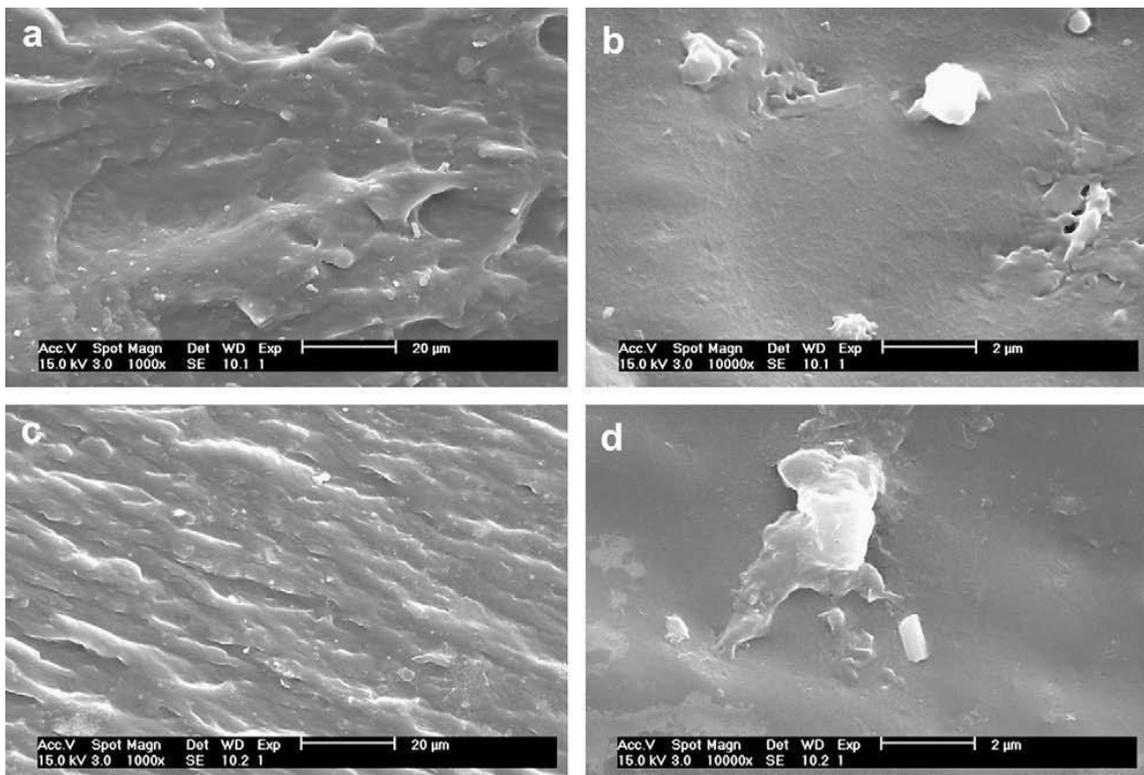


Figura 5.9. Micrografias dos compósitos PU/ZnO (a-b) 1% ZnO e (c-d) 4% ZnO (Zhang, 2009).

5.1.2. Método de mistura física (NC2)

Na Tabela 5.2 abaixo são apresentados os valores de módulo de Young (E), temperatura inicial e final de degradação, massa residual percentual, T_g e percentual

de alongamento dos compósitos PU/ZnO preparados pelo método da mistura física e do padrão.

Tabela 5.2. Valores das temperaturas inicial (T_i) e final de degradação (T_f), massa residual (%), T_g , módulo de Young (E) e alongamento (%) do PU padrão e dos compósitos PU/ZnO.

Amostra	T_i (°C)	T_f (°C)	Massa residual (%)	T_g (°C)	E (MPa)	Alongamento máx (%)
Padrão	248	400	0,9	-32	$0,13 \pm 0,03$	300
CP2 1%ZnO	240	433	1,7	-54	$5,7 \pm 0,2$	10
CP2 3%ZnO	253	427	4,1	-54	$6,0 \pm 0,4$	12
CP2 5%ZnO	255	425	4,5	-54	$10,5 \pm 0,5$	20

O comportamento na degradação térmica (Figura 5.10) dos compósitos PU/ZnO obtidos pelo método da mistura física foram similares, indicando que estes compósitos tem uma degradação em duas etapas bem definidas. A temperatura inicial de degradação dos compósitos teve um leve aumento (Tabela 5.2) quando comparada a temperatura inicial do PU padrão e, todos os compósitos PU/ZnO obtiveram uma faixa de degradação térmica maior do que o padrão, devido o valor mais elevado de temperatura final. Além disso, o percentual de massa residual (Tabela 5.2) determinado pela termogravimetria mostra que, também por este método, houve a incorporação da carga inorgânica ZnO na matriz de poliuretano, onde o nos percentuais de 3 e 5% obteve maior percentual de incorporação quando comparado com o método *in situ* (NC1).

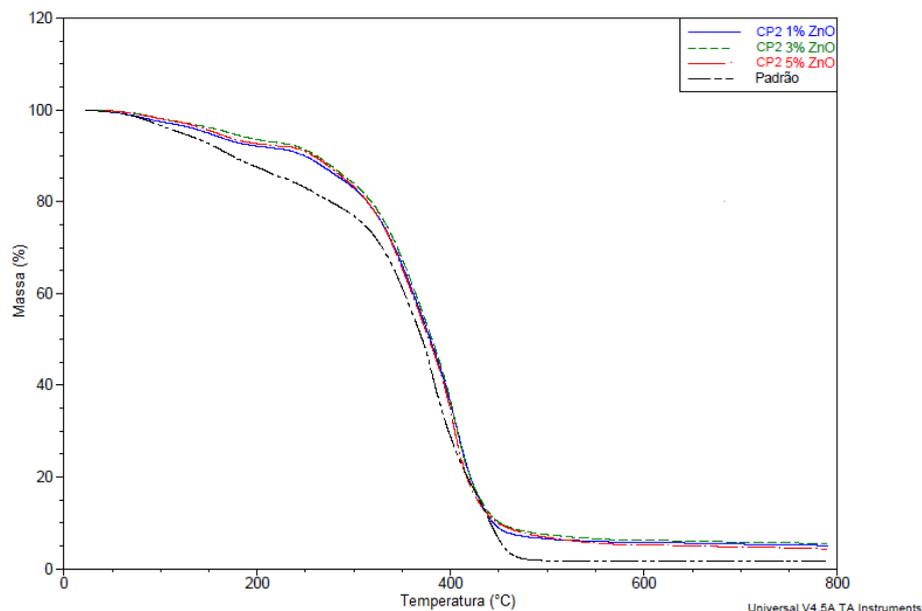


Figura 5.10. Termogramas dos compósitos PU/ZnO via método NC2.

Os resultados do ensaio de tensão-deformação dos compósitos poliméricos preparados podem ser observados na Figura 5.11. Pode-se verificar que ocorre alteração significativa nas propriedades mecânicas, onde os compósitos poliméricos sintetizados apresentaram comportamento acentuado de polímero frágil (valores altos de E e % de alongamento muito pequeno, Tabela 5.2), enquanto a amostra padrão apresentou um comportamento plástico típico. Este fato está de acordo com literatura, onde afirmam que quando se utiliza carga inorgânica como reforço, nesse caso em mistura física, ocorre o aumento da resistência mecânica, tais como, dureza, diminuição da flexibilidade e maior risco de fraturas. (Gangopadhyay, 2000; Rozman, 2003).

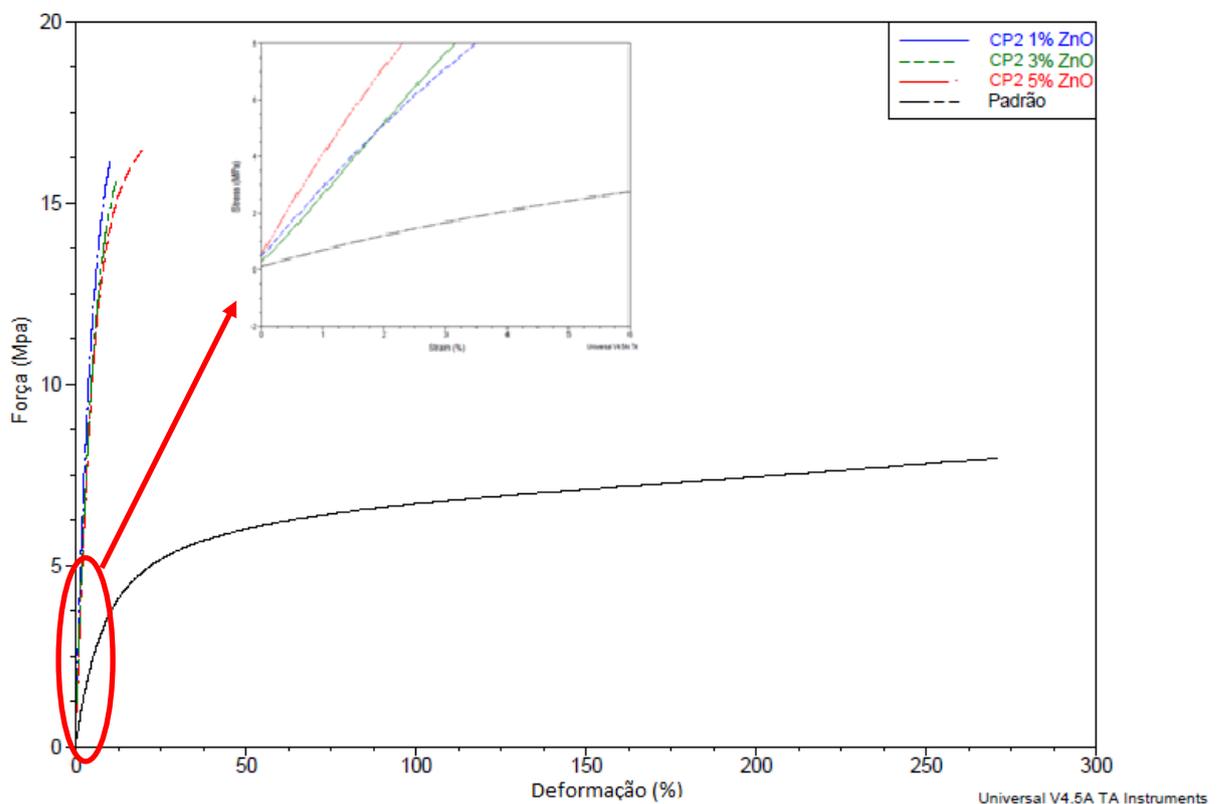


Figura 5.11. Curva de tensão x deformação dos compósitos PU/ZnO e do padrão via NC2.

De acordo com Zheng (2005), para um polímero, em geral a T_g é inversamente proporcional à mobilidade da cadeia polimérica assim, a baixa mobilidade resulta em um alto valor de T_g e também se torna mais difícil à deformação do mesmo, onde é esperado um alto valor de módulo de Young. Por outro lado a grande mobilidade das cadeias poliméricas resulta em um baixo valor

de T_g , tornando o material mais fácil de ser deformado (Zheng, 2005). Nesse trabalho foi obtido um resultado inverso, onde os compósitos obtidos apresentaram menor valor de T_g e maior valor de módulo, isto pode estar relacionado com o tipo de interação envolvendo a parte flexível da matriz polimérica onde só observou-se uma T_g .

Analisando os espectros de FTIR na região de absorção do grupo NH e C=O dos compósitos obtidos pelo método NC2 e o PU padrão (figuras 5.12 e 5.13) foi possível observar um significativo deslocamento para número de ondas menor e uma diminuição na intensidade da banda de N-H ligado (tipo II), bem como, a diminuição da intensidade da banda de N-H livre, da mesma forma que o observado nos compósitos obtidos pelo método *in situ*.

