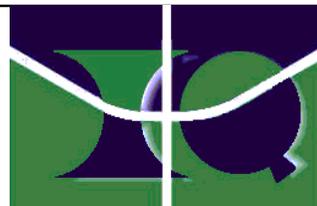


**Universidade de Brasília - UnB**  
**Instituto de Química**  
**Laboratório de Pesquisa em Polímeros**



**ESTUDO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS PREPARADOS COM  
ÓLEO DE LINHAÇA E SÍLICA MESOPOROSA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**  
**MARINA VERAS DOURADO**

**Orientadora: Profa. Dra. Maria José Araújo Sales**

**Brasília - 2008**

**Universidade de Brasília – UnB**  
**Instituto de Química**  
**Laboratório de Pesquisa em Polímeros**

**ESTUDO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS PREPARADOS COM  
ÓLEO DE LINHAÇA E SÍLICA MESOPOROSA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**MARINA VERAS DOURADO**

**Orientadora: Profa. Dra. Maria José Araújo Sales**

**Brasília – 2008**

***Ao meu querido pai,  
exemplo de vida, de força de vontade  
e superação; a quem eu devo tudo que sou,  
tudo que tenho e tudo que conquistei!***

## AGRADECIMENTOS

*À professora Maria José Araújo Sales pela orientação, dedicação, confiança, incentivo, pela grande ajuda nos momentos difíceis, por me ensinar a rir enfrentando as dificuldades e além disso, pela oportunidade de crescimento, pela grande amizade e por todos os ensinamentos que serão levados para toda a vida.*

***Ao Vinicius, meu amor e “porto seguro”, pela ajuda, dedicação, cuidado e companheirismo, incondicionais, por proporcionar os melhores momentos da minha vida e por sempre me fortalecer nos momentos difíceis.***

À minha família, a base de tudo, por todo o apoio e aos amigos por serem meu refúgio.

Aos queridos amigos do LabPol, Jussara Durães, Daniela Schlemmer, Adriana Drummond, Nizamara Simenremis, Roseany Lopes, Viviane Batista, Robson José e Felipe Azevedo pela companhia e conversas agradáveis e enriquecedoras.

À Grazielle Teixeira e Pollyana Lacerda pela ajuda inestimável.

À Tais Pimentel, que mesmo longe, muito responsável pela realização deste curso de mestrado, sendo uma grande incentivadora e exemplo de dedicação.

Ao Faustino dos Santos por estar prontamente disponível para resolver todos os problemas.

À Ana Cristina Mendes, do Laboratório de Microscopia Eletrônica da Embrapa, pelas micrografias por MEV e pela atenção.

À professora Sílvia Dias, por viabilizar a síntese dos mesoporos, cedendo os equipamentos e os reagentes necessários.

À Andréa e à Patrícia do LabCat, por me permitirem acompanhar e participar da síntese dos mesoporos, além das conversas agradáveis.

Ao professor José Roberto Zamian do Laboratório de Pesquisas e Análises de Combustíveis (LAPAC) da Universidade Federal do Pará (UFPA), pelas análises físico-químicas do óleo de linhaça.

Ao Julio Lemos de Macedo pelos espectros Raman, pelas idéias iluminadas e por toda a atenção.

Ao professor Rômulo Simões Angélica, Laboratório de Raios X do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará, pelos difratogramas de raios X e pela disponibilidade e cortesia.

Ao professor Sanclayton Moreira, da Universidade Federal do Pará, pela aquisição dos espectros de emissão e absorção na região do UV-vis.

À Betânia, pela determinação da área superficial.

Ao Sr. Wilson pela aquisição dos espectros no IV.

À CAPES e FINATEC pelo apoio financeiro.

Aos funcionários do IQ, especialmente ao Júnior e ao Tiago.

A todos os colegas da CGAA, por me aturarem às quintas-feiras e especialmente ao Luis Rangel, pelo apoio e compreensão, fundamental para a finalização deste trabalho.

A todos que de alguma forma contribuíram com este trabalho.

## Resumo

Os problemas ambientais atingiram proporções indesejadas nas últimas décadas, ocasionando uma conscientização ambiental na busca de alternativas sustentáveis ao meio ambiente. O uso excessivo de polímeros é uma das preocupações, quando se trata de poluição ambiental, pois além de não se degradarem facilmente no meio ambiente, eles são geralmente provenientes de fontes fósseis, ou seja, não renováveis. Nesse sentido, uma interessante alternativa é a utilização de óleos vegetais como monômeros, pois além de constituírem uma fonte renovável, podem originar polímeros biodegradáveis. O objetivo desse trabalho foi preparar e caracterizar materiais poliméricos obtidos a partir do óleo de linhaça reforçados com sílica mesoporosa. Foram preparados, além do polímero sem a adição de carga, compósitos nas proporções de 0,5:100; 1:100; 3:100 e 5:100 carga:óleo (m:m), utilizando sílica-gel, sílica mesoporosa (sílica-M) e MCM-41 como cargas de reforço por polimerização térmica e oxidativa. Os materiais poliméricos obtidos foram caracterizados por espectroscopia de emissão e absorção na região UV-vis, espectroscopia Raman, MEV, DRX, análise térmica (TG, DSC e TMA), além de um estudo da cinética de degradação térmica. Os resultados mostraram que as duplas ligações do monômero foram consumidas na cura, formando materiais poliméricos reticulados, que absorvem na região do UV-vis e emitem na região do visível – verde-azul – independentemente do teor de carga utilizado. As imagens por MEV indicaram que a incorporação das cargas à matriz polimérica não ocorreu de forma homogênea, no entanto, houve uma melhora na dispersão das cargas com o aumento da área superficial da carga utilizada. As análises termogravimétricas sugeriram que a adição de carga, de maneira geral, não influenciou a estabilidade térmica do material polimérico, entretanto, pelo estudo cinético, pôde-se observar que os compósitos com sílica-M apresentaram uma melhor estabilidade térmica. Uma melhora considerável nas propriedades mecânicas dos materiais com a adição de carga foi observada pelo aumento no módulo de Young dos compósitos. Todavia, esse aumento do módulo ocasionou uma diminuição na elasticidade do material.

## Abstract

Environmental problems have reached undesired proportions in recent decades, causing an environmental awareness in the search for sustainable alternatives. Excessive use of polymers is one of the concerns when it comes to environmental pollution, because, besides it does not easily degrade in the environment, they are usually from fossil sources, which are not renewable. In this sense, an interesting alternative is the use of vegetable oils as monomers, which are a renewable resource and originates biodegradable polymers. The goal of the present work was to prepare and characterize polymeric materials obtained from flaxseed oil reinforced with mesoporous silica. Besides the polymer without the addition of any filler, composites in the proportions of 0.5:100; 1:100; 3:100 and 5:100 filler:oil (m:m) were prepared, using silica-gel, mesoporous silica and MCM-41 as reinforcement filler by thermal and oxidative polymerization. The polymeric materials were characterized by emission and absorption spectroscopy in the UV-vis region, Raman spectroscopy, SEM, XRD, thermal analysis (TG, DSC and TMA), and a study of kinetic of thermal degradation. The results showed that the double bonds were widely consumed in the curing of materials, leading to reticulated polymers, which absorb in the UV-vis region and emit in the visible region - green-blue - regardless of the content of the filler. The images by SEM indicated that the incorporation of the fillers to the polymeric matrix was not so homogeneous. However, there was an improvement in the dispersal of the filler with the increase in surface area of the used filler. The thermogravimetric analyses suggested that the addition of filler, in general, did not influence the thermal stability of the polymeric material, however, through the kinetic study could be observed that the composite with silica-M had better thermal stability. It was achieved a considerable improvement in the mechanical properties of materials with the addition of filler, measured by the increase in Young's modulus of composites. However, this increase of the module value caused a loss of elasticity of the material.

# Índice

	Página
Lista de Esquemas.....	xi
Lista de Figuras.....	xii
Lista de Tabelas.....	xviii
Lista de Abreviaturas e Acrônimos.....	xx
1. INTRODUÇÃO .....	2
1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO DO TRABALHO .....	2
1.2. OBJETIVOS .....	3
1.2.1. Objetivo Geral .....	3
1.2.2. Objetivos Específicos.....	3
1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1. POLÍMEROS DE ORIGEM NATURAL.....	6
2.1.1. Polímeros Originados de Óleos Vegetais .....	9
2.1.2. Polímeros Originados do Óleo de Linhaça .....	13
2.2. COMPÓSITOS.....	15
2.2.1. Nanocompósitos .....	18
2.2.2. Nanocompósitos a partir de Óleo Natural .....	20
2.3. MESOPOROS .....	20
2.3.1. Mesoporos como Reforço de Matriz Polimérica.....	24
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	28
3.1. MATERIAIS.....	28
3.2. METODOLOGIA .....	28
3.2.1. Preparação das Cargas Inorgânicas.....	28
3.2.1.1. Sílica Gel .....	28
3.2.1.2. Sílica Mesoporosa .....	28
3.2.1.3. MCM-41 .....	29
3.2.2. Preparação do Polímero a partir do Óleo de Linhaça .....	29
3.2.3. Preparação dos Compósitos.....	30
3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	30
3.3.1. Óleo de Linhaça.....	30

3.3.1.1. Caracterização Físico-Química.....	30
3.3.1.1.1. Preparação dos ésteres metílicos para a análise cromatográfica .....	30
3.3.1.1.2. Composição em ácidos graxos por cromatografia gasosa.	31
3.3.1.1.3. Determinação do índice de iodo.....	31
3.3.1.1.4. Determinação do índice de acidez .....	31
3.3.1.1.5. Determinação do índice de peróxido.....	31
3.3.1.1.6. Determinação do índice de saponificação .....	32
3.3.1.1.7. Determinação da matéria insaponificável.....	32
3.3.1.2. Caracterização Espectroscópica .....	32
3.3.1.2.1. Espectroscopia vibracional FTIR.....	32
3.3.1.2.2. Espectroscopia Raman .....	32
3.3.1.3. Caracterização Térmica.....	32
3.3.1.3.1. Termogravimetria (TG).....	33
3.3.1.3.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	33
3.3.2. Cargas Inorgânicas.....	33
3.3.2.1. Espectroscopia Vibracional FTIR.....	33
3.3.2.2. Difratomia de Raios X (DRX).....	33
3.3.2.3. Determinação da Área Superficial .....	34
3.3.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	34
3.3.3. Materiais Poliméricos (POL e Compósitos) .....	35
3.3.3.1. Espectroscopia de Absorção e Emissão na Região do Ultravioleta-Visível (UV-vis) .....	35
3.3.3.2. Espectroscopia Raman.....	35
3.3.3.3. Difratomia de Raios X (DRX).....	35
3.3.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	36
3.3.3.5. Termogravimetria (TG) .....	36
3.3.3.6. Estudo da Cinética de Degradação Térmica .....	36
3.3.3.7. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	36
3.3.3.8. Análise Termomecânica (TMA) – <i>Stress-Strain</i> .....	37
3.4. OUTROS COMPÓSITOS .....	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	40
4.1. ÓLEO DE LINHAÇA.....	40
4.1.1. Caracterização Físico-Química.....	40

4.1.2.	Caracterização Espectroscópica.....	44
4.1.3.	Caracterização Térmica.....	49
4.2.	CARGAS INORGÂNICAS.....	55
4.2.1.	Caracterização Espectroscópica.....	55
4.2.2.	Caracterização Morfológica .....	59
4.3.	MATERIAIS POLIMÉRICOS.....	69
4.3.1.	Caracterização Espectroscópica.....	71
4.3.2.	Caracterização Morfológica .....	78
4.3.3.	Caracterização Térmica.....	87
4.4.	OUTROS COMPÓSITOS .....	130
5.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	139
5.1.	CONCLUSÕES.....	139
5.2.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	144
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	145

## Lista de Esquemas

Esquema 1. Mecanismo do processo de cura autooxidativa do óleo de linhaça.....	14
Esquema 2. Representação esquemática da seqüência de preparação do POL.....	29
Esquema 3. Representação esquemática da seqüência de preparação dos compósitos.....	30

## Lista de Figuras

Figura 1. Ciclo de vida de polímeros originados de óleos vegetais.....	10
Figura 2. Molécula de triglicerídeo. ....	10
Figura 3. (a) Planta e (b) semente da linhaça ( <i>Linum usitatissimum</i> L.).....	13
Figura 4. Métodos de síntese de compósitos híbridos. ....	17
Figura 5. Representação esquemática da formação seqüencial e simultânea de redes híbridas interpenetradas.....	17
Figura 6. Estrutura da MCM-41.....	21
Figura 7. Cetiltrimetilamônio, agente direcionador utilizado na síntese da MCM-41.....	22
Figura 8. Formação das micelas esféricas (CMC) e posterior formação das micelas em formato de bastão (CMC2).....	22
Figura 9. Dois mecanismos propostos para a formação da MCM-41: (1) iniciada pela estrutura cristalina líquida e (2) iniciada pelos ânions silicatos.....	23
Figura 10. Preparação de materiais poliméricos no interior das cavidades de mesosporos.....	25
Figura 11. Representação da amostra presa nas duas garras do TMA. ....	37
Figura 12. Espectro vibracional da região do infravermelho do óleo de linhaça.....	44
Figura 13. Espectro Raman para o óleo de linhaça. ....	47
Figura 14. Espectro Raman do óleo de linhaça ampliado na região de 1800 a 750 $\text{cm}^{-1}$ . ....	48
Figura 15. Curvas TG/DTG para o óleo de linhaça, em atmosfera ambiente. Razão de aquecimento: 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .....	50
Figura 16. Curvas TG/DTG para o óleo de linhaça, em atmosfera inerte. Razão de aquecimento: 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .....	51
Figura 17. Curvas TG para o óleo de linhaça, em atmosferas ambiente e inerte. Razão de aquecimento: 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .....	52
Figura 18. Polimorfismo e estrutura das subcélulas dos triglicerídeos.....	54
Figura 19. Curva DSC para o óleo de linhaça. Razão de aquecimento: 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . ....	54

Figura 20. Espectros vibracionais na região do infravermelho da sílica-gel, sílica-M e MCM-41. ....	56
Figura 21. Espectros vibracionais na região do IV da MCM-41, antes a após a calcinação. ....	57
Figura 22. Representação da estrutura da sílica-gel. Em destaque os grupos (1) silanol geminal, (2) silanol vicinal e (3) siloxano. ....	60
Figura 23. Difratoograma de raios X para a sílica-gel. ....	60
Figura 24. Difratoograma de raios X para a sílica-M. ....	61
Figura 25. Representação da MCM-41, antes e após a calcinação, com a indicação da distância entre os planos cristalinos (100) ( $d_{100}$ ), do parâmetro da cela unitária do mesoporo ( $a_0$ ) e da espessura das paredes de sílica (wt). ....	62
Figura 26. Difratoogramas de raios X para a MCM-41, antes e após a calcinação. ....	62
Figura 27. Isoterma de adsorção-desorção de $N_2$ na sílica-gel. ....	64
Figura 28. Isoterma de adsorção-desorção de $N_2$ na sílica-M. ....	64
Figura 29. Isoterma de adsorção-desorção de $N_2$ na MCM-41. ....	64
Figura 30. Micrografias por MEV da sílica-gel: (a) x100 e (b) x500. ....	66
Figura 31. Micrografias por MEV da sílica-M: (a) x500, (b) x3000 e (c) x10000. ....	67
Figura 32. Micrografias por MEV da MCM-41: (a) x500, (b) x3000 e (c) x10000. ....	68
Figura 33. Imagem digital do POL. ....	69
Figura 34. Imagens digitais dos compósitos de POL com sílica-gel nas proporções: (a) 0,5:100, (b) 1,0:100, (c) 3,0:100 e (d) 5:100 sílica-gel:óleo de linhaça (m:m). ....	70
Figura 35. Imagens digitais dos compósitos de POL com sílica-M nas proporções: (a) 0,5:100, (b) 1,0:100, (c) 3,0:100 e (d) 5:100 sílica-M:óleo de linhaça (m:m). ....	70
Figura 36. Imagens digitais dos compósitos de POL com MCM-41 nas proporções: (a) 0,5:100, (b) 1,0:100, (c) 3,0:100 e (d) 5:100 MCM-41:óleo de linhaça (m:m). ....	70
Figura 37. Espectros de absorção nas regiões: (a) UV e (b) visível para os compósitos com sílica-M. ....	71

Figura 38. Espectro de emissão na região do visível para o compósito Sílica-M:POL (5:100).....	72
Figura 39. Espectros Raman do óleo de linhaça, do POL e dos compósitos com sílica-gel. ....	74
Figura 40. Espectros Raman do óleo de linhaça, do POL e dos compósitos com sílica-M. ....	75
Figura 41. Espectros Raman do óleo de linhaça, do POL e dos compósitos com MCM-41.....	75
Figura 42. Grau de conversão estimado em relação ao teor da carga nos compósitos. ....	77
Figura 43. Representação da estrutura de polímeros contendo domínios cristalinos e amorfos. ....	78
Figura 44. Difratogramas de raios X do POL e dos compósitos com sílica-gel.	79
Figura 45. Difratogramas de raios X do POL e dos compósitos com sílica-M..	80
Figura 46. Difratogramas de raios X do POL e dos compósitos com MCM-41.	80
Figura 47. Micrografia por MEV do POL: x 500.....	82
Figura 48. Micrografias por MEV do compósito sílica-gel:POL (1:100): (a) x500, (b) x3000, (c) x5000 e (d) x5000. ....	82
Figura 49. Micrografias por MEV do compósito sílica-gel:POL (5:100): (a) x500, (b) x500, (c) x5000 e (d) x5000. ....	83
Figura 50. Micrografias por MEV do compósito sílica-M:POL (1:100): (a) x500, (b) x500, (c) x2000, (d) x3000, (e) x5000 e (f) x5000. ....	84
Figura 51. Micrografias por MEV do compósito sílica-M:POL (5:100): (a) x500, (b) x500, (c) x5000, (d) x5000, (e) x10000 e (f) x10000. ....	85
Figura 52. Micrografias por MEV do compósito MCM-41:POL (1:100): (a) x500, (b) x3000, (c) x5000 e (d) x10000. ....	86
Figura 53. Micrografias por MEV do compósito MCM-41:POL (5:100): (a) x500, (b) x3000, (c) x5000 e (d) x10000. ....	87
Figura 54. Curvas (a) TG e (b) DTG do POL e dos compósitos com sílica-gel, em atmosfera inerte. Razão de aquecimento: 10 °C/min. ....	89
Figura 55. Curvas (a) TG e (b) DTG do POL e dos compósitos com sílica-M, em atmosfera inerte. Razão de aquecimento: 10 °C/min. ....	90
Figura 56. Curvas (a) TG e (b) DTG do POL e dos compósitos com MCM-41, em atmosfera inerte. Razão de aquecimento: 10 °C/min. ....	91

Figura 57. Curvas (a) TG e (b) DTG do POL e dos compósitos com sílica-gel, em atmosfera ambiente. Razão de aquecimento: 10 °C/min. ....	95
Figura 58. Curvas (a) TG e (b) DTG do POL e dos compósitos com sílica-M, em atmosfera ambiente. Razão de aquecimento: 10 °C/min. ....	96
Figura 59. Curvas (a) TG e (b) DTG do POL e dos compósitos com MCM-41, em atmosfera ambiente. Razão de aquecimento: 10 °C/min. ....	97
Figura 60. (a) Curvas TG do POL nas diferentes taxas de aquecimento; (b) gráfico $\log \beta$ versus $1/T$ para o POL. ....	102
Figura 61. (a) Curvas TG para o compósito sílica-gel:POL (0,5:100) nas diferentes taxas de aquecimento; (b) gráfico $\log \beta$ versus $1/T$ para o compósito sílica-gel:POL (0,5:100). ....	103
Figura 62. (a) Curvas TG para o compósito sílica-gel:POL (1:100) nas diferentes taxas de aquecimento; (b) gráfico $\log \beta$ versus $1/T$ para o compósito sílica gel:POL (1:100). ....	103
Figura 63. (a) Curvas TG para o compósito sílica-gel:POL (3:100) nas diferentes taxas de aquecimento; (b) gráfico $\log \beta$ versus $1/T$ para o compósito sílica-gel:POL (3:100). ....	103
Figura 64. (a) Curvas TG para o compósito sílica-gel:POL (5:100) nas diferentes taxas de aquecimento; (b) gráfico $\log \beta$ versus $1/T$ para o compósito sílica-gel:POL (5:100). ....	104
Figura 65. Variação da energia de ativação com o teor de sílica-gel nos compósitos. ....	106
Figura 66. Variação da energia de ativação com a conversão da reação de degradação térmica dos compósitos com sílica-gel. ....	106
Figura 67. Variação da energia de ativação no início da reação com o teor de sílica-gel nos compósitos. ....	108
Figura 68. (a) Curvas TG para o compósito sílica-M:POL (0,5:100) nas diferentes taxas de aquecimento; (b) gráfico $\log \beta$ versus $1/T$ para o compósito sílica-M:POL (0,5:100). ....	108
Figura 69. (a) Curvas TG para o compósito sílica-M:POL (1:100) nas diferentes taxas de aquecimento; (b) gráfico $\log \beta$ versus $1/T$ para o compósito sílica-M:POL (1:100). ....	108

Figura 70. (a) Curvas TG para o compósito sílica-M:POL (3:100) nas diferentes taxas de aquecimento; (b) gráfico $\log \beta$ versus $1/T$ para o compósito sílica-M:POL (3:100).....	109
Figura 71. (a) Curvas TG para o compósito sílica-M:POL (5:100) nas diferentes taxas de aquecimento; (b) gráfico $\log \beta$ versus $1/T$ para o compósito sílica-M:POL (5:100).....	109
Figura 72. Variação da energia de ativação com o teor de sílica-M nos compósitos. ....	111
Figura 73. Variação da $E_a$ com a conversão da reação de degradação térmica dos compósitos com sílica-M. ....	111
Figura 74. Variação da energia de ativação no início da reação com o teor de sílica-M nos compósitos. ....	112
Figura 75. (a) Curvas TG para o compósito MCM-41:POL (0,5:100) nas diferentes taxas de aquecimento; (b) gráfico $\log \beta$ versus $1/T$ para o compósito MCM-41:POL (0,5:100). ....	113
Figura 76. (a) Curvas TG para o compósito MCM-41:POL (1:100) nas diferentes taxas de aquecimento; (b) gráfico $\log \beta$ versus $1/T$ para o compósito MCM-41:POL (1:100). ....	113
Figura 77. (a) Curvas TG para o compósito MCM-41:POL (3:100) nas diferentes taxas de aquecimento; (b) gráfico $\log \beta$ versus $1/T$ para o compósito MCM-41:POL (3:100). ....	113
Figura 78. (a) Curvas TG para o compósito MCM-41:POL (5:100) nas diferentes taxas de aquecimento; (b) gráfico $\log \beta$ versus $1/T$ para o compósito MCM-41:POL (5:100). ....	114
Figura 79. Variação da energia de ativação com o teor de MCM-41 nos compósitos. ....	115
Figura 80. Variação da $E_a$ com a conversão da reação de degradação térmica dos compósitos com MCM-41. ....	116
Figura 81. Variação da energia de ativação no início da reação com o teor de MCM-41 nos compósitos.....	116
Figura 82. Variação da energia de ativação no início da reação com o teor de carga para todos os compósitos.....	117
Figura 83. Curvas DSC para o POL e os compósitos com sílica-gel. ....	118
Figura 84. Curvas DSC para o POL e os compósitos com sílica-M. ....	119

Figura 85. Curvas DSC para o POL e os compósitos com MCM-41.....	119
Figura 86. Curvas de tensão/deformação: (a) fibras sintéticas, como as de <i>nylon</i> 6; (b) plástico rígido, quebradiço, como o poliestireno; (c) plástico duro, como o <i>nylon</i> 66 e (d) elastômero, como a borracha natural vulcanizada. ....	121
Figura 87. Curvas tensão <i>versus</i> deformação sob tração para: (a) o POL e para os compósitos sílica-gel:POL (b) (0,5:100), (c) (1:100) e (d) (3:100). ....	123
Figura 88. Curvas tensão <i>versus</i> deformação sob tração para: (a) o POL e para os compósitos sílica-M:POL (b) (0,5:100), (c) (1:100), (d) (3:100) e (e) (5:100).....	125
Figura 89. Curvas tensão <i>versus</i> deformação sob tração para: (a) o POL e para os compósitos MCM-41:POL (b) (0,5:100), (c) (1:100), (d) (3:100) e (e) (5:100).....	127
Figura 90. Valores médios do módulo de Young para todos os materiais obtidos.....	128
Figura 91. Imagens digitais de (a) MCM-41:POL (10:100) e (b) MCM-SC:POL (5:100).....	131
Figura 92. Micrografias por MEV do compósito MCM-SC:POL (5:100): (a) x500, (b) x3000, (c) x5000 e (d) x10000. ....	131
Figura 93. Espectros Raman dos compósitos sílica-gel:POL (20:100), MCM-41:POL (10:100) e MCM-SC:POL (5:100).....	132
Figura 94. Curvas (a) TG e (b) DTG dos compósitos sílica-gel:POL (20:100), MCM-41:POL (10:100) e MCM-SC:POL (5:100).....	133
Figura 95. Curvas DSC para dos compósitos sílica-gel:POL (20:100), MCM-41:POL (10:100) e MCM-SC:POL (5:100).....	134
Figura 96. Curvas tensão <i>versus</i> deformação sob tração para o compósito sílica-gel:POL (20:100).....	135
Figura 97. Curvas tensão <i>versus</i> deformação sob tração para o compósito MCM-41:POL (10:100). ....	135
Figura 98. Curvas tensão <i>versus</i> deformação sob tração para o compósito MCM-SC:POL (5:100). ....	136

## Lista de Tabelas

Tabela 1. Participação dos plásticos por mercado de aplicação.....	6
Tabela 2. Tempo de decomposição de alguns materiais.....	7
Tabela 3. Ácidos graxos comuns em composições de óleos vegetais.....	11
Tabela 4. Composição percentual de ácidos graxos em diferentes óleos.....	11
Tabela 5. Porcentagem, símbolo e estrutura dos ácidos graxos no óleo de linhaça.....	13
Tabela 6. Composição (%) em ácidos graxos do óleo de linhaça comparada a valores da literatura.....	40
Tabela 7. Características físico-químicas do óleo de linhaça.....	41
Tabela 8. Atribuições das bandas de absorção no FTIR para o óleo de linhaça.....	45
Tabela 9. Absorções por espectroscopia Raman e suas respectivas atribuições para o óleo de linhaça.....	47
Tabela 10. Valores de $T_d$ e perda de massa para o óleo de linhaça.....	51
Tabela 11. Atribuições das bandas vibracionais na região do IV para as cargas inorgânicas.....	58
Tabela 12. Área superficial das cargas inorgânicas.....	65
Tabela 13. Grau de conversão das duplas ligações estimado para o POL e os compósitos com sílica-M.....	76
Tabela 14. Valores de $T_d$ e massa residual do POL e dos compósitos com sílica-gel.....	89
Tabela 15. Valores de $T_d$ e massa residual do POL e dos compósitos com sílica-M.....	90
Tabela 16. Valores de $T_d$ e massa residual do POL e dos compósitos com MCM-41.....	91
Tabela 17. Valores de $T_d$ e massa residual do POL e dos compósitos com sílica-gel.....	95
Tabela 18. Valores de $T_d$ e massa residual do POL e dos compósitos com sílica-M.....	96
Tabela 19. Valores de $T_d$ e massa residual do POL e dos compósitos com MCM-41.....	97

Tabela 20. Valores de $T_d$ para o POL e para os compósitos sílica-gel:POL. .	104
Tabela 21. Valores dos parâmetros cinéticos determinados pelo método de Ozawa. ....	105
Tabela 22. Valores de $T_d$ para o POL e os compósitos sílica-M:POL. ....	110
Tabela 23. Valores dos parâmetros cinéticos determinados pelo método de Ozawa. ....	110
Tabela 24. Valores de $T_d$ para o POL e os compósitos MCM-41:POL. ....	114
Tabela 25. Valores dos parâmetros cinéticos determinados pelo método de Ozawa. ....	115
Tabela 26. Valores da média do módulo de Young, com seus respectivos desvios padrões, para o POL e os compósitos com sílica-gel. ....	124
Tabela 27. Valores da média do módulo de Young, com seus respectivos desvios padrões, para o POL e os compósitos com sílica-M. ....	126
Tabela 28. Valores da média do módulo de Young, com seus respectivos desvios padrões, para o POL e os compósitos com MCM-41. ....	127
Tabela 29. Valores de $T_d$ e da massa residual do POL e dos compósitos sílica-gel:POL (20:100), MCM-41:POL (10:100) e MCM-SC:POL (5:100). ....	133
Tabela 30. Valores do módulo de Young, com seus respectivos desvios padrões. ....	136

## Lista de Abreviaturas e Acrônimos

A	Fator de frequência
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOCS	<i>American Oil Chemist`s Society</i>
ASTM	<i>American Standards for Testing and Materials</i>
$\beta$	Taxa de aquecimento
BET	Brunauer, Emmet e Teller (método de determinação de área superficial)
BPO	Peróxido de benzoíla
CG	Cromatografia em fase gasosa
CMC	Concentração micelar crítica
CTAC	Cetiltrimetilamônio
DP	Desvio padrão
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial ( <i>Differential scanning calorimetry</i> )
DTG	Termogravimetria derivada ( <i>Derivative thermogravimetry</i> )
E	Módulo de Young
$E_a$	Energia de ativação
FT-IR (FTIR)	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
IV	Infravermelho
LAPAC	Laboratório de Pesquisas e Análises de Combustíveis
LCS	<i>Liquid crystalline structure</i>
MCM-SC	MCM-41 antes da calcinação
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MIR	Infravermelho médio
$n$	Ordem de reação
Nd:YAG	Nd:Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>
PE	Polietileno
PHB	Polihidroxibutirato

PLA	Poli(ácido láctico)
POL	Polímero obtido a partir do óleo de linhaça
PP	Polipropileno
PU	Poliuretana
PVAc	Poli(acetato de vinila)
Sílica-M	Sílica mesoporosa
$T_d$	Temperatura em que a velocidade de decomposição da amostra é máxima
TEOS	Tetraetilortosilicato
TG	Termogravimetria
$T_g$	Temperatura de transição vítrea
TMA	Análise termomecânica ( <i>Thermomechanical analysis</i> )
TMSPMA	(3-trimetóxisilil) propil metacrilato
UFPA	Universidade Federal do Pará
UV	Ultravioleta
vis	Visível
VTP	Volume total dos poros

*Capítulo*  
*1*  
*Introdução*

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO DO TRABALHO

Uma das conseqüências do desenvolvimento tecnológico é o crescimento do consumo de materiais poliméricos, em função das suas propriedades únicas, tais como, capacidade de serem moldados, leveza e durabilidade. Dessa forma, eles passaram a substituir materiais convencionais a exemplo do vidro, metal e madeira, em diversas aplicações e estão se tornando cada vez mais presentes em todas as áreas da vida moderna.