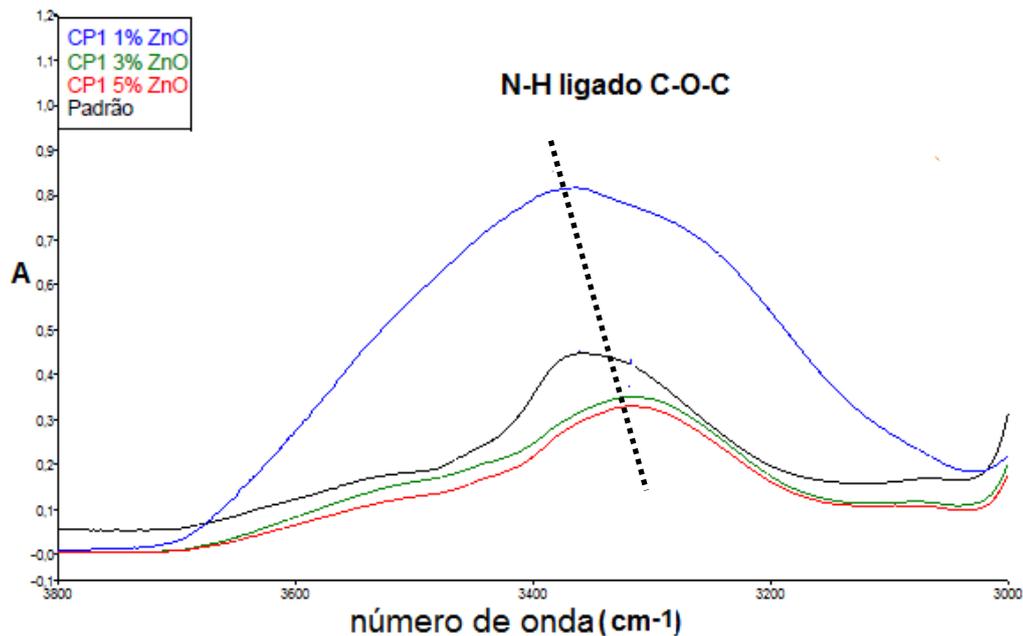


Figura 5.12. Espectros de FTIR da região de absorção do grupo NH dos compósitos PU/ZnO e padrão.

Também houve uma diminuição da intensidade da banda do grupo C=O livre e concomitante aumento da banda de absorção de C=O ligado ($1710 - 1703 \text{ cm}^{-1}$), que de acordo com a literatura se trata da interação entre os grupos hidroxila da superfície do ZnO e o grupo C=O uretânico (Raju, 2010; Zheng, 2005).

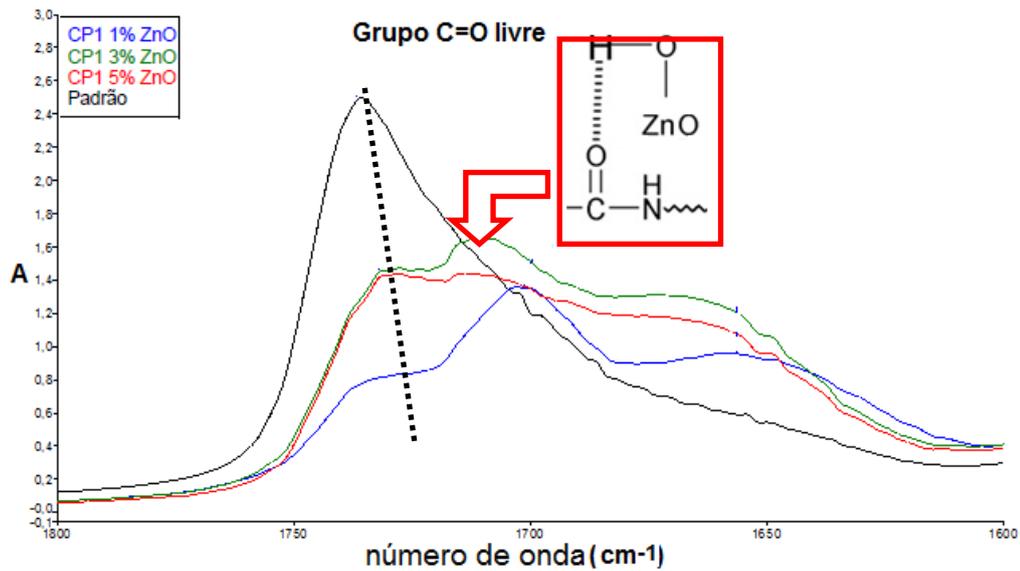


Figura 5.13. Espectros de FTIR da região de absorção do grupo C=O dos compósitos PU/ZnO e padrão.

As micrografias apresentadas na Figura 5.14 sugerem uma boa e uniforme distribuição das partículas de ZnO na matriz de PU para os filmes contendo de ZnO. Independentemente do teor de óxido de zinco adicionado, em todos os casos ocorre em partes do filme um aglomerado de cargas, que podem ocasionar fragilidade dos filmes e possível pontos de ruptura. Este fato é consistente com os altos valores de módulo de Young (E) e o comportamento frágil destes compósitos observados no ensaio de tensão-deformação (Figura 5.11).

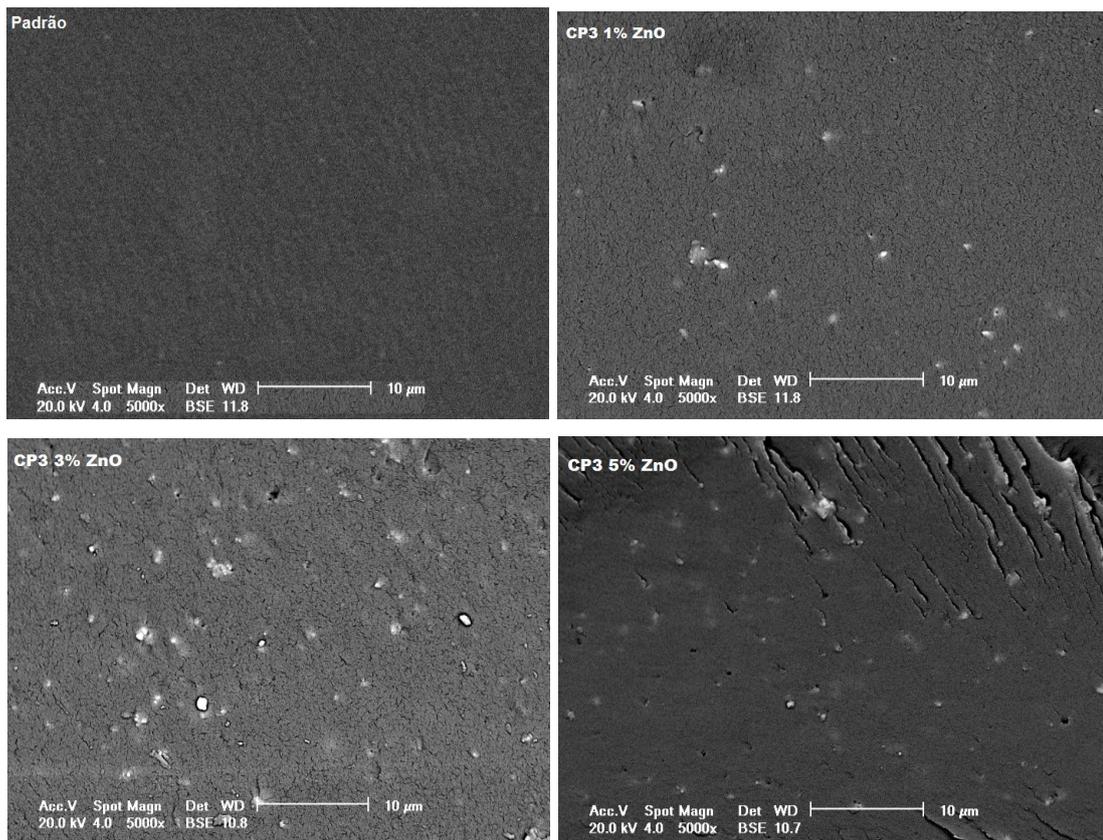


Figura 5.14. Micrografia dos filmes faturados por criogenia dos compostos PU/ZnO e padrão.

5.1.3. Comparação entre os métodos NC1 e NC2

A Tabela 5.3 abaixo apresenta os resultados térmicos e mecânicos dos compostos de DAP/ZnO onde é feito um comparativo entre os processos *in situ* e de mistura física dos mesmos.

De forma geral, os compostos PU/ZnO obtidos pelo método *in situ* (CP1, Tabela 5.3) apresentaram maior estabilidade térmica (temperatura inicial de degradação mais alta) quando comparados com os compostos PU/ZnO obtidos por mistura física (CP2, Tabela 5.3), entretanto a temperatura final de degradação dos compostos CP2 foi, em média, maior que a dos compostos CP1.

Os compostos CP2 obtiveram maiores valores de módulo de Young e percentuais de alongamento baixos, conferindo maior rigidez e fragilidade aos compostos de PU/ZnO obtidos pelo método de mistura física. O contrário foi observado nos compostos CP1, onde não se observou um grande aumento no

módulo de Young em relação ao padrão e, os mesmos apresentaram grandes percentuais de alongamento.

Tabela 5.3. Valores das temperaturas inicial (T_i) e final de degradação (T_f), massa residual (%), T_g , módulo de Young (E) e alongamento (%) do PU padrão e dos compósitos PU/ZnO.

Amostra	T_i (°C)	T_f (°C)	Massa residual (%)	T_g (°C)	E (MPa)	Alongamento máx (%)
Padrão	248	400	0,9	-32	$0,13 \pm 0,03$	300
CP1 1%ZnO	267	410	1,6	-31	$0,20 \pm 0,04$	334
CP1 3%ZnO	263	393	3,5	-24	$0,25 \pm 0,03$	387
CP1 5%ZnO	273	406	5,7	-23	$0,62 \pm 0,03$	400
CP2 1%ZnO	240	433	1,7	-54	$5,70 \pm 0,2$	10
CP2 3%ZnO	253	427	4,1	-54	$6,00 \pm 0,4$	12
CP2 5%ZnO	255	425	4,5	-54	$10,5 \pm 0,5$	20

Da mesma forma que no comportamento mecânico, a temperatura de transição vítrea (T_g) mostrou-se dependente do método utilizado para incorporação da carga de ZnO. Os valores mais altos de T_g foram obtidos para os compósitos preparados *in situ* (CP1), onde provavelmente ocorra uma interação mais forte entre as hidroxilas da superfície do ZnO e a cadeia poliuretânica, através de ligações de hidrogênio, proporcionando uma diminuição na mobilidade das cadeias e assim, resultando em um valor de T_g superior ao padrão. Por outro lado, pode-se verificar que ocorre alteração na T_g dos compósitos CP2 indicando que é necessária menor energia para a movimentação das cadeias poliméricas.

De maneira geral, o método de incorporação parece ter mais influência nas propriedades térmico-mecânicas dos compósitos de PU/ZnO do que o teor de carga ZnO incorporada. Este fato, provavelmente, está associado às fortes interações entre a carga ZnO e a cadeia de poliuretano obtidos no método *in situ* e, a maior aglomeração de cargas obtidos no método da mistura física que provoca pontos de estresse na matriz polimérica, o que resulta na diminuição das propriedades mecânicas, conforme observado por Zhang et al. (2009).

5.2. Compósitos DAP/ Sílica de Casca de Arroz (SCCA)

As micrografias apresentadas na Figura 5.15 mostram a distribuição do tamanho das partículas de sílica (SCCA) usadas neste estudo, onde o tamanho de

partícula médio da sílica é de 1,8 μm . Também se observa que existem regiões onde há uma formação de aglomerado de sílica, porém aumentando a figura (micrografia da direita) verifica-se que esse aglomerado é na realidade um acumulado de pequenas partículas de sílica separadas onde o tamanho de partícula médio é de 275 nm.