No entanto, a utilização contínua desses materiais, ao longo dos anos, tem gerado sérios problemas ambientais, pois, por apresentarem boa estabilidade estrutural, resistência química, física e à deterioração biológica, a sua degradação no meio ambiente se torna muito difícil. Esse fato ocasiona problemas de acúmulos de seus resíduos em depósitos de lixo e aterros sanitários, necessitando de décadas a séculos para a sua degradação completa.

Além disso, sabendo que as reservas de petróleo (uma fonte fóssil e não renovável) são finitas, existe uma atenção mundial dos pesquisadores na busca de substitutos ambientalmente sustentáveis. Nesse contexto, uma das alternativas mais interessantes para a produção de polímeros são os óleos vegetais, que além de serem fontes renováveis, são capazes de se degradarem em condições normais no meio ambiente.

O óleo de linhaça, por possuir um alto teor de ácidos graxos insaturados, é o óleo mais utilizado para aplicações poliméricas há muitas décadas. No entanto, esses materiais poliméricos produzidos a partir de óleos vegetais não possuem a resistência mecânica necessária para aplicações tecnológicas em substituição aos polímeros de origem petroquímica. Para serem realmente uma alternativa aos plásticos convencionais, os polímeros obtidos a partir de óleos vegetais precisam ser reforçados.

Uma das maneiras mais conhecidas de conferir uma maior resistência mecânica a polímeros é a incorporação de cargas inorgânicas, devido ao elevado módulo (resistência à deformação) apresentado por estes materiais.

Trabalhos utilizando sílica mesoporosa como carga de reforço, mostram resultados interessantes. Nesse sentido, esse trabalho foi desenvolvido com intuito de produzir materiais poliméricos “verdes”, a partir do óleo de linhaça, reforçados com sílica mesoporosa, que sejam uma real alternativa aos polímeros derivados do petróleo.

## **1.2. OBJETIVOS**

### **1.2.1. Objetivo Geral**

Este trabalho tem como objetivo geral a preparação e caracterização de compósitos, utilizando diferentes materiais inorgânicos (sílica-gel, sílica mesoporosa e MCM-41) como carga de reforço à matriz polimérica obtida a partir do óleo de linhaça (*Linum usitatissimum L.*). A síntese desses materiais pretende proporcionar reais alternativas à substituição de polímeros de origem petroquímica, buscando diminuir o impacto ambiental causado por esses materiais, contribuindo assim para o desenvolvimento sustentável do planeta.

### **1.2.2. Objetivos Específicos**

Neste trabalho de pesquisa, podem ser destacados os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar o óleo de linhaça por cromatografia gasosa (CG), análises físico-químicas, espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia Raman, termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC);
- Caracterizar as cargas inorgânicas por FTIR, difratometria de raios X (DRX) e determinar a área superficial, utilizando o método Brunauer, Emmet e Teller (BET);
- Preparar material polimérico por meio da polimerização térmica do óleo de linhaça e posterior cura oxidativa do pré-polímero obtido;
- Preparar materiais poliméricos reforçados com sílica-gel, com uma sílica mesoporosa (sílica-M) e com MCM-41 em quatro diferentes concentrações

por meio da polimerização térmica do óleo de linhaça e posterior cura oxidativa;

- Caracterizar os materiais poliméricos obtidos por espectrometria Raman, espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis), DRX, TG, DSC, análise termomecânica (TMA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Avaliar a cinética de degradação térmica dos materiais obtidos pelo método não isotérmico de Ozawa;
- Avaliar o efeito da incorporação das cargas inorgânicas na matriz polimérica;
- Iniciar a preparação de compósitos com outras concentrações das cargas, ou em outras condições de reações, para verificar o efeito da extrapolação do teor da carga na matriz polimérica, bem como da presença de um compatibilizante.

### **1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO**

Este é o primeiro dos cinco capítulos que compõem esta dissertação, apresentando uma contextualização geral do trabalho e seus objetivos geral e específicos.

O segundo capítulo consiste de uma revisão teórica que aborda conceitos fundamentais a respeito de polímeros de origem natural, focalizando os polímeros obtidos a partir de óleos vegetais, além de uma breve revisão sobre o óleo de linhaça e sua polimerização. Neste capítulo, são também abordados tópicos sobre o reforço promovido pela preparação de compósitos. A MCM-41, mesoporo utilizado como carga de reforço neste trabalho, recebe um enfoque especial no final do capítulo.

O terceiro capítulo contempla a parte experimental, onde são descritos os materiais utilizados, além das metodologias adotadas para a preparação das cargas e dos compósitos. São também descritos neste capítulo os procedimentos experimentais para a caracterização dos materiais.

Os resultados obtidos e as discussões sobre os mesmos são abordados no capítulo 4, e, no quinto e último capítulo são apresentadas as conclusões finais deste trabalho bem como sugestões para trabalhos futuros.

*Capítulo*  
**2**  
*Revisão Bibliográfica*

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. POLÍMEROS DE ORIGEM NATURAL

Os polímeros de origem natural são utilizados desde a antiguidade e seu estudo tem se intensificado nas últimas décadas. O uso de óleos vegetais como revestimentos protetores de pinturas, em épocas remotas, é um dos exemplos da aplicação desses materiais. O *linoleum*, que tem como componente principal o óleo de linhaça, foi produzido industrialmente em 1864.<sup>1</sup>

Entretanto, os polímeros de origem petroquímica revolucionaram o desenvolvimento tecnológico, após a II Guerra Mundial, devido à disponibilidade do petróleo a custo mais baixo e ao fato dos produtos originados do petróleo serem bioquimicamente inertes. As suas propriedades únicas, tais como durabilidade, leveza e facilidade de serem moldados, fizeram com que eles passassem a substituir materiais convencionais em diversas aplicações,<sup>2,3</sup> prejudicando, especialmente, o mercado de polímeros naturais.<sup>2</sup>

A maior parte dos polímeros de origem petroquímica é destinada à indústria de embalagens, que são consumidas e descartadas no meio ambiente, terminando como lixo não degradável.<sup>4</sup> A Tabela 1 mostra que, juntamente com os produtos descartáveis, esses materiais são responsáveis por mais da metade de todos os plásticos produzidos.<sup>5</sup>

**Tabela 1.** Participação dos plásticos por mercado de aplicação.<sup>5</sup>

Setor	Dados de 2000 (%)	Previsão para 2010 (%)
Construção civil	14	16,0
Componentes técnicos	10	12,0
Embalagens	46	48,0
Descartáveis	7	9,2
Agrícola	3	3,0

O uso desenfreado desses polímeros se tornou uma das preocupações, quando o assunto é poluição ambiental, pois, além de serem provenientes de fontes fósseis, ou seja, não renováveis, eles não se degradam facilmente no meio ambiente.

A Tabela 2 apresenta o tempo de decomposição de alguns materiais, dentre eles, alguns polímeros que contribuem para um rápido crescimento de lixo, ocasionando problemas de acumulações em aterros sanitários. Além disso, por causa do desenvolvimento muito rápido da sociedade, os locais satisfatórios para serem utilizados como aterros sanitários são cada vez mais limitados.<sup>4</sup>

**Tabela 2.** Tempo de decomposição de alguns materiais.<sup>6</sup>

<b>Material</b>	<b>Tempo de decomposição</b>
Papel	3 meses a anos
Pano	6 meses a 1 ano
Filtro de cigarro	1 a 2 anos
Goma de mascar	5 anos
Madeira pintada	14 anos
Nylon	30 anos
Plástico	450 anos
Lata de alumínio	200 a 500 anos
Borracha	Tempo indeterminado
Vidro	4000 anos

Devido às proporções indesejadas atingidas pelos problemas ambientais como o aquecimento global e a poluição ambiental, uma conscientização tem sido crescente nas últimas décadas na busca de alternativas sustentáveis ao meio ambiente.<sup>7</sup>

Entre as alternativas que podem ser usadas para diminuir o impacto ambiental causado pelo desperdício dos polímeros de origem petroquímica, estão a incineração, como fonte de energia e a reciclagem.

A incineração sempre produz uma grande quantidade de dióxido de carbono que contribui para o aquecimento global e, algumas vezes, pode produzir gases tóxicos, que contribuem ainda mais para a poluição ambiental.

Por outro lado, a reciclagem, de algum modo, resolve o problema, mas requer uma despesa considerável de trabalho e de energia através da remoção de desperdícios dos plásticos, separação de acordo com os tipos de materiais, lavagem, secagem, moagem e, somente então, reprocessamento ao produto final. Além disso, em alguns casos, diferentes aditivos são incorporados à matriz na sua manufatura, como plastificantes, corantes, entre outros,

dificultando ainda mais a reciclagem e o reprocessamento desses materiais.<sup>8</sup> Assim, esse processo se torna muitas vezes mais caro e a qualidade do plástico reciclado é inferior a do material preliminar.<sup>4,9,10</sup>

Nesses termos, há uma necessidade urgente de desenvolver materiais poliméricos “verdes” que não envolvam o uso de componentes tóxicos ou nocivos em sua produção e que sejam facilmente degradados no meio ambiente.<sup>4</sup>

Diversos autores defendem que a utilização de matérias-primas renováveis leva a uma menor toxicidade e a uma maior biodegradabilidade dos produtos resultantes.<sup>1,11-13</sup> Baseado em resultados de estudos ecológicos e toxicológicos realizados, foi constatado que produtos originados de recursos renováveis são geralmente ecologicamente mais compatíveis, quando comparados com substâncias de origem petroquímica. Este critério é muito importante para o desenvolvimento de novos produtos originados de fontes renováveis, bem como o preço e o desempenho.<sup>14</sup>

Sendo assim, os polímeros biodegradáveis obtidos a partir de recursos renováveis surgem como uma alternativa interessante e têm atraído muita atenção nos últimos anos por oferecerem uma alternativa para manter o desenvolvimento sustentável de uma tecnologia economicamente e ecologicamente atrativa.

As inovações no desenvolvimento de materiais poliméricos biodegradáveis que contribuem para a preservação das matérias-primas provenientes de fontes fósseis, a redução no volume do lixo e recomposição no ciclo natural, a proteção do clima com a redução do dióxido de carbono liberada, assim como a utilização de recursos da agricultura para a produção de materiais “verdes”, são algumas das razões que explicam porque tais materiais atraíram o interesse acadêmico e industrial.<sup>4</sup>

De um modo geral, os polímeros provenientes de recursos renováveis podem ser classificados em três grupos:<sup>15</sup> (1) polímeros naturais, tais como amido, proteína e celulose, que são formados na natureza durante o ciclo de vida de organismos vivos;<sup>10,16</sup> (2) polímeros de fermentação microbológica, tal como o polihidroxibutirato (PHB), que são sintetizados por bactérias a partir de

pequenas moléculas<sup>4</sup> e (3) polímeros sintéticos produzidos a partir de monômeros naturais, como o poli(ácido lático) (PLA).

No caso dos polímeros naturais, a alta solubilidade em água aumenta sua degradabilidade e a sensibilidade à umidade limita a sua aplicação. Uma outra limitação de muitos polímeros naturais é a sua baixa temperatura de amolecimento.<sup>2</sup>

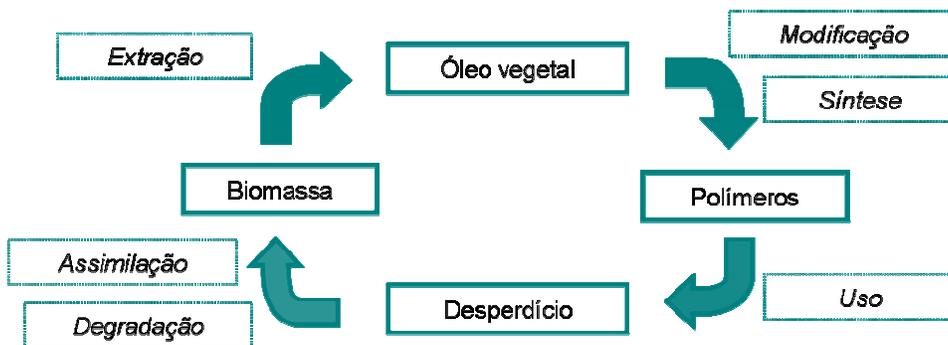
Os polímeros provenientes de fermentação microbológica possuem propriedades semelhantes às dos plásticos petroquímicos. Apesar disto, o alto custo de sua produção ainda é uma grande desvantagem em relação aos polímeros convencionais. Por exemplo, o custo estimado de produção do PHB é US\$ 2,65/kg, enquanto que do polipropileno (PP) é US\$ 1.00/kg. Portanto, devido ao fato da produção em escala industrial dos polímeros provenientes de fermentação microbológica não ser eficiente, a relação custo benefício não os torna uma alternativa atrativa.<sup>10,15</sup>

Dessa forma, o desenvolvimento dos polímeros sintéticos que usam monômeros de recursos naturais fornece uma nova perspectiva para o desenvolvimento de polímeros biodegradáveis de recursos renováveis.

### **2.1.1. Polímeros Originados de Óleos Vegetais**

O interesse crescente na exploração de recursos renováveis nas áreas de energia e de materiais foi uma das principais introduções científicas e tecnológicas destas últimas décadas em função das questões ambientais.<sup>13</sup>

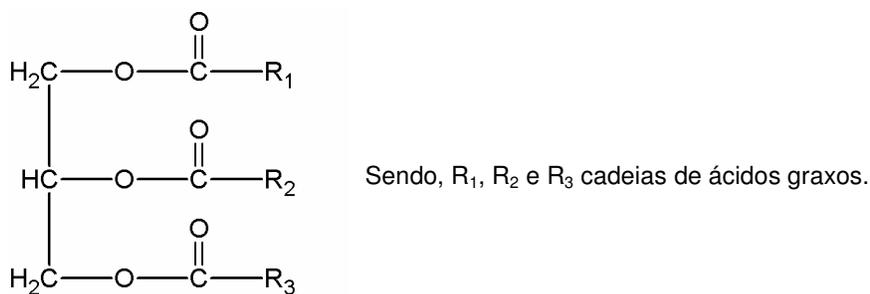
Os óleos naturais são considerados a classe mais importante de fontes renováveis, por serem uma das fontes biológicas mais baratas e abundantes disponíveis e seu uso, na área de materiais, oferece numerosas vantagens, tais como: baixa toxicidade e biodegradabilidade.<sup>13</sup> De acordo com Guner *et al*,<sup>11</sup> o ciclo de vida dos polímeros obtidos de óleos naturais pode ser representado através da Figura 1.



**Figura 1.** Ciclo de vida de polímeros originados de óleos vegetais.

Esses óleos são obtidos de plantas naturais, a exemplo, do girassol, do algodão e da linhaça, que hoje, além da vasta utilização na indústria alimentícia, já são usados largamente como matérias-primas para surfactantes, produtos cosméticos e lubrificantes.<sup>1</sup> Considerando o mercado total, a parte correspondente aos produtos originados de óleos é relativamente pequena, entretanto, há uma tendência ao uso de materiais derivados de recursos naturais para aplicações poliméricas.<sup>14</sup>

Os óleos vegetais são constituídos predominantemente de triglicerídeos, que são moléculas formadas por três ácidos graxos unidos a um centro de glicerol (Figura 2).<sup>12</sup>



**Figura 2.** Molécula de triglicerídeo.

A maioria dos óleos comuns contém ácidos graxos com cadeias que variam de 14 a 22 carbonos, com 1 a 3 ligações duplas. Os ácidos graxos mais comuns em composições de óleos naturais estão apresentados na Tabela 3.<sup>17</sup>

**Tabela 3.** Ácidos graxos comuns em composições de óleos vegetais.

Ácido	Símbolo <sup>(a)</sup>	Fórmula Estrutura
Cáprico	C10:0	
Láurico	C12:0	
Mirístico	C14:0	
Palmítico	C16:0	
Esteárico	C18:0	
Oléico	C18:1	
Linoléico	C18:2	
Linolênico	C18:3	
Araquidônico	C20:4	
Behênico	C22:0	
Lignocérico	C24:0	
Cerótico	C26:0	
Ricinoleico	C18:1	

<sup>a</sup> Cx:y, onde x é o número de carbonos e y é o número de insaturações na molécula.

A composição de ácidos graxos nos óleos vegetais varia dependendo da planta, da colheita, da estação, e das condições de crescimento.<sup>1</sup> No entanto, embora existam estas variações, cada óleo vegetal apresenta uma constituição característica em função dos métodos de purificação. A Tabela 4 sumariza a composição química de alguns óleos de planta industrialmente importantes.<sup>11</sup>

**Tabela 4.** Composição percentual de ácidos graxos em diferentes óleos.

Ácido graxo	Óleo de canola	Óleo de milho	Óleo de algodão	Óleo de oliva	Óleo de soja
Palmítico	4,1	10,9	21,6	13,7	11,0
Esteárico	1,8	2,0	2,6	2,5	4,0
Oléico	60,9	25,4	18,6	71,1	23,4
Linoléico	21,0	59,6	54,4	10,0	53,3
Linolênico	8,8	1,2	0,7	0,6	7,8

É aparente que em nível molecular estes óleos são compostos de tipos diferentes de triglicerídeos com variados graus de insaturação. Sabendo que os óleos vegetais variam extensamente em suas propriedades físicas e químicas dependendo dos ácidos graxos em sua estrutura (da estereoquímica das duplas ligações das cadeias de ácidos graxos, do grau de insaturação, bem como do comprimento da cadeia carbônica dos ácidos graxos),<sup>1</sup> a escolha do óleo desempenha um papel importante nas propriedades finais do polímero.<sup>11</sup>

Os óleos vegetais são divididos em três grupos dependendo do seu grau de insaturação, que é medido através do índice de iodo (quantidade de iodo em gramas que podem reagir com as duplas ligações presentes em 100 g da amostra): secantes, semi-secantes e não secantes. Portanto, quanto maior o índice de iodo, maior é o grau de insaturação do óleo. De acordo com Méier *et. al.*,<sup>1</sup> os óleos secantes apresentam índice de iodo acima de 170, os semi-secantes possuem este índice entre 170 e 100 e óleos não secantes são os que possuem índice de iodo abaixo de 100.

Em geral, os óleos secantes, que podem polimerizar no ar para formar uma película elástica resistente, e os semi-secantes são os mais extensamente usados nas indústrias. A polimerização desses óleos é vastamente estudada.<sup>11,12,18-21</sup> Entre eles, destacam-se: óleo de soja,<sup>20,22,23</sup> óleo de milho, óleo de semente de girassol e óleo de linhaça.<sup>12,19,24,25</sup>

Do ponto de vista químico, os triglicerídeos oferecem dois sítios reativos: a dupla ligação das cadeias de ácidos graxos insaturados e o grupo ácido das cadeias dos ácidos graxos.<sup>14</sup>

As insaturações presentes nas cadeias de ácidos graxos dos óleos vegetais favorecem a preparação de materiais poliméricos a partir desses óleos. A presença do grupo ácido do óleo na estrutura do polímero melhora algumas das suas propriedades físicas em termos de flexibilidade, adesão, resistência à água e a produtos químicos.<sup>11</sup> Como consequência, diversos polímeros obtidos de óleos naturais são flexíveis e borrachosos.<sup>12</sup>

Além da escolha do óleo, o método envolvido na síntese do polímero influencia as características do produto final. Existem diversos relatos na literatura sobre a utilização de diferentes métodos de preparação de polímeros de óleos vegetais.<sup>11,12,26-27</sup>

A oxipolimerização dos óleos é um dos métodos mais comuns usados para a preparação desses polímeros e ocorre quando as ligações duplas presentes nos óleos são oxidadas. O mecanismo da oxipolimerização dos óleos secantes,<sup>11,21,28-29</sup> ou dos ácidos graxos poliinsaturados presentes nos óleos secantes é bastante estudado.<sup>30</sup>

Alguns trabalhos discutem que o mecanismo dessas reações de oxipolimerização muda de acordo com a temperatura da reação.<sup>31</sup> Uma

investigação cinética foi realizada e foi concluído que a mudança na ordem da reação com a temperatura pode ser explicada com mecanismos diferentes da reação para cada temperatura.<sup>11</sup>

Polímeros feitos à base de óleos vegetais surgem, portanto, como uma alternativa para a substituição dos polímeros derivados do petróleo em diversas aplicações. Estudos a respeito das propriedades mecânicas dinâmicas de alguns polímeros de óleo sugerem que estes podem ser substituintes ideais para polímeros de origem petroquímica.<sup>12</sup>

### 2.1.2. Polímeros Originados do Óleo de Linhaça

O óleo de linhaça é um dos óleos mais promissores para utilização como monômero por causa da sua composição com alta porcentagem de ácidos graxos insaturados. A Tabela 5 mostra a composição aproximada do óleo de linhaça.

**Tabela 5.** Porcentagem,<sup>25</sup> símbolo e estrutura dos ácidos graxos no óleo de linhaça.

Ácido graxo	Porcentagem (%)	Símbolo	Estrutura
Palmítico	6	C16:0	
Estearico	6	C18:0	
Oléico	18	C18:1	
Linoléico	15	C18:2	
Linolênico	53	C18:3	

O óleo de linhaça, obtido da semente da linhaça (*Linum usitatissimum* L.) (Figura 3), é usado tradicionalmente como um óleo secante para aplicações em revestimentos de superfícies.<sup>12</sup>



(a)



(b)

**Figura 3.** (a) Planta e (b) semente da linhaça (*Linum usitatissimum* L.).<sup>32</sup>

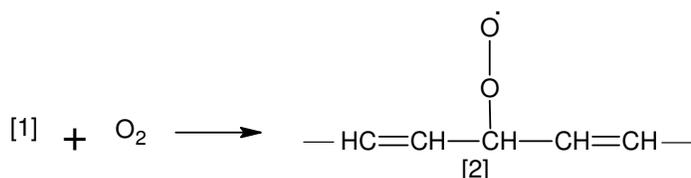
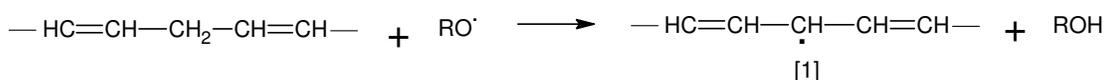
O processo de cura autooxidativa do óleo de linhaça foi bastante pesquisado.<sup>12,28,31,33</sup> Hess e O-iare<sup>31</sup> avaliaram o efeito da temperatura na reação de oxipolimerização do óleo de linhaça em 1950.

Sharma *et al*<sup>12</sup> propuseram um mecanismo para o processo de cura autooxidativa do óleo de linhaça com etapas de iniciação, propagação e terminação (Esquema 1).

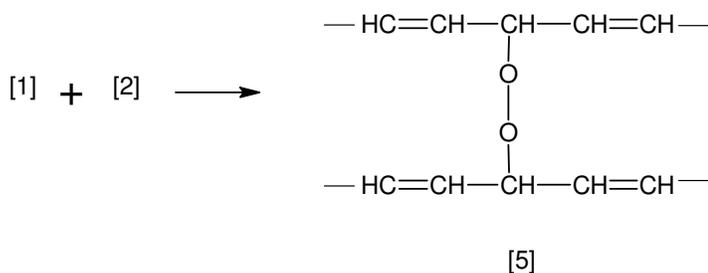
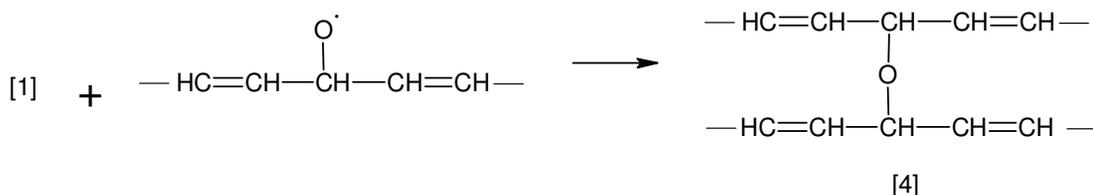
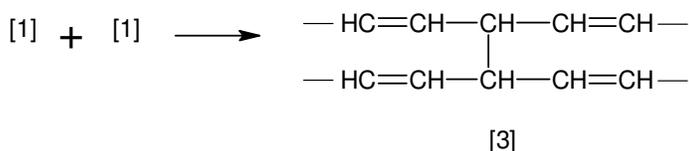
**Iniciação:**



**Propagação:**



**Terminação:**



**Esquema 1.** Mecanismo do processo de cura autooxidativa do óleo de linhaça.

Observa-se que na etapa de iniciação, os hidroperóxidos naturais se decompõem, formando radicais livres. Esta etapa pode ser catalisada pela aplicação de calor. Estes radicais livres reagem com os antioxidantes e em seguida com as cadeias de ácidos graxos do óleo secante. A propagação prossegue então pela abstração dos átomos de hidrogênio presentes entre ligações duplas dos grupos do metileno, resultando no radical livre [1], que é estabilizado por ressonância e pode reagir com o oxigênio para formar o radical [2]. O radical livre peróxido pode ser conjugado ou não-conjugado. Isto pode regenerar o radical livre [1], abstraindo o hidrogênio dos grupos do metileno. A terminação resulta na formação das estruturas [3], [4] e [5].

## 2.2. COMPÓSITOS

Os polímeros são usados extensamente para finalidades técnicas e, dependendo da área de aplicação, deve-se esperar que exibam propriedades específicas. Estabilidade térmica, flexibilidade, resistência a produtos químicos, biocompatibilidade, biodegradabilidade, adesão às substâncias metálicas, permeabilidade a gás, condutividade elétrica e inflamabilidade são algumas dessas propriedades que se destacam.<sup>11</sup> A busca da melhoria e da diversificação das propriedades desses materiais tem promovido um contínuo crescimento da pesquisa na área de polímeros. Uma das propriedades dos polímeros bastante investigada é a resistência mecânica, para possibilitar o seu uso em circunstâncias diversas.<sup>34</sup>

As propriedades dos polímeros podem ser melhoradas, tanto pela mistura com outros polímeros (blendas), como pela incorporação de outros materiais à matriz polimérica (compósitos).