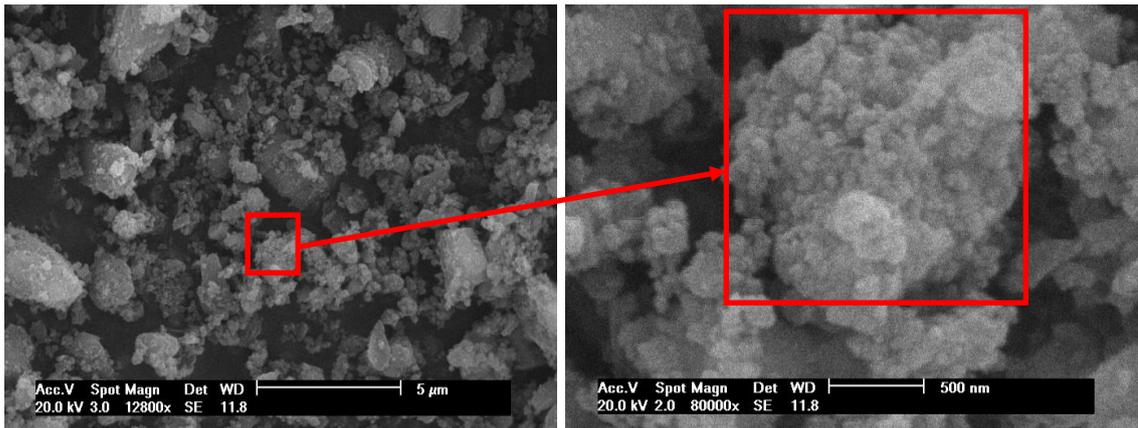


Figura 5.15. Micrografias da carga de sílica SCCA utilizada.

5.2.1 Método *in situ* (NC1)

Na Tabela 5.4 abaixo são apresentados os valores de módulo de Young, temperatura inicial e final de degradação, massa residual percentual, T_g e percentual de alongamento dos compósitos DAP/SCCA e do padrão.

Os resultados obtidos pela análise termogravimétrica indicam maior resistência à degradação térmica de todos os compósitos *in situ*, onde os valores foram de 280°C para 1% de SCCA, de 294°C para 3% de SCCA e de 300°C para 5% de SCCA e o padrão foi de 248°C para a temperatura inicial e de 425°C para 1% de SCCA, 432°C para 3% de SCCA e 435°C para 5% de SCCA e 400°C para o padrão para temperatura final.

Sun et al. (2011) afirmam ter obtido valores de 10°C a até 14°C superiores de temperatura final de degradação nos nanocompósitos de PU com sílica sintetizados em comparação com o polímero de PU puro. Os autores utilizaram neste estudo uma suspensão de nano-sílica previamente tratada e funcionalizada no método *in*

situ, sendo posteriormente adicionada na etapa de extensão de cadeia da dispersão aquosa de poliuretano.

Tabela 5.4. Valores das temperaturas inicial (T_i) e final de degradação (T_f), massa residual (%), T_g , módulo de Young (E) e alongamento (%) do PU padrão e dos compósitos PU/SCA.

Amostra	T_i (°C)	T_f (°C)	Massa residual (%)	T_g (°C)	E (MPa)	Alongamento máx (%)
Padrão	248	400	0,9	-32	0,13 +/- 0,02	300
CP1 1%SCA	280	425	2,2	-56	0,82 +/- 0,05	344
CP1 3%SCA	294	432	3,5	-55	0,77 +/- 0,04	382
CP1 5%SCA	300	435	4,2	-56	0,58 +/- 0,04	276

O comportamento da perda de massa com a temperatura pode ser observado na Figura 5.16, onde os estágios de perda de massa dos compósitos se diferenciam do padrão, não apresentando perda de massa na faixa de temperatura de 180° - 200°C, proporcionando uma maior resistência térmica nos compósitos. Em todos os casos a massa residual foi proporcional ao teor de carga adicionada.

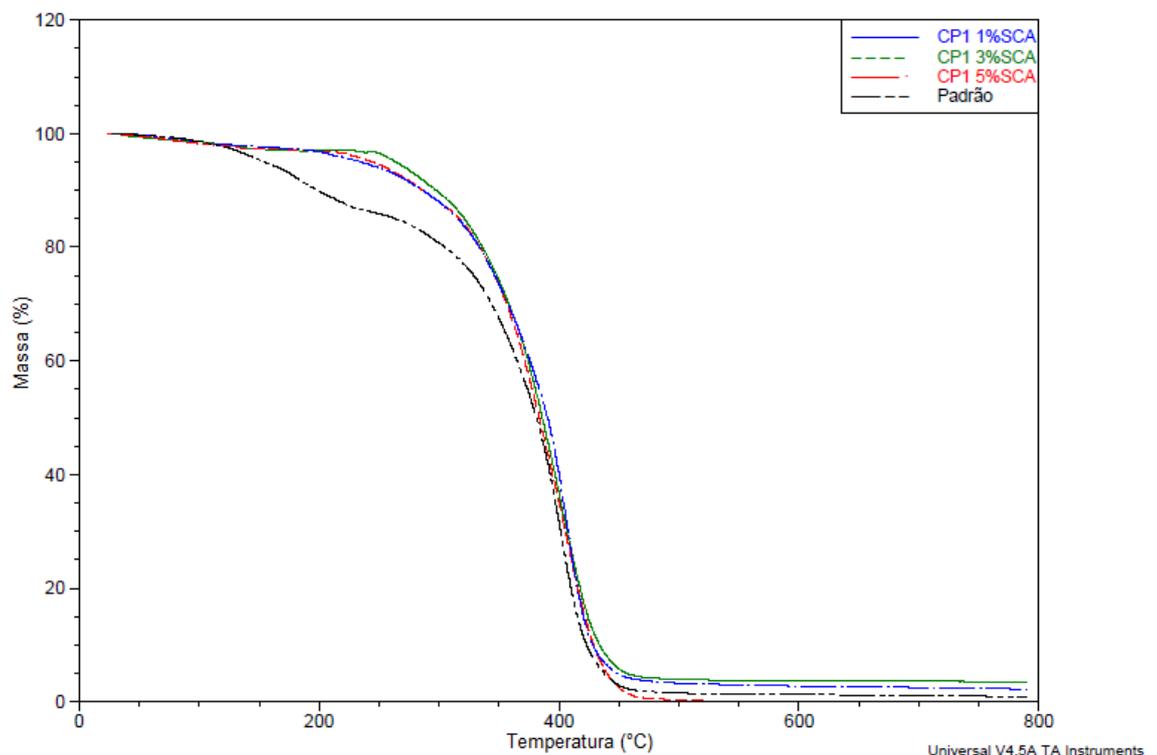


Figura 5.16. Termogramas dos compósitos PU/SCCA via método NC1.

As curvas de tensão-deformação dos compósitos PU/SCCA preparados são mostradas nas Figuras 5.17. Todos os compósitos de PU/SCCA apresentaram uma resistência mecânica superior ao PU padrão. Entretanto, para os compósitos CP1 1%SCCA e CP1 3%SCCA houve uma inversão no comportamento mecânico em torno de 11 MPa e 210% de deformação. Já o CP1 5%SCCA sempre teve menor valor de tensão que os demais compósitos. Conforme o teor de sílica aumenta o módulo de Young dos compósitos diminuiu (Tabela 5.4), no entanto, todos os compósitos apresentaram maior módulo quando comparado ao padrão.

Zhang *et al.* (2011) e Lee *et al.* (2005) prepararam nanocompósitos onde os valores de alongamento foram acima de 20 % até a ruptura comparando ao polímero de PU puro. Nestes trabalhos utilizaram uma solução aquosa de sílica sol-gel onde a adição ocorreu após a etapa de neutralização do teor de isocianato livre, os teores utilizados de sílica foram de 5, 10 e 15 %. Nesses trabalhos foram alcançados valores de módulo de Young de 15 a 80 % superiores ao padrão.

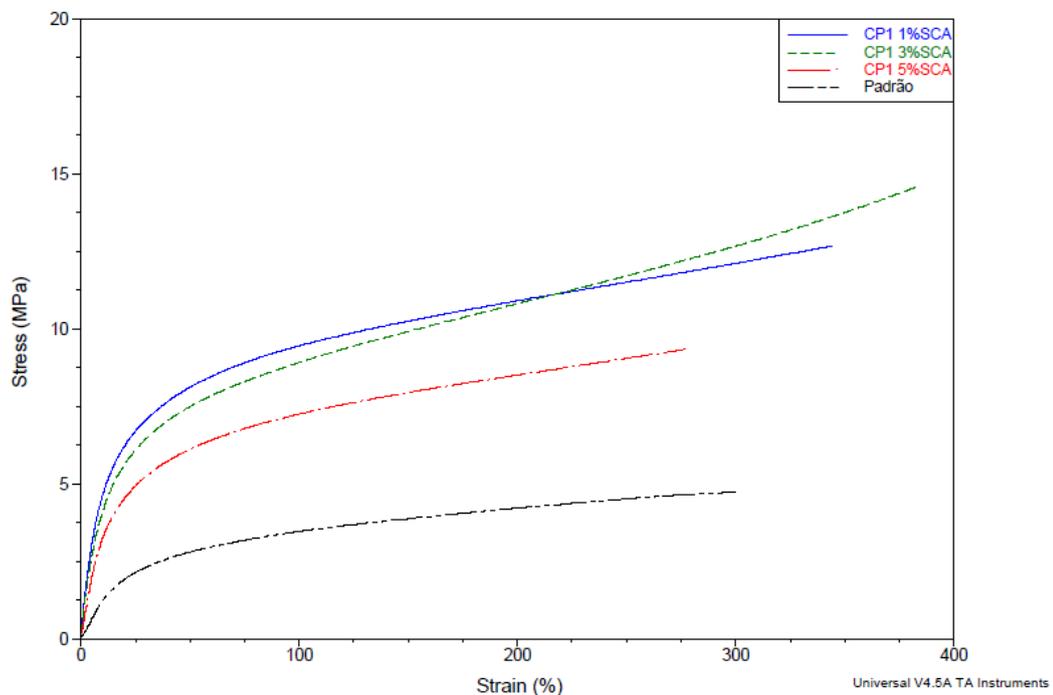


Figura 5.17. Curva de tensão x deformação dos compósitos PU/SCCA e do padrão pelo método NC1.

Os compósitos de PU/SCCA preparados *in situ* não apresentaram cristalinidade assim como o padrão e, os valores de T_g dos compósitos foram similares entre si, entorno de 23 °C menor que o padrão. De acordo com Bisticic *et*

al. (2010) a temperatura de transição vítrea é também utilizada como medida da separação de fase entre os segmentos rígidos e flexíveis do polímero, sendo assim se a cadeia apresentar uma grande mobilidade o valor de T_g será baixo. Assim, os grupos hidroxila da sílica estão ligados ao C=O do poliols (segmento flexível) ao invés do C=O do uretano (segmento rígido) (Lee *et.al.*, 2005).

Os espectros de FTIR na região de absorção dos grupos N-H e C=O dos compósitos de PU/SCCA e do PU padrão são apresentados nas Figuras 5.18 e 5.19 respectivamente. Observa-se que ocorre uma diminuição das intensidades da banda de N-H livre e N-H ligado a C-O-C e, uma diminuição da intensidade da banda de C=O de uretano livre (1730 cm^{-1}) e aparecimento de uma banda de C=O ligado em $1710\text{-}1708\text{ cm}^{-1}$.