De acordo com Andrade *et al.*,<sup>35</sup> compósito é um material heterogêneo multifásico formado por, pelo menos, uma fase contínua e outra descontínua. A fase contínua (matriz polimérica) é responsável pela transferência de esforços. A fase descontínua, responsável pela resistência ao esforço, é conhecida como componente estrutural. Normalmente, fibras, flocos e pós orgânicos ou inorgânicos são usados como componentes estruturais. Os compósitos possuem uma vasta aplicação em diversas áreas, tais como aeroespacial, forças armadas, construção civil, eletrônica, medicina e transporte.<sup>11</sup>

Em relação aos polímeros derivados de óleos vegetais, as cadeias longas dos ácidos graxos dão flexibilidade e tenacidade desejáveis aos materiais, mas por outro lado, os tornam frágeis.<sup>34</sup> Dessa forma, a preparação de compósitos a partir desses materiais é particularmente importante no sentido de promover a rigidez necessária e a resistência requerida, uma vez que esses materiais poliméricos à base de óleos vegetais não apresentam propriedades mecânicas adequadas para algumas aplicações tecnológicas.<sup>13,36</sup>

Portanto, para os polímeros originados de óleos vegetais serem realmente uma alternativa à substituição de materiais poliméricos convencionais, suas propriedades devem ser melhoradas.<sup>37</sup>

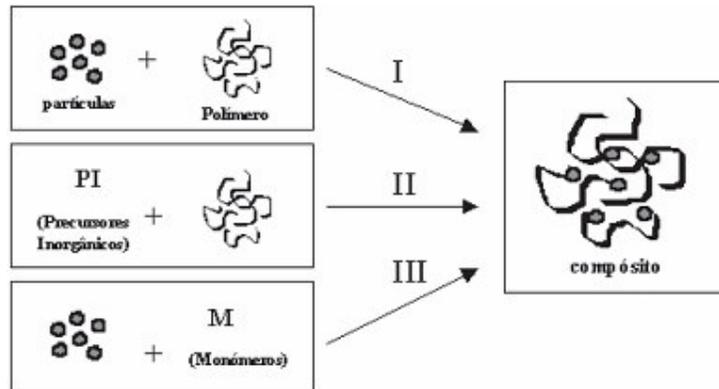
Uma das maneiras de melhorar essas propriedades é a incorporação de cargas inorgânicas na matriz polimérica, que confere ao material propriedades híbridas, derivadas da combinação de cada um dos seus componentes. Esses materiais híbridos orgânico-inorgânicos estão sendo largamente investigados.<sup>34,38-40</sup> O objetivo preliminar é combinar as melhores propriedades da fase inorgânica com as melhores propriedades da fase orgânica.<sup>11</sup>

Em geral, as propriedades dos compósitos são decorrentes do tipo de interação entre a matriz e o componente estrutural. Uma dispersão homogênea das partículas nos polímeros é necessária, porém, muito difícil, porque as partículas tendem a se aglomerar.

Devido à natureza geralmente hidrofóbica da matriz polimérica e hidrofílica das cargas inorgânicas, a afinidade química interfacial entre esses constituintes dos compósitos é bastante reduzida. Uma solução encontrada para esse problema é a compatibilização desses materiais através da modificação química superficial de um dos componentes. Pode-se modificar o polímero, inserindo um monômero hidrofílico à sua cadeia, ou dando um caráter hidrofóbico à superfície das cargas, por passivação orgânica. Para esse efeito, é normalmente utilizado um agente de derivatização ou de acoplamento, que promoverá compatibilização por intermédio de ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas, ou por ligações covalentes na interface inorgânica/orgânica.<sup>40</sup>

Outro aspecto que influencia muito na interação interfacial dos compósitos é o método de síntese utilizado. De acordo com Esteves *et al.*<sup>40</sup>

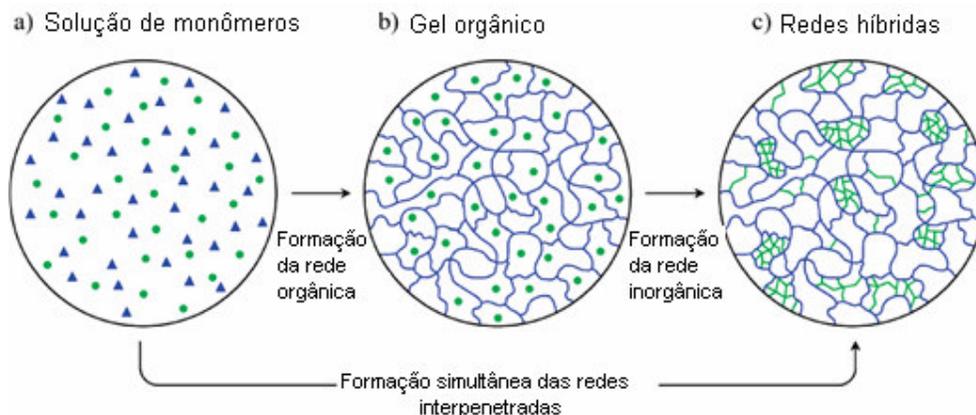
existem basicamente três métodos de síntese: (I) mistura simples dos componentes (*blending method*); (II) síntese das partículas *in situ* - método sol-gel e (III) polimerização da matriz *in situ*.



**Figura 4.** Métodos de síntese de compósitos híbridos.<sup>40</sup>

Chen *et al.*<sup>27</sup> utilizaram dois métodos distintos de preparação de compósitos de poliuretana (PU) com sílica. No primeiro, foi feita uma polimerização *in situ* e, no segundo, uma mistura simples dos componentes. Os resultados mostraram que com o primeiro método foram obtidas interações mais fortes entre o polímero e a sílica.

Existe ainda um método mais recente e menos estudado em que ocorre tanto a síntese das nanopartículas quanto a polimerização *in situ*. Neste caso, são formadas redes interpenetradas orgânica/inorgânica com excelentes propriedades mecânicas (Figura 5).<sup>41</sup>



**Figura 5.** Representação esquemática da formação sequencial e simultânea de redes híbridas interpenetradas.<sup>41</sup>

### 2.2.1. Nanocompósitos

O principal aspecto a ser considerado na preparação de compósitos com elevada resistência mecânica é uma boa interação entre os seus componentes. Diversos fatores influenciam diretamente essa interação interfacial. No caso das cargas inorgânicas, além da compatibilização entre os componentes e do método de síntese já discutidos, um dos principais parâmetros relevantes é o tamanho das partículas.

Uma área razoavelmente nova de compósitos tem merecido bastante atenção, na qual o material de reforço possui dimensões nanométricas. Tais compósitos são chamados de nanocompósitos<sup>4</sup> e podem ser definidos como materiais híbridos em que pelo menos um dos componentes tem dimensões nanométricas<sup>40</sup> sendo este, geralmente, a fase descontínua, que se encontra dispersa na matriz.

Uma propriedade importante e específica dos nanocompósitos é que os diferencia dos compósitos tradicionais é que a maioria dos átomos do seu componente estrutural se encontra na superfície da partícula, o que faz com que a interação entre os componentes ocorra em escala nanométrica ou molecular, em contraste às partículas convencionais, onde os átomos estão distribuídos em todo o seu volume.<sup>42</sup>

Assim, as cargas com dimensões nanométricas (1 a 500nm) apresentam uma área superficial muito elevada, promovendo uma maior dispersão na matriz polimérica e ocasionando uma melhor interação entre os componentes. Devido a essas melhorias em suas propriedades, o nanocompósito originado apresentará um elevado desempenho com uma quantidade muito pequena de carga.

Conforme a aplicação pretendida, podem ser usados diversos tipos de cargas. Os nanocompósitos apresentam aplicações nas mais diversas áreas, tais como catálise, optoeletrônica, dispositivos magnéticos, tintas e revestimentos e materiais retardantes de chama.<sup>40</sup>

Essa família de materiais exhibe freqüentemente melhorias notáveis em diversas propriedades, quando comparadas às dos polímeros puros ou micro e

macro-compósitos, destacando-se melhorias nas propriedades mecânicas e térmicas, diminuição da permeabilidade a gás e da inflamabilidade.<sup>4</sup>

Um dos exemplos de carga mais citados na literatura são as nanopartículas de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), que podem conferir maior resistência mecânica ou características retardantes de chama aos materiais.<sup>40</sup> Diversos estudos mostram resultados interessantes utilizando esta nanopartícula como reforço à matriz polimérica.<sup>43-48</sup>

Dentre os vários tipos de nanocargas que estão sendo desenvolvidas e estudadas atualmente, um dos tipos mais pesquisados são as argilas, devido à sua fácil disponibilidade e baixo custo.<sup>4</sup> As propriedades dos materiais poliméricos podem ser realçadas drasticamente incorporando estes silicatos em concentrações baixas.

O aumento significativo do módulo de nanocompósitos com concentrações extremamente baixas de argila não pode ser atribuído simplesmente à introdução das camadas inorgânicas que possuem módulo elevado. Uma aproximação teórica supõe que o módulo em uma camada de polímero na superfície da carga é muito mais elevado do que no restante do polímero. Esta camada pode ser pensada como uma região da matriz polimérica que é fisicamente adsorvida na superfície do silicato, tornando-se mais rígida pela sua afinidade com as superfícies da carga. Obviamente, para cargas com elevadas áreas superficiais, a área do polímero adsorvido é maior e aumentos significativos no módulo com teor de carga muito baixo são conseguidos.<sup>4</sup>

Uma outra vantagem dessas argilas como cargas de reforço é sua baixa densidade, proporcionando maior leveza aos nanocompósitos em relação aos compósitos convencionais, tornando-os competidores para aplicações específicas.

Existem diversos relatos e revisões a respeito das propriedades e vantagens desses materiais poliméricos reforçados com argilas.<sup>49-53</sup>

## 2.2.2. Nanocompósitos a partir de Óleo Natural

Nos últimos anos, os nanocompósitos têm se tornado uma das áreas mais importantes da ciência de polímero obtidos de óleos naturais.

Nanocompósitos biodegradáveis híbridos preparados com argila ou sílica e óleo vegetal apresentam propriedades de flexibilidade e resistência excelentes. Dessa forma, esses nanocompósitos podem ser usados como materiais biodegradáveis para diversas aplicações.<sup>4</sup>

Recentemente, Uyama *et al.*<sup>54-55</sup> sintetizaram novos polímeros de óleos vegetais que, entretanto, não apresentam rigidez e força requeridas para aplicações estruturais. Em função disso, esses pesquisadores sintetizaram novos nanocompósitos “verdes” que consistem de óleos de planta e argila com propriedades mecânicas melhoradas.<sup>36</sup>

Em um trabalho recente, Miyagawa *et al.*<sup>38</sup> relataram a preparação de um novo nanocompósito feito a partir de óleo vegetal funcionalizado e silicatos de argila modificada organicamente com excelentes propriedades mecânicas.

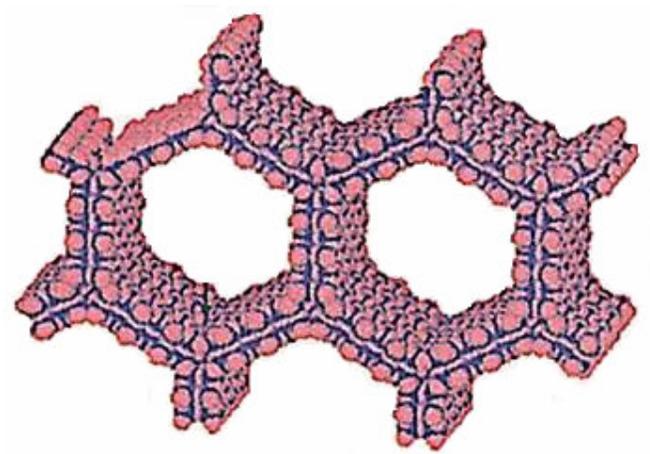
## 2.3. MESOPOROS

As peneiras moleculares são sólidos porosos capazes de adsorver, seletivamente, moléculas no interior dos seus canais.<sup>56</sup> De acordo com a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), os materiais porosos são divididos em três classes com base no tamanho de suas cavidades: microporosos (< 2 nm); mesoporosos (2 a 50 nm) e macroporosos (> 50 nm).<sup>57</sup>

Dentre os materiais microporosos, as zeólitas se destacam pela vasta utilização como suporte para catalisadores. No entanto, devido ao tamanho de suas cavidades, esses materiais possuem aplicações limitadas. Para solucionar essas limitações, pesquisadores da *Mobil Oil Research and Development* criaram uma nova família de peneiras moleculares mesoporosas contendo somente sílcio ou sílcio e alumínio, chamada de M41S.<sup>58</sup>

Um dos mesoporos pertencentes a esta família é a MCM-41, que exibe uma estrutura ordenada com poros arranjados em um retículo hexagonal

(Figura 6). Outros membros dessa família são a MCM-48, com estrutura cúbica, e a MCM-50, que apresenta estrutura lamelar pouco estável.<sup>56</sup>

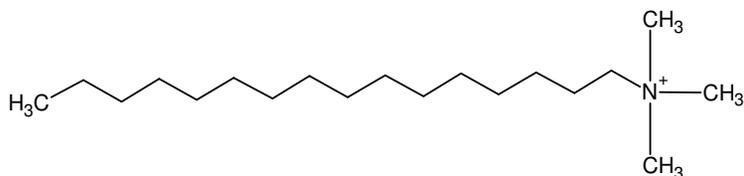


**Figura 6.** Estrutura da MCM-41.<sup>59</sup>

Desde a sua descoberta, pesquisadores têm estudado diferentes procedimentos para a síntese da MCM-41, nos quais são obtidas estruturas mais estáveis através de um tratamento ácido,<sup>60</sup> ou pelo controle do tamanho das cavidades deste mesoporo, variando algumas condições reacionais, como temperatura e tempo de reação.<sup>61</sup>

Para que ocorra a síntese da MCM-41 é necessária a presença de uma fonte de sílica, de um agente mineralizante, de um solvente (geralmente a água) e de um agente direcionador.

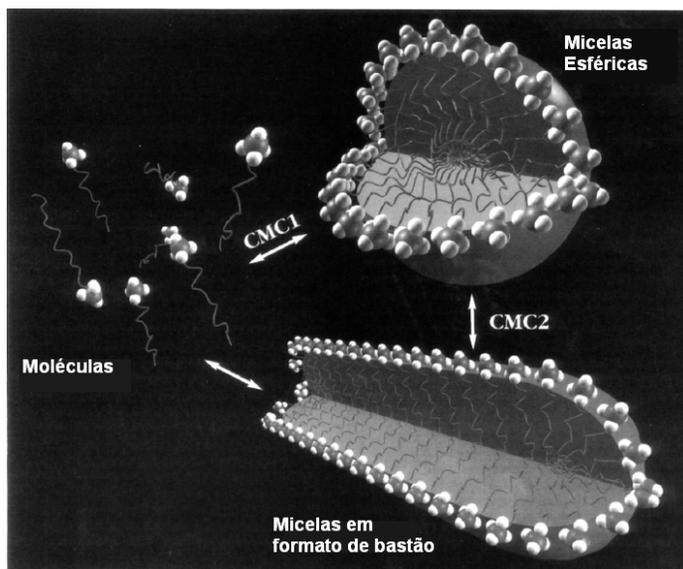
A principal diferença entre a síntese das zeólitas e dos mesoporos é o agente direcionador utilizado, que tem a função de orientar a estrutura, durante a síntese. A síntese da zeólita geralmente envolve a cristalização de um silicato ao redor de uma única molécula, enquanto que na síntese da MCM-41, essa cristalização ocorre ao redor de um grupo de moléculas (micelas).<sup>62</sup> Diferentes agentes direcionadores podem ser utilizados na síntese da MCM-41. Geralmente, íons quaternários de amônio, com ao menos uma cadeia orgânica longa, são usados. A Figura 7 mostra o cetiltrimetilamônio, um agente direcionador frequentemente utilizado na preparação da MCM-41.



**Figura 7.** Cetiltrimetilamônio, agente direcionador utilizado na síntese da MCM-41.

Por possuírem uma grande cadeia hidrofóbica (“cauda”) e uma “cabeça” hidrofílica, essas moléculas do direcionador se comportam como surfactantes e, com o aumento de sua concentração em meio aquoso, tendem a se aglomerar, formando micelas.

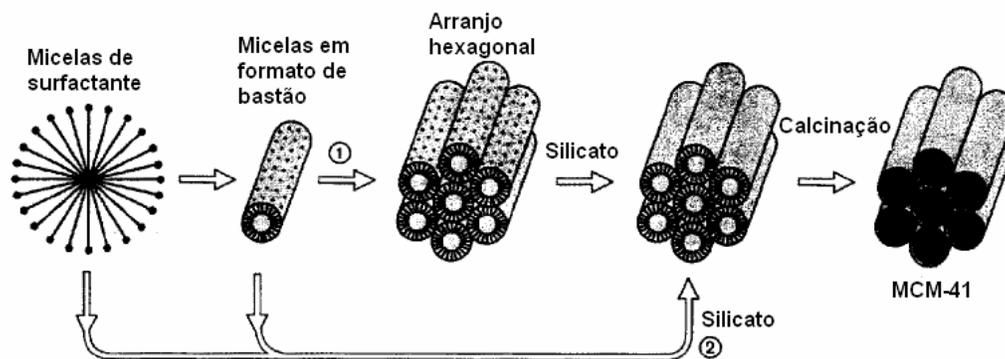
A concentração mínima de surfactante que as moléculas começam a formar micelas esféricas é chamada de concentração micelar crítica (CMC). Huo *et al*<sup>63</sup> discutem que, com o aumento da concentração do surfactante, após a formação das micelas, as moléculas tendem a se organizar em longos tubos na forma de bastão (*rod-like micelles*). De acordo com os autores, a concentração mínima de surfactante necessária para a formação dessas micelas tubulares é tida como uma segunda CMC (CMC2), representada na Figura 8.



**Figura 8.** Formação das micelas esféricas (CMC) e posterior formação das micelas em formato de bastão (CMC2).<sup>63</sup>

Essa transformação das micelas esféricas para tubulares é fortemente dependente da temperatura e do comprimento da cadeia carbônica do surfactante.

Beck *et al.*<sup>58</sup> propuseram dois mecanismos para a síntese da MCM-41 (Figura 9).



**Figura 9.** Dois mecanismos propostos para a formação da MCM-41: (1) iniciada pela estrutura cristalina líquida e (2) iniciada pelos ânions silicatos.<sup>58</sup>

No mecanismo 1, há inicialmente a formação de uma estrutura cristalina líquida (*liquid crystalline structure* – LCS), formada pela agregação das micelas tubulares seguida pela condensação dos íons silicatos em sua superfície. Já, no mecanismo 2, ocorre simultaneamente a agregação das micelas tubulares e a formação de uma monocamada de sílica ao redor das micelas.

Diversos autores têm estudado o mecanismo de formação da MCM-41.<sup>64-67</sup> De acordo com Souza,<sup>56</sup> a agregação dessas microemulsões micelares tubulares em uma estrutura cristalina líquida é considerada energeticamente desfavorável devido à repulsões eletrostáticas entre as superfícies positivamente carregadas das microemulsões micelares. Durante a síntese da MCM-41, as repulsões eletrostáticas diminuem por causa da formação de uma monocamada de sílica ao redor das microemulsões micelares, facilitando a subsequente agregação dessas microemulsões em estruturas de empacotamento hexagonal denso. Assim, as microemulsões micelares tubulares não se agregam antes e sim durante a geração da estrutura da MCM-41, sendo, então, o mecanismo 2, o mais provável para a síntese da MCM-41.

Após a síntese da MCM-41, seus poros ficam preenchidos com o agente direcionador. Para se obter uma estrutura mesoporosa, esse agente

direcionador deve ser removido. Uma maneira fácil e rápida de proceder essa remoção é através da calcinação.

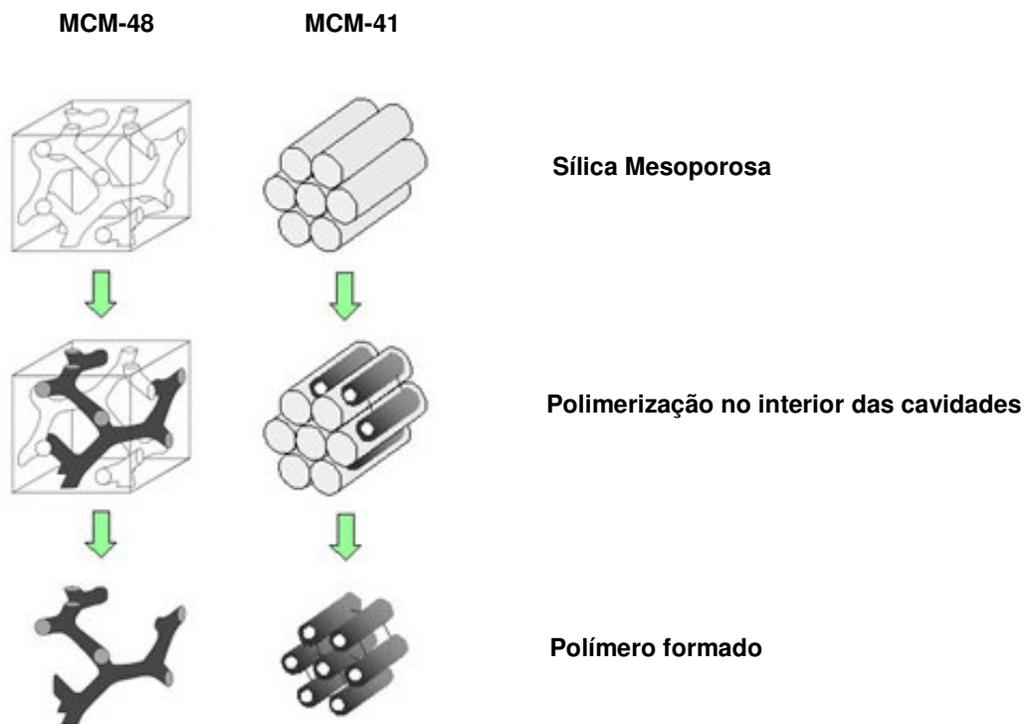
### **2.3.1. Mesoporos como Reforço de Matriz Polimérica**

Por possuírem estruturas tridimensionais organizadas e permitirem facilmente diversas modificações na sua superfície, estes materiais mesoporosos foram criados principalmente com objetivos catalíticos. No entanto, como resultado da presença de uma grande fração de espaços vazios, e de uma densidade baixa, a MCM-41 exibe uma grande área superficial acima de  $700 \text{ m}^2/\text{g}$ ,<sup>58</sup> o que a torna muito atrativa para o uso como carga de reforço em matrizes poliméricas, principalmente, para a utilização na polimerização *in situ* da matriz, já que o tamanho das cavidades permite a entrada dos monômeros e sua polimerização no interior dos poros.

Estudos foram realizados utilizando as zeólitas como cargas de reforço à matriz polimérica com bons resultados,<sup>68</sup> sugerindo dessa forma, que os materiais mesoporosos se mostram muito mais promissores para tal aplicação.

Além disso, assim como os nanocompósitos privilegiam as interações interfaciais entre os constituintes por possuírem uma maior área superficial, os chamados mesoporos se tornaram uma alternativa interessante por apresentarem áreas superficiais bastante elevadas, quando comparadas às nanocargas esféricas.

Na literatura, existem relatos sobre materiais poliméricos sintetizados exclusivamente no interior das cavidades desses materiais mesoporosos (Figura 10).<sup>69-75</sup> O tamanho das cavidades desses materiais influencia nas propriedades finais dos compósitos. Esses polímeros apresentaram características bem diferentes dos polímeros produzidos por métodos convencionais e geralmente não possuem transição vítrea, devido ao seu confinamento nas cavidades das partículas.



**Figura 10.** Preparação de materiais poliméricos no interior das cavidades de mesoporos.<sup>76</sup>

Diversos trabalhos têm mostrado resultados interessantes utilizando mesoporos como reforço para matrizes poliméricas. Os dois tipos de mesoporos mais utilizados são a MCM-48 e a MCM-41.

He *et al.*<sup>77</sup> utilizaram o mesoporo MCM-48 como carga de reforço à matriz de poliacetato de vinila (PVAc). A MCM-48 foi modificada via sililação e assim foram obtidas nanopartículas com superfície hidrofóbica. Os autores observaram que a adição dos nanocompósitos de MCM-48, modificada e preenchida com o polímero, melhorou significativamente as propriedades mecânicas dos materiais.

Ji *et al.*<sup>78</sup> descreveram o uso de novas partículas de sílica mesoporosa modificadas organicamente, nas quais há uma inserção do monômero (3-trimetóxisilil) propil metacrilato (TMSPMA), na sua preparação. Dessa forma, as moléculas do monômero ficaram covalentemente ligadas à superfície do mesoporo, mantendo essas nanopartículas homogeneamente dispersas na matriz do polímero. Os autores obtiveram nanocompósitos com excelentes propriedades mecânicas.

Em estudos feitos por Wang *et al.*<sup>79</sup> alguns monômeros foram polimerizados dentro das cavidades do mesoporo MCM-41. Essas cargas preenchidas foram utilizadas como reforço para a matriz de polipropileno (PP). Também foi utilizada a MCM-41 com e sem o agente direcionador. Os resultados mostraram que uma quantidade muito pequena de nanopartículas de MCM-41 preenchidas com diferentes polímeros flexíveis pode proporcionar melhorias significativas nas propriedades mecânicas do material.

Todos estes trabalhos mostram que o uso de mesoporos modificados proporciona melhorias nas propriedades dos polímeros. No entanto, um resultado muito interessante foi obtido por Park *et al.*,<sup>80</sup> que utilizaram um mesoporo de cavidade larga (5,3 nm), chamado de MSU-J, com estrutura do tipo *wormhole framework*, como reforço de uma matriz polimérica sem nenhuma modificação de superfícies. Os mesoporos antes e após calcinação foram misturados a uma resina epoxídica na presença de um agente de cura. Ambas as formas do mesoporo melhoraram as propriedades mecânicas dos compósitos. É importante salientar que houve uma melhora nas propriedades mecânicas do compósito sem a necessidade de modificação da superfície da sílica. Os autores discutem que a alta área superficial desse mesoporo, de aproximadamente 950 m<sup>2</sup>/g, é responsável por uma elevada interação entre a carga e a matriz polimérica.

Nesses termos, esses materiais mesoporosos surgem como uma alternativa muito interessante para uso como carga de reforço de matrizes poliméricas, uma vez que suas propriedades mecânicas são melhoradas, em relação aos efeitos conseguidos pelo reforço com argilas, e com a vantagem de possuírem uma área superficial ainda maior. Além disso, uma outra vantagem desses materiais, comparados aos nanocompósitos de argila, é a elevada transparência,<sup>80</sup> o que os torna promissores para aplicações ópticas.<sup>81</sup>

Até o momento, não foram encontrados relatos na literatura a respeito da utilização de mesoporos para reforço de matrizes poliméricas obtidas a partir de óleos vegetais.

*Capítulo*  
**3**  
*Parte Experimental*

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. MATERIAIS

O óleo de linhaça, utilizado como monômero na preparação dos materiais poliméricos, foi obtido da Pindorama® (pureza de 99%,  $d = 0,926$  g/mL) e conservado longe do calor e da luz em geladeira.

O peróxido de benzoíla (BPO), utilizado como iniciador da reação de polimerização do óleo, foi adquirido da Aldrich Co. e também conservado na geladeira.

A sílica gel (Merck, 70-325 mesh, ASTM) e os reagentes utilizados na síntese da sílica-M e MCM-41 (Cetiltrimetilamônio – CTAC - solução 25% em água, Aldrich; Tetraetilortossilicato - TEOS - 98%, Aldrich e  $\text{NH}_4\text{OH}$  em teor analítico, Vetec) foram gentilmente cedidos pela professora Silvia Cláudia Loureiro Dias, do Laboratório de Catálise da Universidade de Brasília.

#### 3.2. METODOLOGIA

##### 3.2.1. Preparação das Cargas Inorgânicas

###### 3.2.1.1. Sílica Gel

A sílica gel foi utilizada assim como obtida sem nenhuma modificação ou preparação prévia.

###### 3.2.1.2. Sílica Mesoporosa

A sílica mesoporosa (sílica M) foi sintetizada como descrito por Souza,<sup>56</sup> com algumas modificações. Em um balão de fundo redondo de 3 L, 510 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  foram misturados com 675 mL de água *quartex*. Sob constante agitação, 18,25 mL de cloreto de cetiltrimetilamônio (CTAC) foram adicionados e a mistura foi aquecida brandamente (30-35°C). Finalmente, com a solução já homogênea, foram adicionados 25 mL de ortossilicato de etila (TEOS). Após 2h de reação, o produto resultante foi filtrado, lavado com água destilada e secado

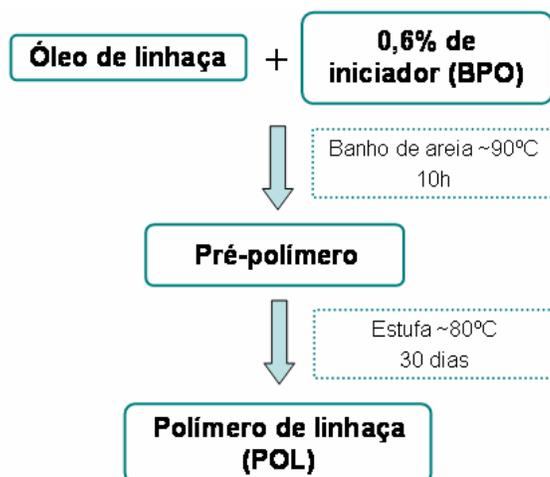
a temperatura e atmosfera ambientes. Posteriormente, a sílica-M resultante foi calcinada em mufla a 550°C por 5h (10 °C min<sup>-1</sup>), para a remoção do agente direcionador. A razão molar da síntese da sílica mesoporosa obtida é 525(H<sub>2</sub>O):69(NH<sub>4</sub>OH):0,125(CTAC):1(TEOS).

### 3.2.1.3. MCM-41

A MCM-41 foi sintetizada como descrito por Souza,<sup>56</sup> e seguindo o mesmo procedimento adotado para a síntese da sílica-M. A única diferença no procedimento refere-se à etapa de lavagem, na qual o produto resultante foi lavado com água *quartex*. A razão molar da síntese da MCM-41 obtida é 525(H<sub>2</sub>O):69(NH<sub>4</sub>OH):0,125(CTAC):1(TEOS).