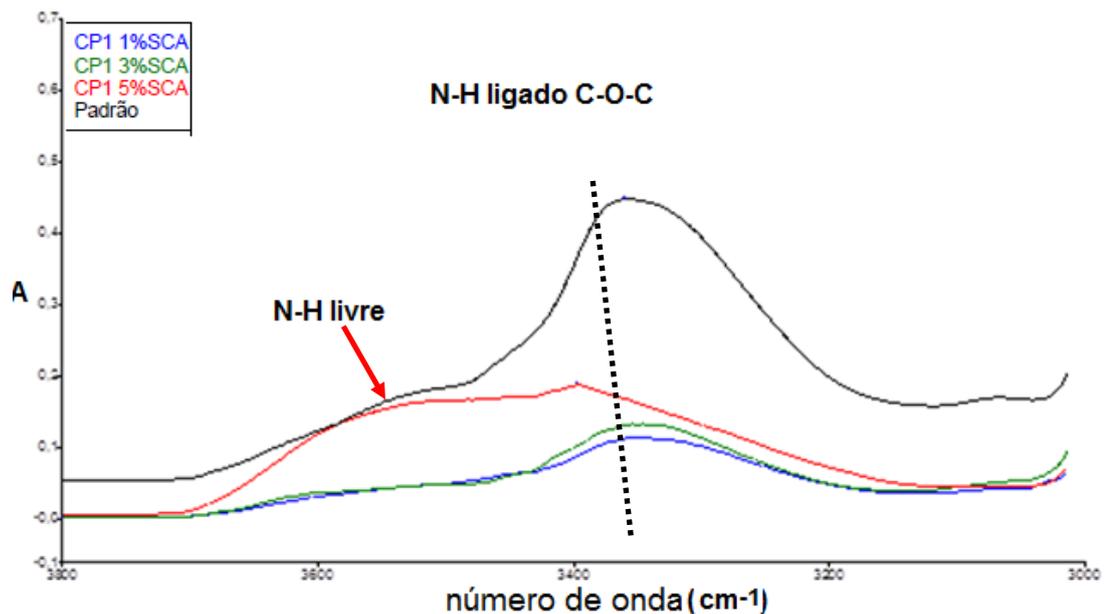


Figura 5.18. Espectros de FTIR da região de absorção do grupo NH dos compósitos PU/SCCA e padrão.

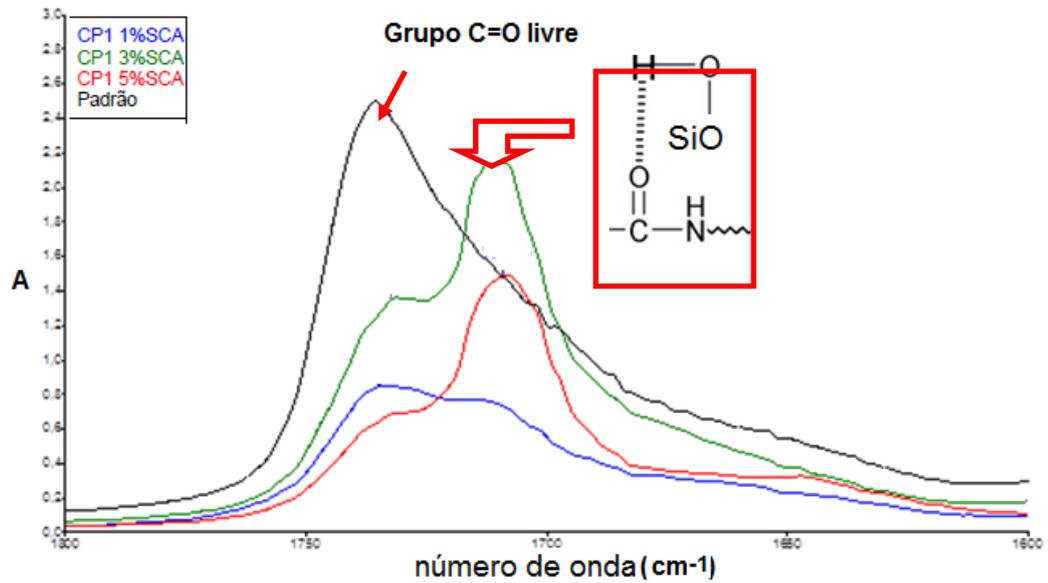


Figura 5.19. Espectros de FTIR da região de absorção do grupo C=O dos compósitos PU/SCCA e padrão.

Estes resultados são semelhantes ao encontrados por Sung *et al.* (2005), onde verificaram deslocamento da banda de C=O de 1730 cm⁻¹ para 1708 cm⁻¹ indicando que a maioria dos grupos carbonila do uretano formou ligação de hidrogênio com os grupos hidroxila da sílica. Nesse trabalho utilizaram nano-sílica sólida em uma dispersão aquosa de PU, onde foi variado o teor de carga de 1 até 10 %.

As microscopias dos compósitos de PU/SCCA obtidas pelo método *in situ* (Figura 5.20) apresentaram uma distribuição variada da carga na matriz polimérica, onde em determinadas regiões houve uma maior concentração ou aglomeração de cargas. O compósito CP1 5%SCCA apresentou um aumento nas aglomerações da carga quando comparado com os demais.

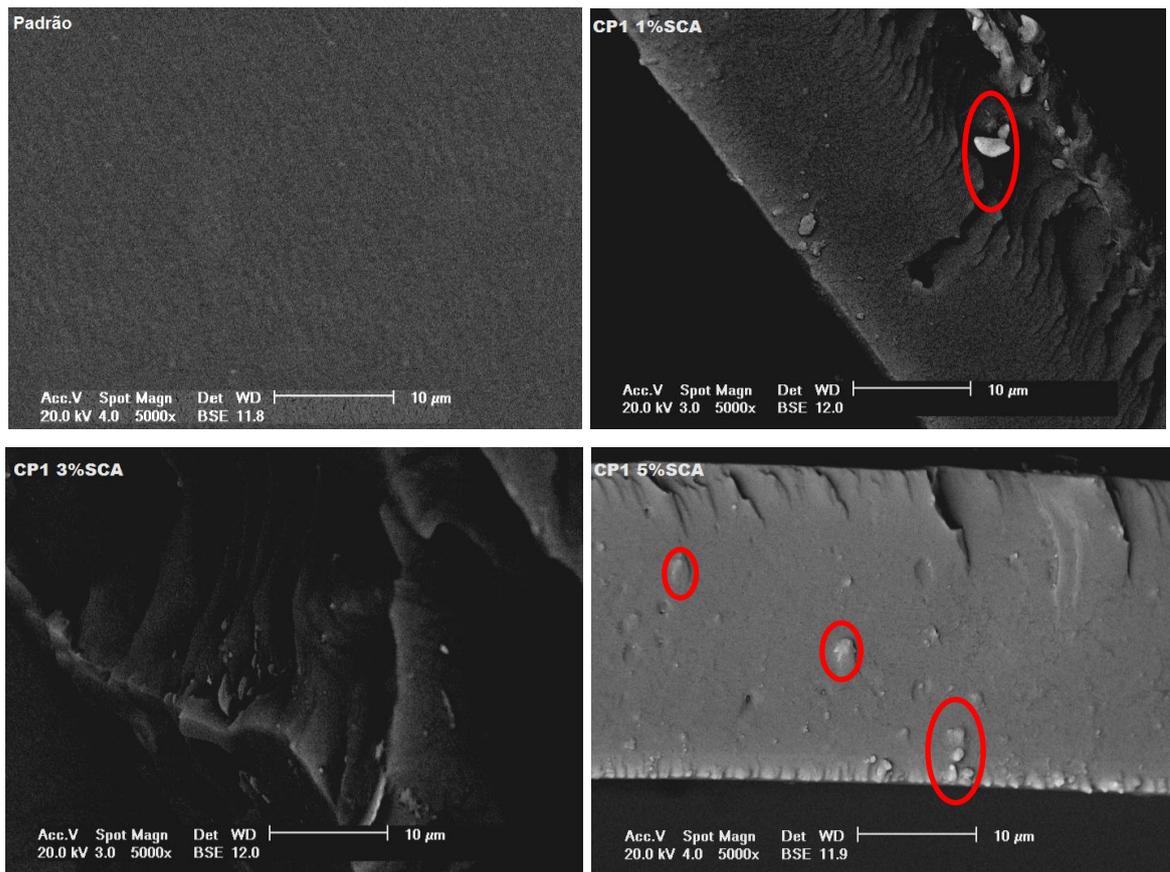


Figura 5.20. Micrografia dos filmes faturados por criogenia dos compósitos PU/SCCA e padrão.

Yuan *et al.* (2011) mostraram que o percentual de carga incorporada modifica a estrutura do filme devido à compatibilidade da sílica funcionalizada ou não funcionalizada com a matriz polimérica, no entanto, a concentração elevada de sílica pode resultar na agregação de partículas de sílica. Este fato é possível de ser observado na Figura 5.21, onde se verifica conforme o teor de carga aumenta em uma matriz polimérica de PU aumenta o tamanho das aglomerações de carga.

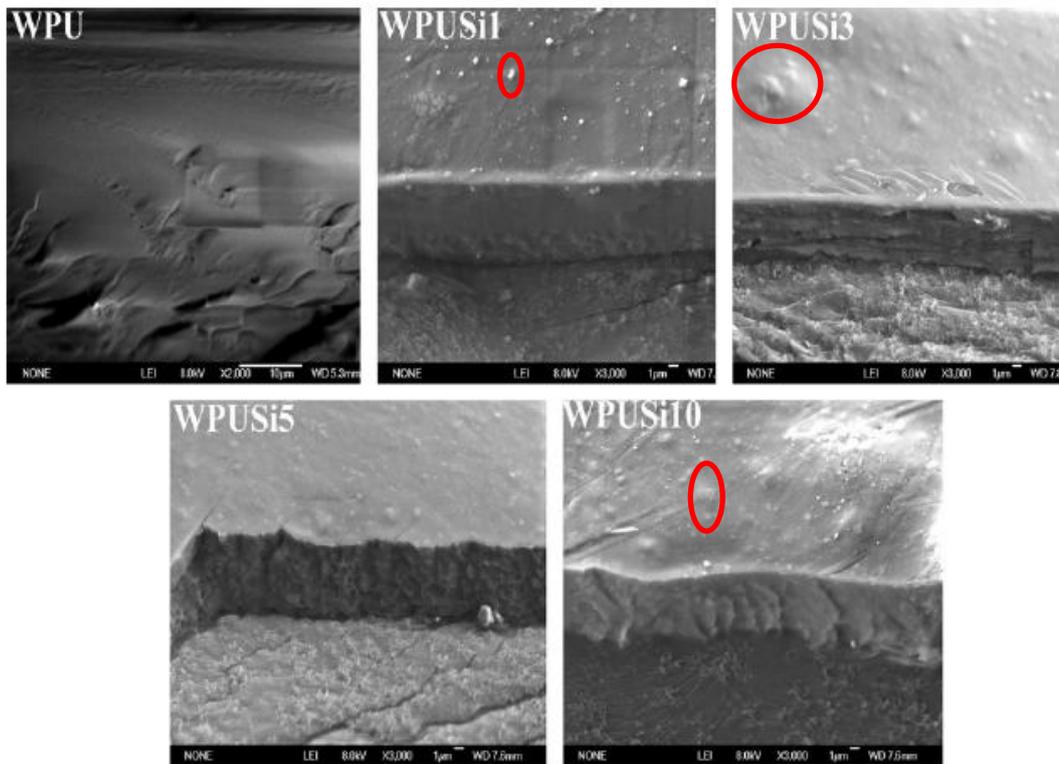


Figura 5.21. Micrografia dos filmes dos compostos/sílica *in situ*. Padrão, 1, 3, 5 e 10% de sílica (Yuan, 2011).

5.2.3. Método de mistura física NC2

Os resultados da análise de TGA podem ser observados na Tabela 5.5, onde os compostos poliméricos de PU/SCCA obtidos por mistura física NC2 possuem maior resistência a degradação térmica que o padrão. Pode-se observar que os valores de temperatura inicial e final são em média 45 °C mais elevado do que o padrão. Pode-se verificar também que há uma tendência do aumento das temperaturas inicial e final quando se aumenta o teor de SCCA incorporado a matriz polimérica entre os compostos. O percentual de perda de massa a 800 °C foi aumentando conforme o teor de sílica adicionada, indicando que houve incorporação da mesma.