### 3.2.2. Preparação do Polímero a partir do Óleo de Linhaça

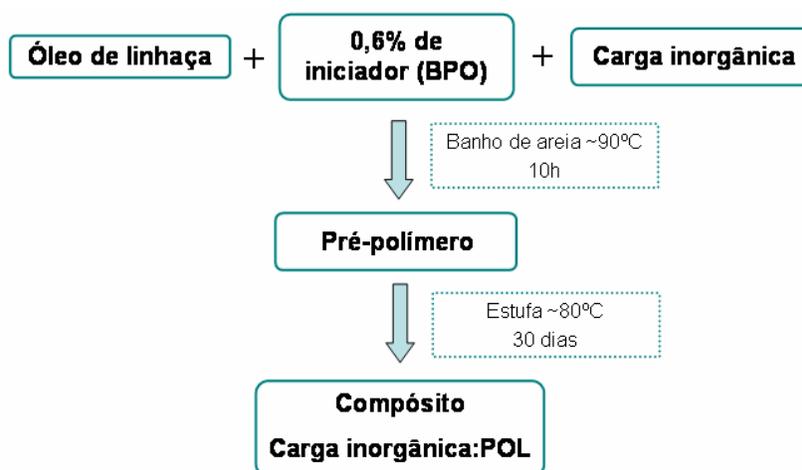
O polímero obtido a partir do óleo de linhaça, aqui chamado POL, foi preparado por termopolimerização do óleo a 90°C, aproximadamente, sob agitação constante, em agitador magnético, por 10h, usando 0,6 % de BPO como iniciador. Após esse tempo de reação, o pré-polímero obtido foi colocado em estufa a 80°C por 30 dias para finalizar a polimerização, através da cura oxidativa. O Esquema 2 apresenta a seqüência de preparação do POL.



**Esquema 2.** Representação esquemática da seqüência de preparação do POL.

### 3.2.3. Preparação dos Compósitos

Os compósitos foram preparados por termopolimerização do óleo de linhaça a, aproximadamente, 90°C, sob agitação constante, em agitador magnético, por 10h, usando 0,6 % de BPO como iniciador, na presença da carga inorgânica nas concentrações de 0,5:100, 1,0:100, 3,0:100 e 5,0:100 (m:m) carga:óleo. Esses compósitos foram preparados utilizando sílica-gel, sílica-M e MCM-41 como carga de reforço. Após esse tempo de reação, as misturas foram colocadas em estufa a 80°C por 30 dias, para finalizar a polimerização pela cura oxidativa. A seqüência de preparação dos compósitos está mostrada no Esquema 3.



Esquema 3. Representação esquemática da seqüência de preparação dos compósitos.

## 3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

### 3.3.1. Óleo de Linhaça

#### 3.3.1.1. Caracterização Físico-Química

A caracterização físico-química do óleo de linhaça foi realizada de acordo com as normas internacionalmente reconhecidas da American Oil Chemyst's Society (AOCS).

##### 3.3.1.1.1. Preparação dos ésteres metílicos para a análise cromatográfica

Os ésteres metílicos presentes na composição do óleo de linhaça foram obtidos no Laboratório de Pesquisas e Análises de Combustíveis (LAPAC) da Universidade Federal do Pará (UFPA) e preparados de acordo com a norma AOCS Ce 2-66,<sup>82</sup> para a análise cromatográfica.

#### 3.3.1.1.2. Composição em ácidos graxos por cromatografia gasosa

A análise dos ésteres metílicos por cromatografia gasosa foi realizada no LAPAC da UFPA, segundo a norma AOCS Ce 1-62,<sup>82</sup> em cromatógrafo Varian Modelo CP 3800, com detector de ionização de chama, usando uma coluna CP-wax 52 CB de 30 metros, diâmetro interno de 0,32 mm e granulometria de 0,25  $\mu\text{m}$ . O gás de arraste utilizado foi o He a uma vazão de 2 mL/min.

O experimento iniciou em 80°C, temperatura na qual permaneceu por 1 min. Seguiu-se então, uma rampa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> até 250°C, permanecendo nessa temperatura por mais 7 min. O tempo total de análise foi 25 min.

#### 3.3.1.1.3. Determinação do índice de iodo

O índice de iodo do óleo de linhaça foi determinado no LAPAC da UFPA, de acordo com a norma AOCS Cd 1c-85.<sup>82</sup>

#### 3.3.1.1.4. Determinação do índice de acidez

A determinação do índice de acidez do óleo de linhaça foi realizada no LAPAC da UFPA, de acordo com a norma AOCS Cd 3d-63.<sup>82</sup>

#### 3.3.1.1.5. Determinação do índice de peróxido

O índice de peróxido do óleo de linhaça foi medido no LAPAC da UFPA, de acordo com a norma AOCS Cd 8-53.<sup>82</sup>

#### 3.3.1.1.6. Determinação do índice de saponificação

A determinação do índice de saponificação do óleo de linhaça foi feita no LAPAC da UFPA, de acordo com a norma AOCS Cd 3-25.<sup>82</sup>

#### 3.3.1.1.7. Determinação da matéria insaponificável

O teor de matéria insaponificável do óleo de linhaça foi determinada no LAPAC da UFPA, segundo a norma AOCS Ca 6a-40.<sup>82</sup>

### 3.3.1.2. Caracterização Espectroscópica

A caracterização espectroscópica do óleo de linhaça foi realizada por espectrometria vibracional na região do infravermelho (FTIR) e espectrometria Raman.

#### 3.3.1.2.1. Espectroscopia vibracional FTIR

O espectro vibracional na região do infravermelho ( $400$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ ) do óleo de linhaça foi obtido na forma de filme em um espectrofotômetro FTIR Michelson Bomem Hartmann & Braun, Série MB, com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

#### 3.3.1.2.2. Espectroscopia Raman

O espectro Raman do óleo foi obtido em um módulo FRA 106/S acoplado a um espectrômetro Equinox 55, ambos da Bruker. O *laser* de excitação (Nd:YAG) e a potência do *laser* foram de  $1064\text{ nm}$  e  $250\text{ mW}$ , respectivamente. O sinal foi detectado por um detector de Ge resfriado por  $\text{N}_2$  líquido. Para a análise do óleo, utilizou-se uma cubeta de quartzo de  $1\text{ cm}$  com um espelho na direção do espalhamento. Foram feitas 128 varreduras para cada amostra com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

#### 3.3.1.3. Caracterização Térmica

A caracterização térmica do óleo de linhaça foi realizada por termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

#### 3.3.1.3.1. Termogravimetria (TG)

A curva TG do óleo de linhaça foi obtida em um analisador termogravimétrico TGA-50 da Shimadzu, utilizando cerca de 7,0 mg de amostra, em cadinho de platina. A varredura foi realizada da temperatura ambiente até 600 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de He com vazão constante de 50 mL/min. A curva termogravimétrica derivada (DTG), obtida da curva TG, evidencia o número de etapas da degradação térmica do material. Os valores das temperaturas, nos quais a velocidade de decomposição da amostra é máxima ( $T_d$ ) para cada etapa, foram obtidos dos mínimos locais das curvas DTG.

#### 3.3.1.3.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise calorimétrica do óleo de linhaça foi realizada em um calorímetro exploratório diferencial DSC-50 da Shimadzu, utilizando cerca de 7,0 mg de amostra em cadinho de alumínio aberto. As amostras foram resfriadas a -150 °C com o auxílio de N<sub>2</sub> líquido e, em seguida, aquecidas até 30 °C, a uma taxa de 10 °C/min, em atmosfera de hélio com vazão constante de 50 mL/min.

### 3.3.2. Cargas Inorgânicas

#### 3.3.2.1. Espectroscopia Vibracional FTIR

Os espectros vibracionais na região do infravermelho das cargas inorgânicas foram obtidos na forma de pastilhas com KBr, no mesmo equipamento utilizado para a caracterização do óleo de linhaça.

#### 3.3.2.2. Difractometria de Raios X (DRX)

As análises foram realizadas em um difratômetro de raios X modelo X`PERT PRO MPD (PW 3040/60), da PANalytical, com Goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta) e com tubo de raios X cerâmico de anodo de Cu ( $K_{\alpha 1}=1,540598 \text{ \AA}$ ), modelo PW3373/00, foco fino longo, 2200W, 60 kV. Foi utilizado filtro  $K_{\beta}$  de Ni. O detector utilizado é do tipo RTMS, X`Celerator.

A aquisição de dados foi feita com o *software* X`Pert Data Collector, versão 2.1a, e o tratamento dos dados com o *software* X`Pert HighScore versão 2.1b, também da PANalytical. Todos os equipamentos e *software* pertencem ao Laboratório de Raios X do Instituto de Geociências da UFPA.

Para a preparação das amostras em pó foi utilizado o procedimento padrão, que consiste no preenchimento “por trás” (*back-loading*) do porta-amostra vazado, redondo, padrão da PANalytical.

Para as análises das cargas inorgânicas foi utilizada a voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA e faixa de varredura ( $2\theta$ ) variando de 0,5 a 8° com *step size* de 0,02° e tempo de contagem de 30 s.

### 3.3.2.3. Determinação da Área Superficial

As áreas superficiais da sílica-gel, sílica-M e MCM-41 foram determinadas em um equipamento da Quantachrome, modelo 2200, utilizando o método Brunauer, Emmet e Teller (BET) com  $N_2$  como gás de análise (adsorbato). Para a análise da sílica-gel foram utilizados, aproximadamente, 0,06 g de amostra, que foi seca a 100 °C por 7,5 h com tempo total de análise de 630 min. Para a sílica-M, foram utilizados também 0,06 g de amostra, que foi seca a 100 °C por 3,5 h, com tempo total de análise de 973 min. Já, para a análise da MCM-41 foram utilizados, aproximadamente, 0,017 g de amostra, que foi seca a 100 °C por 7,5 h, com tempo total de análise de 626 min.

### 3.3.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise morfológica da superfície das cargas inorgânicas foi feita utilizando um microscópio eletrônico de varredura Zeiss, modelo DSM 962, pertencente ao Laboratório de Microscopia Eletrônica da Embrapa – Recursos

Genéticos e Biotecnologia. As amostras das cargas foram fixadas nos *stubbs* por uma fita de carbono. As amostras foram recobertas com ouro em um metalizador da Emitech, modelo K550. As micrografias foram obtidas utilizando-se voltagem de 10 kV e corrente entre 60 e 80  $\mu$ A.

### **3.3.3. Materiais Poliméricos (POL e Compósitos)**

#### **3.3.3.1. Espectroscopia de Absorção e Emissão na Região do Ultravioleta-Visível (UV-vis)**

Os espectros de absorção e emissão da região do UV-vis foram obtidos em um equipamento construído para essa análise, no Departamento de Física da Universidade Federal do Pará (UFPA). O equipamento consiste de um fotodetector de silicone, um monocromador Aton 308i com uma câmara para a amostra, uma lâmpada de Xenônio (75 W), um filtro (350 nm) e um computador para controlar os experimentos e a aquisição dos dados.

#### **3.3.3.2. Espectroscopia Raman**

Os espectros Raman foram adquiridos no mesmo equipamento e utilizando a mesma metodologia descrita para a análise do óleo de linhaça, no entanto, os polímeros foram analisados na forma de filmes.

#### **3.3.3.3. Difratomia de Raios X (DRX)**

As análises foram realizadas no mesmo equipamento utilizado para a caracterização das cargas inorgânicas, na UFPA.

Porém, para a análise dos materiais poliméricos, as amostras foram colocadas diretamente sobre uma lâmina de vidro, nivelada com o suporte do porta-amostra, de modo a não elevar a superfície do mesmo e assim evitar possíveis deslocamentos dos picos.

Para as análises dos materiais poliméricos foi utilizada a voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA e faixa de varredura ( $2\theta$ ) variando de 4 a  $75^\circ$  com *step size* de  $0,02^\circ$  e tempo de contagem de 30s.

#### 3.3.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise morfológica da superfície dos materiais poliméricos foi feita utilizando o mesmo equipamento utilizado para a caracterização das cargas inorgânicas e as mesmas condições. A preparação das amostras consistiu na fratura criogênica dos materiais poliméricos resfriados com  $N_2$  líquido e posterior fixação das amostras nos suportes (*stubs*), utilizando cola de prata. As amostras foram recobertas com ouro em um metalizador da Emitech, modelo K550.

#### 3.3.3.5. Termogravimetria (TG)

As curvas termogravimétricas (TG) referentes às decomposições térmicas dos compósitos e do polímero puro (POL), bem como a obtenção dos valores das  $T_d$  foram realizadas no mesmo equipamento e seguindo a mesma metodologia adotada para a análise do óleo de linhaça.

#### 3.3.3.6. Estudo da Cinética de Degradação Térmica

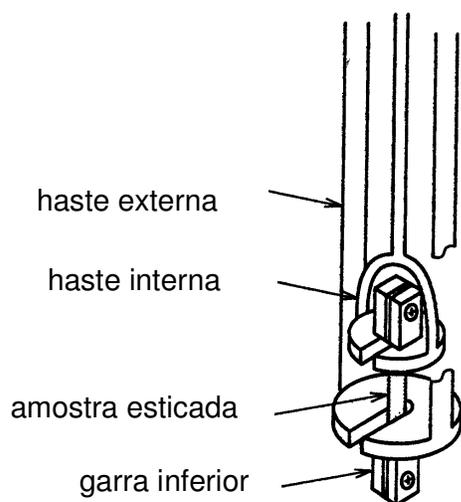
Para o estudo da cinética de degradação térmica dos materiais, foram obtidas curvas termogravimétricas (TG) com taxas de aquecimento ( $\beta$ ) de 5, 10, 20 e  $30\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . As curvas foram realizadas da temperatura ambiente até  $600^\circ\text{C}$ . A caracterização cinética foi feita utilizando dados obtidos pelo método não isotérmico de Ozawa. Os parâmetros cinéticos obtidos foram: energia de ativação ( $E_a$ ), ordem de reação ( $n$ ) e fator de frequência ( $A$ ).

#### 3.3.3.7. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises calorimétricas dos materiais poliméricos foram realizadas no mesmo equipamento e seguindo a mesma metodologia utilizada para a análise do óleo de linhaça, usando de 5,0 a 10,0 mg de amostra, em cadinho de alumínio selado. No entanto, para os materiais poliméricos é necessária a realização de duas varreduras para cada amostra, com o objetivo de eliminar a história térmica do material, sendo que somente a segunda varredura foi considerada, para a obtenção das transições termodinâmicas.