A partir da análise do termograma apresentado na Figura 5.22, se pode verificar que o comportamento de perda de massa é diferente dos compostos em relação ao padrão e que não se tem uma mudança significativa entre os compostos de SCCA.

Tabela 5.5. Valores das temperaturas inicial (T_i) e final de degradação (T_f), massa residual (%), T_g , módulo de Young (E) e alongamento (%) do PU padrão e dos compósitos PU/SCCA.

Amostra	T_i (°C)	T_f (°C)	Massa residual (%)	T_g (°C)	E (MPa)	Alongamento máx (%)
Padrão	248	400	0,9	-32	$0,13 \pm 0,02$	300
CP2 1%SCA	292	442	1,9	-53	$4,3 \pm 0,5$	8,7
CP2 3%SCA	297	440	2,7	-52	$3,0 \pm 0,4$	5,2
CP2 5%SCA	302	448	5,8	-52	$9,8 \pm 0,9$	4,5

O comportamento mecânico dos compósitos de PU/SCCA, obtidos por mistura física, podem ser observados na Figura 5.23. Pode-se verificar que ocorre alteração nas propriedades mecânicas, onde os todos compósitos apresentam comportamento de polímero frágil comprado ao PU padrão.

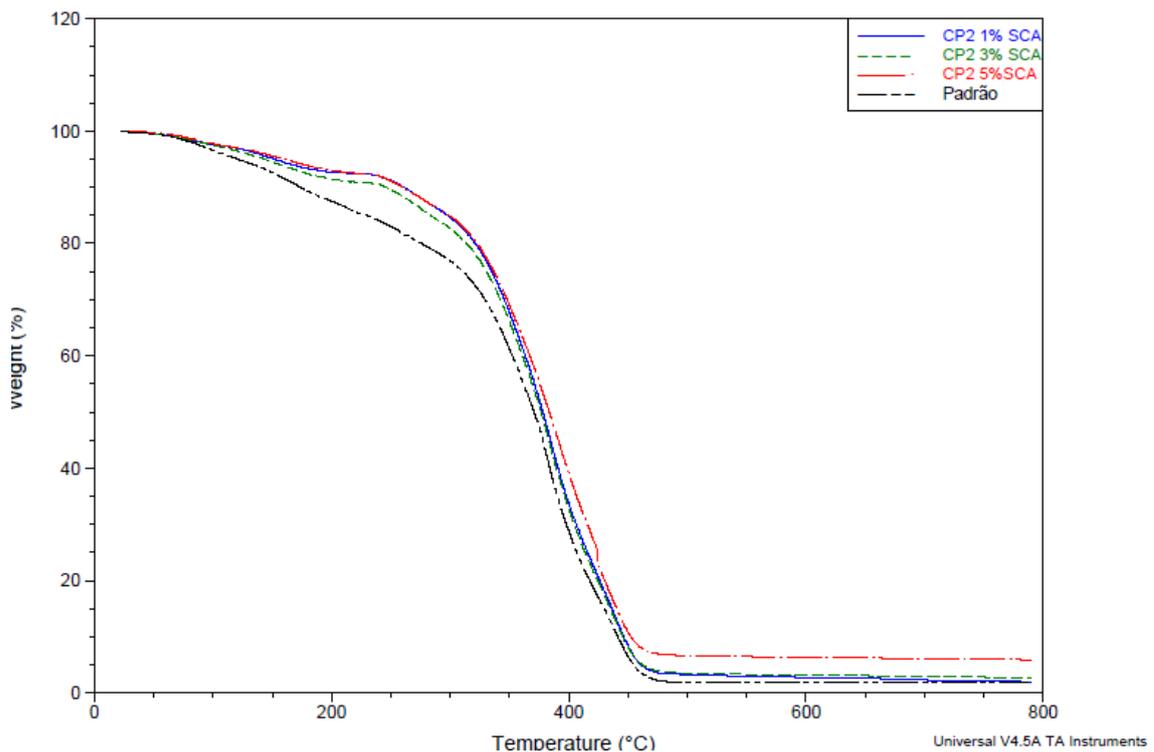


Figura 5.22. Termogramas dos compósitos/SCCA via NC2.

Os valores de módulo de Young dos compósitos e do padrão são mostrados na tabela 5.5, onde se verifica que o compósito contendo 5% de SCCA sofreu um reforço estrutural apresentando módulo de $9,8 \text{ MPa}$ sendo muito superior ao padrão. A Figura 5.23 apresenta as curvas de tensão- deformação dos compósitos de

PU/SCCA, bem como do padrão, onde foi feito um aumento na região de deformação elástica dos materiais.

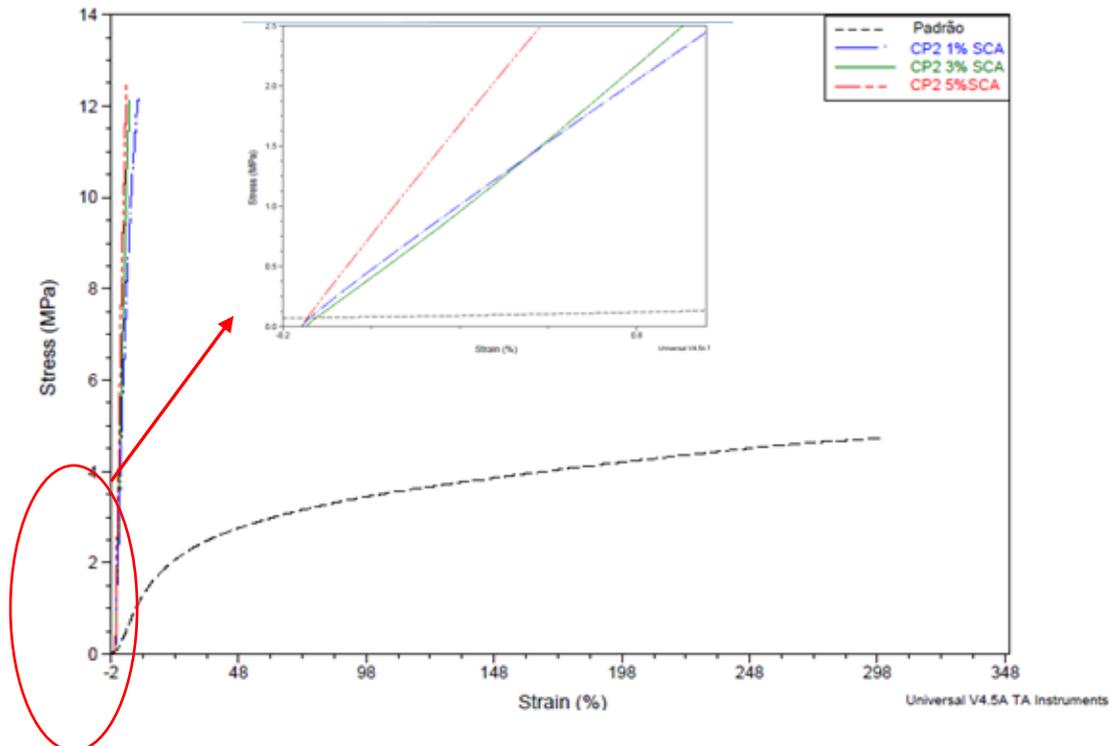


Figura 5.23. Curva de tensão x deformação dos compósitos contendo SCCA pelo método NC2.

Os compósitos PU/SCCA preparados por mistura física não apresentaram cristalinidade assim como o padrão. Os valores de T_g apresentados na Tabela 5.5 e indicam que independente do teor de carga utilizado o valor da T_g obtido não sofre grande variação entre os compósitos, por outro lado, quando comparado com o padrão ocorre uma diminuição do valor de entorno de 20 °C.

Sadeghi *et al.* (2011) utilizaram teores de 2 , 5, 10 e 20 % de sílica em uma matriz polimérica de PU e observaram que os valores de T_g não foram alterados com diferentes teores de sílica em mistura física e que os valores obtidos, na faixa de -60 °C é relativa à temperatura de transição dos segmentos flexíveis do polímero.

As Figuras 5.24 e 5.25 apresentam os espectros de FTIR nas regiões de absorção dos grupos N-H e C=O. Verifica-se que ocorre uma grande diminuição da interação de N-H ligado a C-O-C em todos os compósitos e de acordo com Zheng *et.al* (2005) onde a diferença da interação pode ser justificada pelo N-H ligado, onde

a interação dos grupos N-H são constrangidos pela geometria na superfície dos grupos hidroxila da sílica assim não ocorrendo ligação de hidrogênio na mesma frequência e intensidade nos espectros de infravermelho dos compósitos.

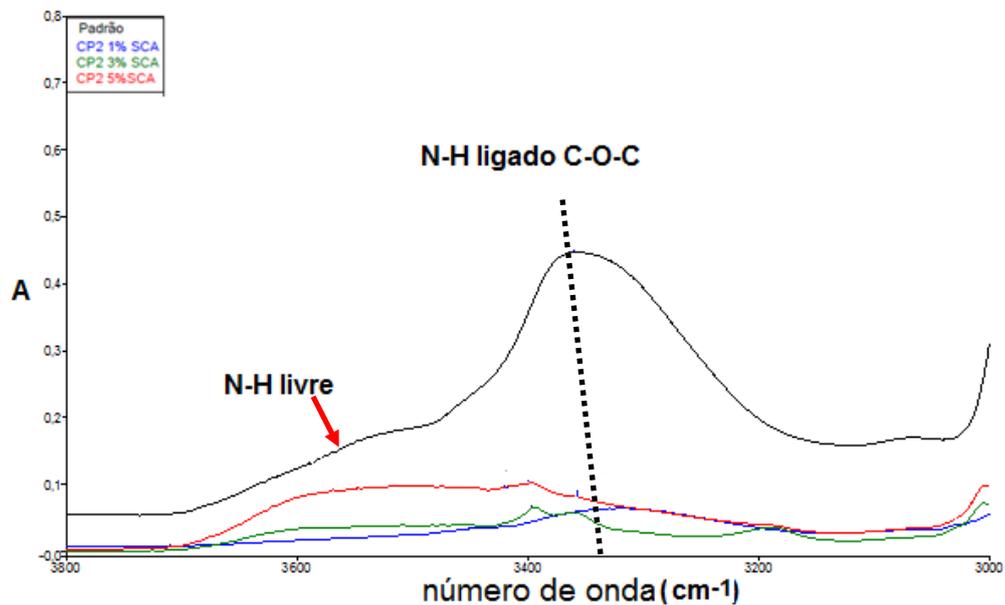


Figura 5.24. Espectros de FTIR da região de absorção do grupo NH dos compósitos PU/SCCA e padrão.

A intensidade da banda referente aos grupos C=O livre nos compósitos diminui independente do teor de carga utilizada e, se pode verificar que ocorre deslocamento da banda de C=O de uretano livre de 1730 cm^{-1} para $1710\text{-}1708\text{ cm}^{-1}$ o que pode indicar a formação da interação de hidrogênio dos grupos hidroxila da sílica (Bisticic *et.al.*, 2010). De acordo com Bisticic (2010) esta interação pode modificar as propriedades mecânicas dos compósitos e está associado à T_g próxima a -60 °C atuando nos segmentos flexíveis.

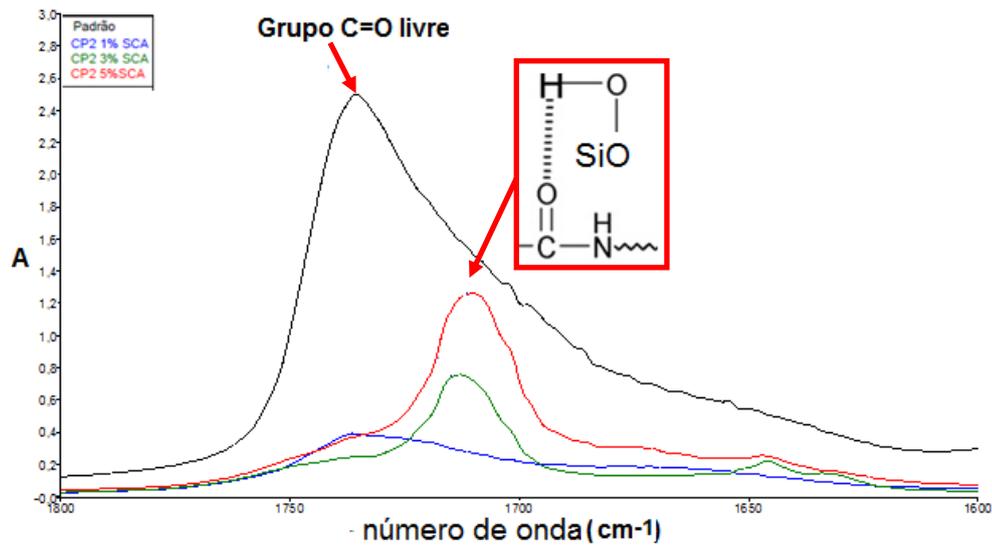


Figura 5.25. Espectros de FTIR da região de absorção do grupo C=O dos compósitos PU/SCCA e padrão.

As microscopias dos compósitos podem ser observadas na Figura 5.26 abaixo, onde se pode verificar uma distribuição não uniforme na matriz polimérica onde ocorre a formação de grandes aglomerações de carga em determinadas regiões do PU.

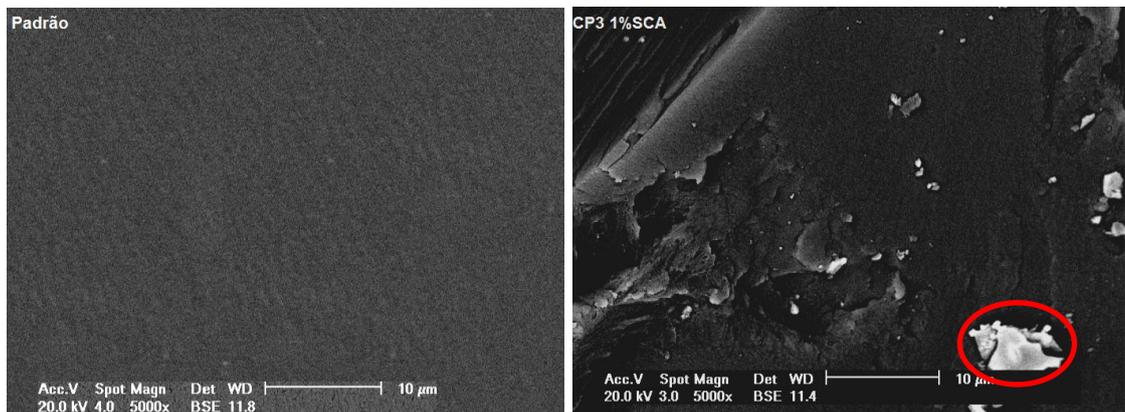




Figura 5.26. Micrografia dos filmes fraturados por criogenia dos compósitos poliméricos de SCCA via NC2.

5.2.4. Comparação entre os métodos NC1 e NC2

A Tabela 5.6 apresenta os resultados do comportamento térmico e mecânico dos compósitos de PU/SCCA onde é feito um comparativo entre os métodos utilizados: *in situ* e a mistura física.

Tabela 5.6. Valores das temperaturas inicial (T_i) e final de degradação (T_f), massa residual (%), T_g , módulo de Young (E) e alongamento (%) do PU padrão e dos compósitos PU/SCCA.

Amostra	T_i (°C)	T_f (°C)	Massa residual (%)	T_g (°C)	E (MPa)	Alongamento máx (%)
Padrão	248	400	0,9	-32	0,13 +/- 0,02	300
CP1 1%SCA	280	425	2,2	-56	0,82 +/- 0,05	344
CP1 3%SCA	294	432	3,5	-55	0,77 +/- 0,04	382
CP1 5%SCA	300	435	4,2	-56	0,58 +/- 0,04	276
CP2 1%SCA	292	442	1,9	-53	4,3 ± 0,5	8,7
CP2 3%SCA	297	440	2,7	-52	3,0 ± 0,4	5,2
CP2 5%SCA	302	448	5,8	-52	9,8 ± 0,9	4,5

Os resultados de T_g dos compósitos de PU/SCCA obtidos pelos dois métodos apresentaram valores baixos (entre -56°C a -52°C) com uma pequena variação de 3°C entre eles, porém todos apresentaram temperatura inferior ao padrão (-32°C). Este fato está relacionado, provavelmente, com o efeito da interação da carga SiO_2 maior nos segmentos flexíveis do poliuretano, o que permite uma maior mobilidade da cadeia carga-polímero (Bisticic *et.al.*, 2010).

O aumento da estabilidade térmica dos compósitos preparados pelos dois métodos NC1 e NC2 é indicado pelo aumento das temperaturas inicial e final de degradação (Tabela 5.6) conforme o teor de carga adicionado. Os compósitos CP2 apresentaram maior resistência à degradação térmica do que os compósitos CP1 e que o padrão.

A Figura 5.27 apresenta a curva de tensão-deformação comparativa dos compósitos contendo 1% de SCA obtidos pelos métodos NC1 e NC2 e do padrão, os demais compósitos (3% e 5% de SCCA) apresentaram comportamento muito similar ao mostrado na Figura 5.27.

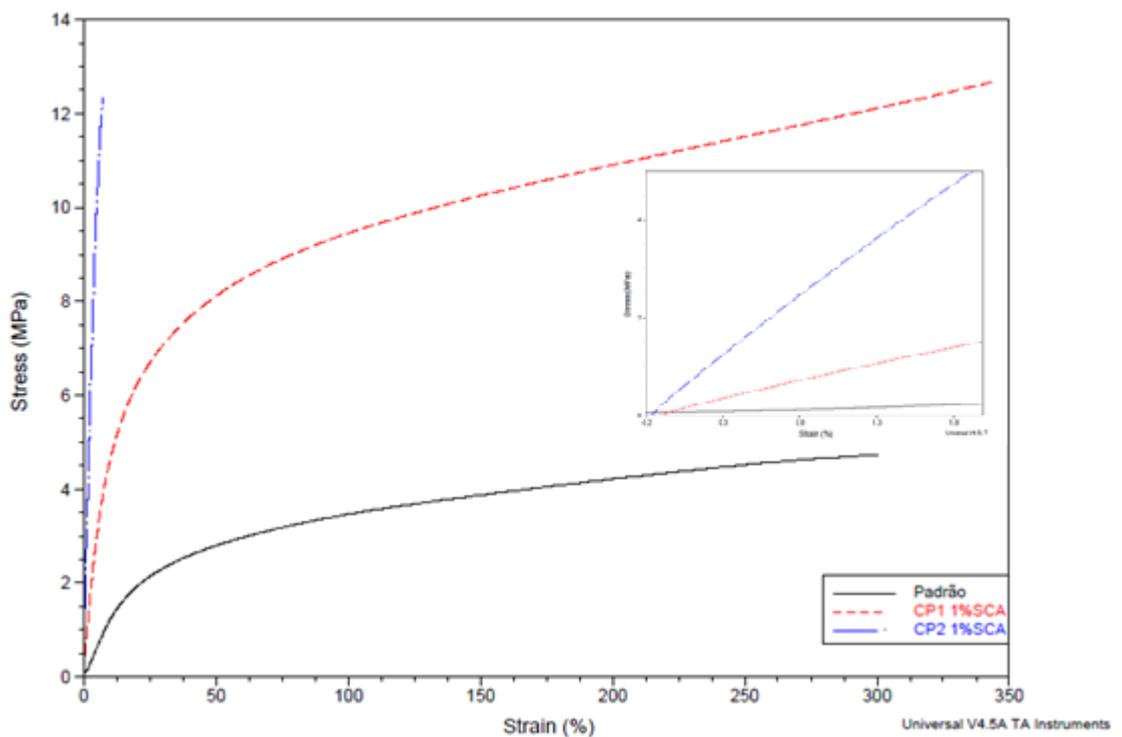


Figura 5.27. Curva de tensão x deformação comparativa dos compósitos/ SCCA sintetizados com 1% de SCA.

Os ensaios de tensão-deformação apresentaram grande diferença no comportamento mecânico dos compósitos preparados. Os compósitos CP1 apresentaram um típico comportamento de pseudoplástico, apresentando percentual de deformação acima de 300% e com valores de módulo de Young levemente superior ao padrão. Por outro lado, os compósitos CP2 apresentaram comportamento de polímero frágil, onde o percentual de deformação foi de 4 a 8 % e os valores de módulo de Young muito superiores ao padrão entorno de 3 a 9 MPa.

6. CONCLUSÕES

Por meio das análises por DSC, pode-se concluir que o método *in situ* utilizando ZnO foi o único que apresentou resultados diferentes quando comparado com o padrão, onde as T_g dos compósitos foram maiores que a do padrão, indicando que houve uma diminuição na mobilidade das cadeias poliméricas devido à interação efetiva da carga com o polímero. No método *in situ* utilizando SCCA o resultado da T_g foi muito similar ao processo de mistura física, que independente da carga utilizada obteve T_g menores que o padrão, aumentando a mobilidade das cadeias.

O estudo por TGA mostrou um aumento significativo nas temperaturas de degradação dos compósitos utilizando método *in situ* para ZnO o que não ocorreu de maneira significativa para o processo NC2. Quando utilizado a carga de SCCA, tanto o método NC1 quanto NC2 apresentaram resultados muito superiores ao padrão. Nessa caso, podemos concluir que o tipo de carga interfere de maneira diferente nas propriedades térmicas.

Nas análises por DMA, concluiu-se que o processo *in situ* altera as propriedades estruturais da matriz polimérica devido o aumento do módulo de Young sem a perda do comportamento pseudoplástico, assim formando compósitos mais resistentes. Por outro lado, podemos concluir que quando se utiliza um método de mistura física o módulo de Young aumenta significativamente, mas ocasiona uma mudança do comportamento mecânico para frágil, se tornando um material mais rígido e quebradiço.

As análises por MEV mostraram que mesmo ocorrendo alguns focos de aglomeração das cargas, foi possível alcançar uma dispersão eficiente para os compósitos sem haver a necessidade de tratamento no ZnO, bem como, da sílica

SCCA, que foi obtida da cinzas da casca de arroz, diminuindo os custos gerados para a produção desse compósito. Também se pode concluir que o método *in situ* promoveu uma melhor homogeneidade na matriz polimérica do que a mistura física.

Com base nos resultados obtidos concluiu-se que os compósitos sintetizados por polimerização *in situ* apresentaram, de forma geral, propriedades térmicas (temperatura de degradação) e mecânicas superiores ao padrão. Ressalta-se, ainda, a não necessidade de qualquer tratamento prévio na carga utilizada, o que leva a uma redução no custo do processo.

Por outro lado, os compósitos sintetizados por mistura física apresentaram também propriedades térmicas e mecânicas superiores ao padrão, porém quando comparado com o método *in situ*, verifica-se uma grande diferença nas propriedades termomecânicas. Cabe salientar, que o objetivo desse trabalho não é apontar qual método é melhor ou pior e sim verificar o efeito que eles causam nas propriedades dos compósitos assim preparados.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

A principal proposta para trabalhos futuros é o estudo experimental da síntese e da caracterização de compósitos de poliuretano preparados via reações de polimerização *in situ* funcionalizando ambas as cargas ZnO e sílica SCCA, a fim de se aumentar a afinidade entre a matriz e a carga visando assim melhorar as propriedades físico-químicas destes materiais em relação às propriedades do PU padrão e dos compósitos já estudados.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

American Society for Testing and Materials. Standard test method for isocyanate groups in urethane material or prepolymers. **ASTM 2572**. 1997.

American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. **ASTM D638**, 1999.

ALGRANTI, E.; DE CAPITANI, E. M.; BAGATIN, E. **Patologia do Trabalho Segundo Aparelho Respiratorio**. In: Patologia do Trabalho, ed. 2 São Paulo, SP. Editora Atheneu, p. 87-137, 1995.

ALGRANTI, E. Occupational lung disease in Brazil. In: Daniel E. Banks and John E. Parker, editors. Occupational Lung Disease. Londres, **GB. Chapman & Hall.**, p. 105-115, 1998.

ALMEIDA, A. S. **Obtenção e caracterização de nanocompósitos de poli(L-lactídeo) e nanopartículas de argila sódica, argilas organofílicas e óxidos de sílica**. Rio de Janeiro. 2010. 165p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Brasil.

ASIF, A.; KIM, B. Physical and thermal properties of UV curable waterborne polyurethane dispersions incorporating hyperbranched aliphatic polyester of varying generation number. **Polymer**, v. 46, n. 38, p. 11066-11078, 2005.

AWAD, S.; CHEN, H.; CHEN, G.; GU, X.; LEE, J. Free Volumes, Glass Transitions, and Cross-Links in Zinc Oxide/Waterborne Polyurethane Nanocomposites. **Macromolecules**, v. 44, p. 29–38, 2011.

BERTA, M.; STOVER, H. Effect of chemical structure on combustion and thermal behaviour of polyurethane elastomer layered silicate nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**. v. 91, p. 1179-1191, 2006.

BISTRICIC, L.; BARANOVIC, G.; LESKOVAC, M.; BAJASIC, E. Hydrogen bonding and mechanical properties of thin films of polyether-based polyurethane–silica nanocompósitos. **European Polymer Journal**. v. 46, p. 1975-1987, 2010.

BRAGANÇA, F. C. **Nanocompósitos poliméricos com argila preparados a partir de dispersões aquosas: efeito dos contra-íons e auto adesão**. Campinas. 2008. 198p. Tese (Doutorado em Química). Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Brasil.

BUREAU, J.C; BAKKALI, A.; JASSI, Z. Structural characterization of the organic/inorganic networks in the hybrid material (TMOS-TMSM-MMA). **Vibrational Spectroscopy**. v. 28, p. 251-262, 2002.

BURKE, N. A.; STOVER, H. D. H.; DAWSON, F. P. Magnetic Nanocomposites: Preparation and Characterization of Polymer-Coated Iron Nanoparticles. **Chem. Mater**. v. 14, p. 4752-4758, 2002.

CALLISTER Jr., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5^a ed. Rio de Janeiro. LTC, 2002, 591p.

CAROLINA, A. C.; TIMMONS, A. B.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos, **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 798-806, 2004.

CHAE, E. D.; KIM, B. C. Effects of Zinc Oxide Nanoparticles on the Physical Properties of Polyacrylonitrile. **J. Appl. Polym. Sci**. v. 99, p. 1854-1858, 2006.

CHATTOPADHYAY, D. K.; RAJU, K. V. S. N. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. **Progress in Polymer Science**, v. 32, p. 352-418, 2007.

CHEN, X. C.; JIN, Y. Z.; LEE, Y.S. Preparation of nano-TiO₂/polyurethane emulsions via in situ RAFT polymerization. **Progress in Organic Coatings**, v. 69, p. 534-538, 2010.

CHEN, X.D.; WANG, Z.; LIAO, Z.F.; MAI, Y.L.; ZHANG, M.Q. Roles of anatase and rutile TiO₂ nanoparticles in photooxidation of polyurethane, **Polym. Test.** v. 26, p. 202-208, 2007.

COUTINHO F. M. B. *et al.* Síntese e caracterização de dispersões aquosas de poliuretanos à base de copolímeros em bloco de poli(glicol etilênico) e poli(glicol propilênico). **Química Nova**. v. 31, p. 1437-1443, 2008.

DALPIAZ, G. **Efeito das cargas em compósitos poliméricos particulados em matriz de polipropileno**. Porto Alegre. 2006. 236p. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais. Escola de Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Brasil.

DELLA, V. P.; INGEBORG, K.; HOTZA, D. Caracterização de cinza de casca de arroz para o uso como matéria prima na fabricação de refratários de sílica, **Quim. Nova**, v. 24, n. 6, p. 778-782, 2001.

DORIGATO, A.; PEGORETTI, A. Fracture behaviour of linear low density polyethylene – fumed silica nanocomposites. **Engineering Fracture Mechanics**. v. 79, p. 213–224, 2012.

FENG, W.; LUO, Z.; HONG, R.; XIE, H. One-step synthesis of functional silica nanoparticles for reinforcement of polyurethane coatings. **Powder Technology**. v. 218, p. 23-30, 2012.

FERRIGNO, T. **Principles of filler selection and use**. In: **Hanbook of fillers for plestics**. New York, 1987. Chap 2, p 8-61.

FLICKINGER, G. L.; DAIRANIEH, I. S.; ZUKOSKI, Z. F. The reology of aqueous polyurethane dispersions. **J. Non-Newtonian Fluid Mech**, v. 87, p. 283-305, 1999.

FOLETTTO, E.L.; HOFFMANN, R; HOFFMANN, R. S. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz, **Quim. Nova**, v. 28,n. 6, p. 1055-1060, 2005

FUAD, M. Y. A.; ISMAIL, Z.; MANSOR, M. S.; ISHAK, M. Z.; OMAR, M. K. Application of rice husk ash as fillers in polypropylene: Effect of titanate, zirconate and silane coupling agents, **Polym. J.** v. 27, p. 885-893, 1995.

GANGOPADHYAY, R.; AMITABHA, D. Conducting Polymer Nanocomposites: A Brief Overview. **Chem. Mater.** v. 12,p. 608-612, 2000.

GIESE, R. F.; VAN, O. Colloid and surface properties of lays and related minerals. **1st Ed. Marcel Dekker, Inc.** New York, 2002.

GUTHRIE, G.D. Mineralogical factors affect the biological activity of crystalline silica. **Appl.Occup. Environ. Hyg**, v. 10, p. 1126-1131, 1995.

HASSAN, A.; YUSSUF, A.; MASSOUMI, I. Comparison of Polylactic Acid/Kenaf and Polylactic Acid/Rise Husk Composites: The Influence of the Natural Fibers on the Mechanical, **Thermal and Biodegradability Properties J Polym Environ.** v. 18, p. 422-429, 2010.

HAXO, H. E.; MEHTA, P. K. Ground rice-hull ash as a filler for rubber, **Rubber Chem. Technol**, v. 48, p. 71-76, 1975.

HEIDARIAN, M.; SHISHESAZA, M.R.; KASSIRIHAB, S.M.; NEMATOLLAHIA, M. Characterization of structure and corrosion resistivity of polyurethane/organoclay nanocomposite coatings prepared through an ultrasonication assisted process. **Progress in Organic Coatings.** v. 68, p.180-188, 2010.

HONG, R. Y.; LUO, Z.; XIE, H. D. One-step synthesis of functional silica nanoparticles for reinforcement of polyurethane coatings. **Powder Technology.** v. 218, p. 23–30. 2012.

HUANG, A.; GAO, J.; LI, Y. Functionalizing nano-montmorillonites by modified with intumescent flame retardant: Preparation and application in polyurethane. **Polymer Degradation and Stability**. v. 95, p.245-253, 2010.

ISHAK, M.; BAKAR, A. A. An investigation on the potential of rice husk ash as fillers for epoxidized natural rubber (ENR), **Eur. Polym. J.** v. 31, p. 259-269, 1995.

ISMAIL, H.; NIZAM, J. M.; KHALIL, H. P. S. A., Polypropylene/Silica/Rice Husk Ash Hybrid Composites: A Study on the Mechanical, Water Absorption and Morphological Properties, **Eur. Polym.** v. 35, p. 1429-1438, 1999.

JIANG, H.; KAKKAR, A. K. J. An Alternative Route Based on Acid–Base Hydrolytic Chemistry to NLO Active Organic–Inorganic Hybrid Materials for Second-Order Nonlinear Optics. **Chem. Soc.** v. 121, p. 3657-3662, 1999.

KAWASUMI, M. The Discovery of Polymer-Clay Hybrids. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**. v. 42, 819-824, 2004.

KHALI, M.; SAEED, S.; AHMAD, Z. Mechanical and Thermal Properties of Polyimide/Silica Hybrids with Imide-Modified Silica Network Structures. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 107, p. 1257-1268, 2008.

KROL, P. Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethanes elastomers, copolymers and elastomers. **Progress in materials science**, v. 52, p. 915-1015, 2007.

LAMI, E. B.; XAVIER, J. L.; GUYOT, A.; LAMI, E. B. Synthesis and Characterization of Silica/Poly (Methyl Methacrylate) Nanocomposite Latex Particles through Emulsion Polymerization Using a Cationic Azo Initiator. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 250, p. 82-92, 2002.

LEE, S.; HAHN, Y. B.; NAHM, K. S.; LEE, Y. Synthesis of polyether based polyurethane silica nanocomposites with high elongation property. **Polymers for advanced technologies**. v.16, p. 328-331, 2005.

LIUFU, S. C.; XIAO, H. N.; LI, Y. P. Thermal analysis and degradation mechanism of polyacrylate/ZnO nanocomposites **Polym. Degrad. Stab.** v. 87, p. 103-110, 2005.

LIUA, Y. L.; HSUA, C. Y.; WEIA, W. L. Preparation and thermal properties of epoxy-silica nanocomposites from nanoscale colloidal silica. **Polymer**. v. 44, p. 5159-5167, 2003.

MALÍKOVÁ, M. *et al.* Assessing the progress of degradation in polyurethanes by chemiluminescence. I. Unstabilised polyurethane films. **Polymer Degradation and Stability**. v. 95, p. 2367-2375, 2010.

MARERI, P.; BASTIDE, S.; CRESPIY, A. Mechanical behaviour of polypropylene composites containing fine mineral filler: effect of filler surface treatment. **Composites Science and Technology**. v. 58. p. 747-752, 1998.

MOSS, M. Polyurethane dispersions for adhesive applications. **Pigment & Resin Technology**. v. 26, n. 5, p. 296-299, 1997.

NANDA, A.; WICKS, D. The influence of the ionic concentration, concentration of the polymer, degree of neutralization and chain extension on aqueous polyurethane dispersions prepared by the acetone process. **Polymer**. v. 47, p. 1805-1811, 2006.

NIHAL, S.; ONDER, E. Organic modification of montmorillonite with low molecular weight polyethylene glycols and its use in polyurethane nanocomposite foams. **Thermochimica Acta**. v. 510, p. 113-121, 2010.

OLIVEIRA, Vitória Mariana Silva De. **Síntese e Caracterização de Dispersões Aquosas de Poliuretano**. Porto Alegre, 2008. 110p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Faculdade de Engenharia, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

OLIVEIRA, A. L. M. **Nanoestruturas de óxido de zinco obtidas pelo método hidrotermal de microondas doméstico**. João Pessoa. 2009. 68p. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal da Paraíba, Instituto de Química, Brasil.

OTAIGBE, J. U.; MADBOULY, S. A. Recent advances in synthesis, characterization and rheological properties of polyurethanes and POSS/polyurethane nanocomposites dispersions and films. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 1283-1332, 2009.

PARK, N. H.; LEE, J. W.; SUH, K. D. In Situ Polyurethane/Silica Composite Formation Via a Sol-Gel Process. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 84, p. 2327-2334, 2001.

PASSOS, A. A.; TAVARES, M. I. B.; NETO, R. C. Obtenção de Nanocompósito de EVA/SÍLICA e Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido. **Polímeros**, v. 21, n. 2, p.98-102, 2011.

PAVLIDOUA, S.; Papaspyrides, C. D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. **Progress in Polymer Science**. v.33, p. 1119-1198, 2008.

PÉRES, L.; ANGELES, M. Characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amounts of ionic groups. **International Journal os Adhesion & Adhesives**, v. 25, p. 507-517, 2005.

POHL, M. SCHUBERT, H. **Dispersion and deagglomeration of nanoparticles in aqueous solutions**. Hielscher - Ultrasound Technology, Partec, 2004. Disponível em:
<http://www.hielscher.com/ultrasonics/size_reduction_silica_01.htm?gclid=CP3Zh72UiaACFcMe7godFTbAlw> Acesso em: 21 jan, 2011.

RAJU, K.V.S.N; MISHRA, A.K.; MISHRA, R. S.; RAMANUJ, N. Effect of nano ZnO on the phase mixing of polyurethane hybrid dispersions. **Progress in Organic Coatings**. v. 67, p. 405-413, 2010.

RABELLO, M. **Aditivação de Polímeros**, Ed. Artliber, São Paulo, 2000. 250p.

ROZMAN, H. D.; ABUBAKAR, A.; TAY, G. S. The mechanical and physical properties of polyurethane composites based on rice husk and polyethylene glycol **Polymer Testing**. v. 22, p. 617–623, 2003.

SABZI, M.; MIRABEDINI, S. M.; ZOHURIAAN-MEHR, J.; ATAI, M. Surface modification of TiO₂ nano-particles with silane coupling agent and investigation of its effect on the properties of polyurethane composite coating. **Progress in Organic Coatings**. v. 65, p. 222-228, 2009.

SADEGHI, M.; SEMSARZADEH, M. A.; BARIKANI, M.; CHENAR, M. P. Gas separation properties of polyether base polyurethane silica nanocomposite membranes. **Journal of Membrane Science**. v. 376, p. 188-195, 2011.

SAHNOUNE, F. Relation Structure – **Proprietes mecaniques dan des systems PEHD/PS and PEHD/CaCO₃ modifiles par des agents elastomers**. Herault. 1998. 185p. Tese. (Doutorado em química). Universite Montnellier II. França.

SATYANARAYANA K. G.; CAMARGO P. H.; WYPYCH F. Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities. **Materials Research**, v. 12, n. 1, p. 1-39, 2009.

SEBENIK, U.; KRAJNC, M. Influence of the soft segment length and content on the synthesis and properties of isocyanate-terminated urethane prepolymer. **International Journal of Adhesion & Adhesives**. v. 27, p. 527-535, 2007.

SHEN, J.; ZOU, H.; WU, S. Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications. **Chem. Rev.** v. 108, p. 3893-395, 2008.

SILVA, L. C. A. **Obtenção e caracterização de nanocompósitos à base de polihidroxialcanoato/atapulgita**. São Cristóvão, 2010. 70p. Dissertação (Mestrado

em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Sergipe, Brasil.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos / ISSN 1809-8797 / v.3.3, 01-11, 2008.*

SUBRAMANI, S.; CHEONG, I. W.; KIM, J. H. Synthesis and characterizations of silylated polyurethane from methyl ethyl ketoxime-blocked polyurethane dispersions. **European Polymer Journal**, v. 40, p. 2745-2755, 2004.

SUN, D.; MIAO X., ZHANG, K., KIM, H., YUAN, Y. Triazole-forming waterborne polyurethane composites fabricated with silane coupling agent functionalized nano-silica. **Journal of Colloid and Interface Science** 361, 483-490, 2011.

THOMAS, P. S. *et al.* Polystyrene/calcium phosphate nanocomposites: Dynamic mechanical and differential scanning calorimetric studies. **Composites Science and Technology**. v. 68, p. 3220-3229, 2008.

YUAN, Y.; SUN, D.; MIAO, X.; ZHANG, K.; KIM, H. Triazole-forming waterborne polyurethane composites fabricated with silane coupling agent functionalized nano-silica. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 361, p. 483-490, 2011.

ZHANG, S. W.; REN, L.; JIANG, J.; YANG, C.; CHEN, M.; LI, X. Facile synthesis of waterborne UV-curable polyurethane/silica nanocomposites and morphology, physical properties of its nanostructured films, **Progress in Organic Coatings**, v. 70, p. 1–8, 2011.

ZHANG, W.; MA, X.; Effects of flower-like ZnO nanowhiskers on the mechanical, thermal and antibacterial properties of waterborne polyurethane. **J Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p. 1103-1109, 2009.

ZHENG, J.; OZISIK, R.; SIEGEL, R. W. Disruption of self-assembly and altered mechanical behavior in polyurethane/zinc oxide nanocomposites. **Polymer**, v. 46, p. 10873-10882, 2005.

ZHENG, J.; OZISIK, R.; SIEGEL, R. W. Phase separation and mechanical responses of polyurethane nanocomposites. **Polymer**, v. 47, p. 7786-7794, 2006.

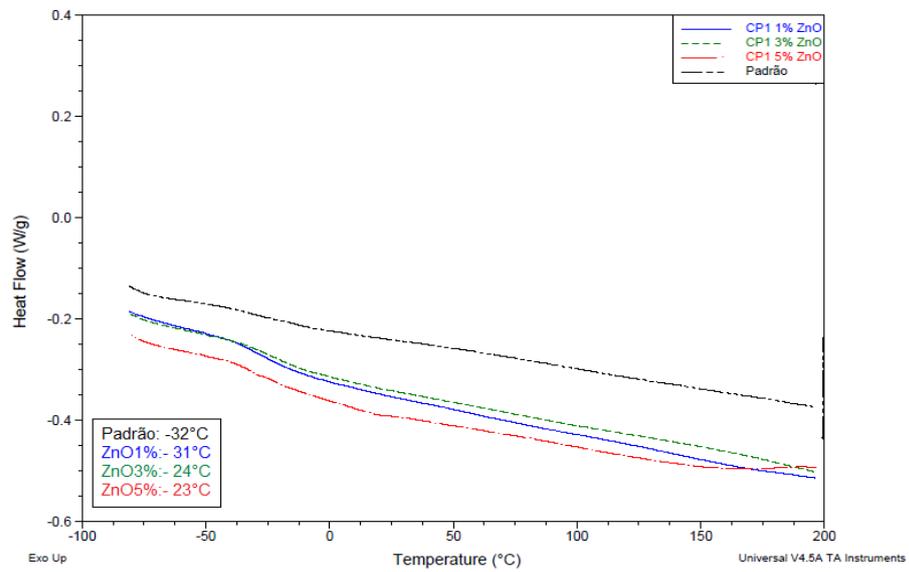
ZUBER, M.; ZIAA, K. M.; MAHBOOBB, S.; HASSANB, M.; BHATTIC, I. A. Synthesis of chitin–bentonite clay based polyurethane bio-nanocomposites. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 47, p. 196-200, 2010.

WALLE, C.; G.; V. Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide. **Physical Review Letters**. v. 85, n. 5, p. 1012-1015, 2000

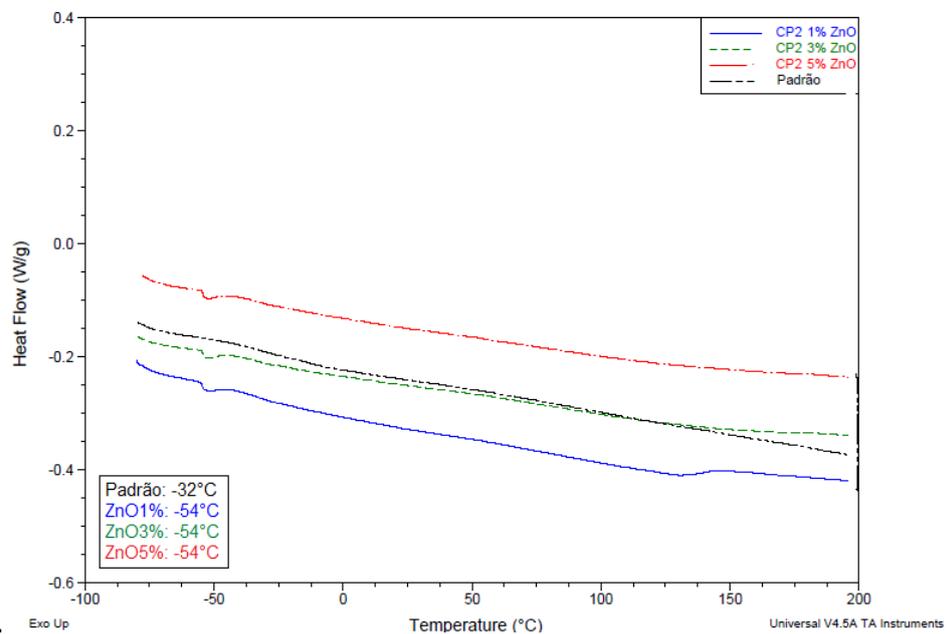
ANEXOS

Termogramas de DSC

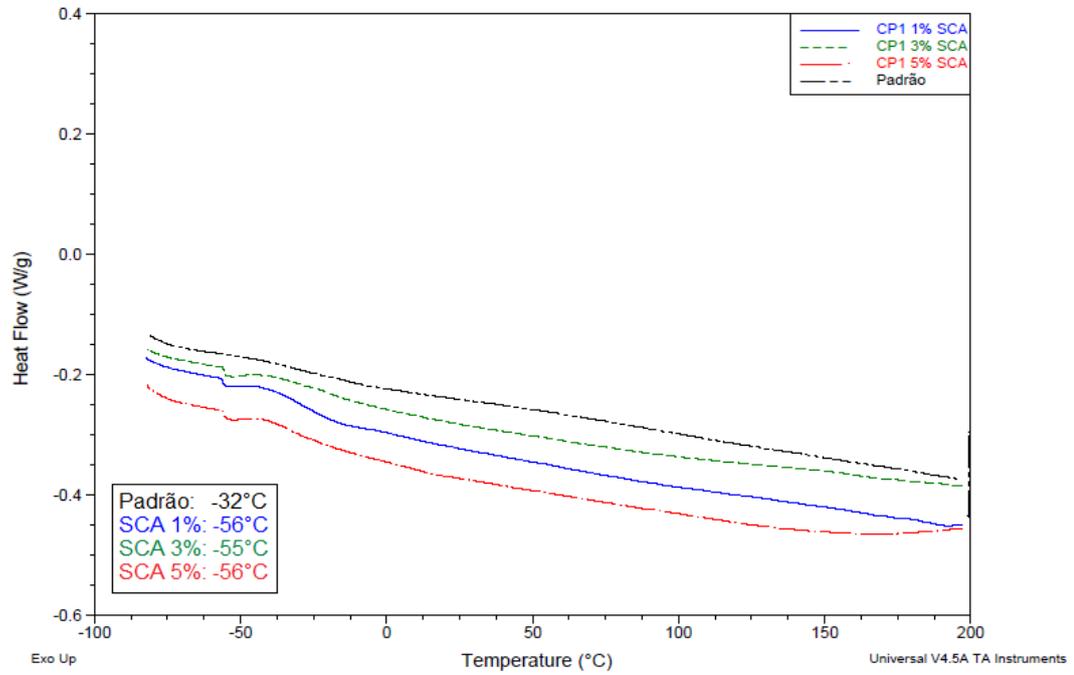
Compósitos de ZnO e Padrão pelo processo *in situ*.



Compósitos de ZnO e Padrão pelo processo de mistura física



Compósitos de SCA e Padrão pelo processo *in situ*.



Compósitos de SCA e Padrão pelo processo de mistura física.