### 3.3.3.8. Análise Termomecânica (TMA) – *Stress-Strain*

O comportamento termomecânico dos materiais obtidos foi avaliado através de um analisador termomecânico TMA-50 da Shimadzu, utilizando o modo tensão, no qual a amostra é presa a duas garras e esticada, através da aplicação de uma carga, conforme apresentado na Figura 11.<sup>83</sup>



**Figura 11.** Representação da amostra presa nas duas garras do TMA.

Para a obtenção das curvas de tensão *versus* deformação dos materiais poliméricos, com espessura média de aproximadamente 1 mm, o equipamento foi programado em três etapas:

Etapa 1: aquecimento das amostras da temperatura ambiente até 30 °C com razão de aquecimento de 0,5 °C/min e com a aplicação de uma carga inicial de 17 g (necessária para que a amostra se encontre esticada). Essa

etapa foi programada para durar 15 minutos, para que a temperatura fosse estabilizada;

Etapa 2: a carga foi aumentada a uma taxa de 2 g/min até 40 g, mantendo a temperatura a 30 °C.

Etapa 3: a carga foi diminuída a uma taxa de -2 g/min até 17 g, mantendo a temperatura estável a 30 °C.

Essa programação foi feita para verificar, além da resistência mecânica, a elasticidade do material. Foram feitas três repetições para cada amostra. O módulo de Young foi obtido através da tangente do início da curva tensão *versus* deformação.

### **3.4. OUTROS COMPÓSITOS**

Foram ainda preparados alguns compósitos com o objetivo de verificar o efeito na resistência destes materiais e que serão deixados como sugestões para trabalhos futuros.

Foram preparados compósitos com uma alta concentração de carga, para verificar o efeito da saturação da carga no compósito. Foi utilizada a proporção de 20:100 (m:m) sílica-gel:óleo. Devido à baixa densidade da MCM-41, não foi possível a preparação do compósito 20:100 (m:m) MCM-41:óleo. Então foi preparado o compósito MCM-41:POL 10:100 (m:m). Os compósitos foram preparados seguindo a mesma metodologia utilizada para os demais compósitos, variando apenas a concentração da carga inorgânica.

Sabendo que a interação entre os componentes do nanocompósito é o fator determinante para as suas características finais e, conseqüentemente, para sua resistência mecânica, foi preparado um compósito com a MCM-41 antes da calcinação. Nesse caso, o objetivo foi aumentar a interação entre a carga inorgânica e o polímero orgânico, pois, como visto, o agente direcionador utilizado na síntese da MCM-41 funciona como um surfactante (CTAC). Este compósito também foi preparado seguindo a mesma metodologia utilizada para os demais compósitos.

*Capítulo*  
*4*  
*Resultados e Discussões*

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. ÓLEO DE LINHAÇA

#### 4.1.1. Caracterização Físico-Química

A caracterização físico-química do óleo de linhaça, utilizado como matéria-prima na preparação dos compósitos, foi realizada de acordo com as normas internacionalmente reconhecidas da *American Oil Chemists Society (AOCS)*.<sup>82</sup>

A composição percentual em ácidos graxos do óleo de linhaça foi determinada por CG dos metilésteres do óleo e está apresentada na Tabela 6, comparando com dados da literatura.

**Tabela 6.** Composição (%) em ácidos graxos do óleo de linhaça comparada a valores da literatura.

Ácidos graxos	Valores obtidos	Meier <i>et al.</i> <sup>1</sup>	Guner <i>et al.</i> <sup>11</sup>	Sharma <i>et al.</i> <sup>12</sup>	Lligadas <i>et al.</i> <sup>13</sup>	Mállegol <i>Et al.</i> <sup>28</sup>
C <sub>16:0</sub> (palmítico)	6,7	5,0	5,0	5,5	5,0	11 <sup>a</sup>
C <sub>18:0</sub> (esteárico)	4,7	4,0	4,0	3,5	4,0	
C <sub>16:1</sub> (palmitoleico)	0,1	-	-	-	-	-
C <sub>18:1</sub> (oléico)	25,1	22,0	22,0	19,1	19,0	22,0
C <sub>18:2</sub> (linoléico)	4,7	17,0	15,0	15,3	15,0	13,0
C <sub>18:3</sub> (linolênico)	57,6	52,0	52,0	56,6	57,0	54,0
Outros	1,1	-	2,0	-	-	-

<sup>a</sup> Total de ácidos graxos saturados

Pode-se observar que o óleo de linhaça possui um alto teor de ácidos graxos insaturados, sendo o ácido linolênico seu principal constituinte (57,6 %), o que torna o óleo mais reativo e mais suscetível a termo-oxidação.

Comparando os valores obtidos nesse trabalho com os valores obtidos por outros autores, nota-se que as composições são semelhantes. A principal diferença observada está no percentual de ácido linoléico, que se encontra bem abaixo dos valores encontrados nos óleos dos outros trabalhos.

Os resultados obtidos para as características físico-químicas do óleo de linhaça estão apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7.** Características físico-químicas do óleo de linhaça.

<b>Características físico-químicas</b>	<b>Resultados</b>
Índice de iodo (cg I <sub>2</sub> /100g)	180,5
Índice de acidez (mg KOH/g)	2,1
Índice de peróxido (mEq/kg)	93,0
Índice de saponificação (mg KOH/g)	175,0
Matéria insaponificável (%)	1,14

Conforme discutido na revisão bibliográfica, o índice de iodo proporciona uma medida do grau de insaturação dos óleos. Quanto maior o teor de insaturação de um ácido graxo, maior será a sua capacidade de absorção de iodo e, conseqüentemente, maior será o índice.

Para cada óleo existe um intervalo característico do valor do índice de iodo.<sup>84</sup> De acordo com Dersken *et al.*,<sup>85</sup> o valor do índice de iodo, para o óleo de linhaça, varia entre 175 e 204 cg I<sub>2</sub>/100g.

O valor do índice de iodo encontrado para o óleo de linhaça (180,5 cg I<sub>2</sub>/100g) foi semelhante aos valores obtidos por Ahmad *et al.*<sup>86</sup> (180,0 cg I<sub>2</sub>/100g) e por Méier *et al.*<sup>1</sup> (182,0 cg I<sub>2</sub>/100g). Observando a Tabela 6 e comparando os valores obtidos neste trabalho com os valores obtidos Méier *et al.*,<sup>1</sup> pode-se observar que apesar do teor inferior de ácido linoléico no óleo utilizado neste trabalho, os valores para índice de iodo nos dois trabalhos são muito semelhantes. Isso pode ser explicado em função dos teores dos ácidos oléico e linolênico serem levemente superiores no óleo de linhaça utilizado neste trabalho. Esse elevado valor do índice de iodo encontrado para o óleo de linhaça confirma a sua classificação como um óleo secante (índice de iodo acima de 170 cg I<sub>2</sub>/100g).<sup>1</sup>

A acidez de um óleo é uma das principais características e tem importante impacto sobre seu preço e aproveitamento na indústria química.<sup>87</sup>

O índice de acidez é definido como a massa (em mg) de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos livres presentes em um grama de óleo ou gordura. O índice de acidez não é uma constante característica do óleo, mas sim uma variável relacionada com a qualidade e o grau de pureza do

óleo, com o processamento e, principalmente, com as condições de armazenamento, pois a decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz.<sup>84</sup>

Apesar do óleo de linhaça ter sido conservado em baixas temperaturas e em ausência de luz (em geladeira), o seu índice de acidez (2,1 mg KOH/g) foi relativamente alto, comparado a valores de óleos vegetais destinados à alimentação. De acordo com o Regulamento Técnico para Óleos Vegetais, Gorduras Vegetais e Cremes Vegetais emitido pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA),<sup>88</sup> o valor máximo de acidez permitido para os óleos refinados é 0,6 mg KOH/g.

No entanto, neste caso, o óleo vegetal será usado como monômero para a produção de materiais poliméricos. Portanto, este fato não prejudica a qualidade do produto final, pois esses ácidos graxos livres também podem participar da reação de polimerização.<sup>30</sup> Além disso, existem relatos de trabalhos que adicionam ácidos graxos a polímeros para melhorar algumas propriedades no polímero final, como por exemplo: flexibilidade, diminuição no ponto de fusão e hidrofobicidade.<sup>89</sup>

Para ser classificado como óleo industrial nº1 (a qualidade mais alta do produto comercializado no mercado internacional), o índice de acidez precisa ser de no máximo 3. Acidez superior a este limite implica em produto de menor qualidade e, conseqüentemente, menor preço.<sup>87</sup> Portanto, apesar do índice de acidez estar acima dos valores permitidos para óleos destinados a alimentação, para finalidades industriais, o óleo de linhaça utilizado neste trabalho é um óleo industrial nº1.

O índice de peróxidos determina, em mols por kg de amostra, todas as substâncias que oxidam o iodeto de potássio. Devido à sua ação fortemente oxidante, os peróxidos orgânicos formados no início da rancificação, reagem com o iodeto de potássio, liberando o iodo que será quantificado por titulação com tiosulfato de sódio. Este é um dos métodos mais utilizados para medir o estado de oxidação de óleos e gorduras.<sup>84</sup>

Segundo a ANVISA,<sup>88</sup> esse valor não deve ultrapassar 15 mEq/kg, indicando uma baixa possibilidade de deterioração oxidativa. Dessa forma, o

índice de peróxido obtido para o óleo de linhaça (93,0 meq/Kg) indica que este óleo já se encontrava em estado de deterioração oxidativa bastante avançado.

No entanto, neste caso, onde o óleo é utilizado como monômero, de acordo com Mállegol,<sup>33</sup> a determinação do índice de peróxidos parece ser a melhor maneira de estimar o grau de cura de polímeros obtidos a partir de óleos vegetais. Dessa forma, o elevado valor encontrado para este índice indica que o polímero a ser obtido deverá apresentar um elevado grau de reticulação.

O índice de saponificação é definido como a massa (em mg) de hidróxido de potássio (KOH), necessária para saponificar os ácidos graxos resultantes da hidrólise de um grama da amostra. O valor deste índice é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos triglicerídeos.<sup>84</sup> Portanto, ele serve para dar uma idéia do tamanho das cadeias de ácidos graxos que compõem o óleo. O valor do índice de saponificação é inversamente proporcional ao tamanho da cadeia do ácido graxo.

O índice de saponificação, determinado para o óleo de linhaça (175 mg KOH/g), está entre os valores encontrados na literatura por Hosseinian *et al.*<sup>90</sup> – 190 mg KOH/g – e por Ahmad *et al.*<sup>86</sup> – 160 mg KOH/g. Estes valores para o índice de saponificação indicam que o óleo é composto, principalmente, de ácidos graxos de cadeias longas, que pode ser comprovado através da composição em ácidos graxos obtida para este óleo, com ácidos graxos contendo no mínimo 16 carbonos em suas cadeias.

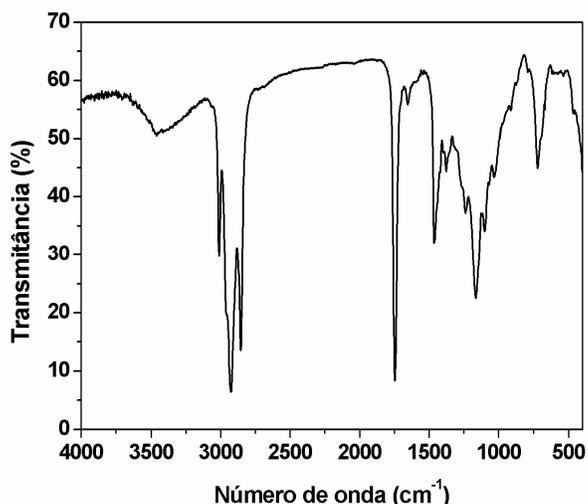
A matéria insaponificável é o conjunto de substâncias presentes nos óleos vegetais que não podem ser saponificadas por tratamento com KOH, mas que se solubilizam e são extraídos por solventes orgânicos. Eles compreendem os álcoois alifáticos, os hidrocarbonetos, os pigmentos, etc. No entanto, os esteróis, álcoois cristalinos de estrutura bastante complexa, são a maior fração da matéria insaponificável dos óleos vegetais e têm pouco ou nenhum efeito sobre a qualidade destes, podendo ser considerados praticamente inertes.<sup>32,91</sup>

O valor obtido para o óleo de linhaça (1,14 %) está um pouco acima dos valores obtidos por Choo *et al.*,<sup>92</sup> para sete óleos de linhaça comercializados na Nova Zelândia. Os valores encontrados por estes autores variaram de 0,39 a

0,71%. Entretanto, como para óleos vegetais o valor de matéria insaponificável está intimamente relacionada com a quantidade de esteróis presentes nos óleos, a qualidade do óleo não é prejudicada e, além disso, o valor encontrado está abaixo do máximo recomendado de 1,5% pela ANVISA.<sup>88</sup>

#### 4.1.2. Caracterização Espectroscópica

A caracterização espectroscópica do óleo de linhaça foi realizada por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) e espectroscopia Raman. O espectro vibracional no FTIR do óleo de linhaça está apresentado na Figura 12.



**Figura 12.** Espectro vibracional da região do infravermelho do óleo de linhaça.

O espectro apresentou bandas de absorção características de óleos vegetais<sup>11</sup> e mostrou-se muito semelhante ao espectro obtido para o óleo de linhaça em trabalho realizado por Blayo *et. al.*<sup>93</sup>

Guillén *et. al.*<sup>94</sup> realizaram um estudo comparativo entre os espectros de FTIR do óleo de linhaça e da *sacha inchi*. Através da alta similaridade entre os espectros obtidos, constataram a semelhança na composição química destes dois óleos.

Na Tabela 8, estão descritas as bandas de absorção no FTIR e suas correspondentes atribuições, observadas para o óleo de linhaça.<sup>11,93-96</sup>

**Tabela 8.** Atribuições das bandas de absorção no FTIR para o óleo de linhaça.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições
3400	Overtone de C=O de éster e/ou O-H de glicerol livre e/ou umidade residual
3009	Deformação axial =C-H ( <i>cis</i> )
2955	Deformação axial assimétrica CH <sub>3</sub>
2924	Deformação axial assimétrica CH <sub>2</sub>
2854	Deformação axial simétrica CH <sub>2</sub>
1746	Deformação axial C=O de éster
1651	Deformação axial C=C ( <i>cis</i> )
1463	Deformação angular de CH <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub> alifáticos
1377	Deformação angular simétrica de CH <sub>3</sub>
1230	Deformação angular de CH <sub>2</sub>
1163	Deformação axial assimétrica C-O Deformação angular assimétrica de =CH <sub>2</sub> e/ou
721	Deformação de CH <sub>2</sub> da seqüência da cadeia alifática dos Ácidos graxos ( <i>long chain band</i> )

Sabe-se que quanto maior o valor da freqüência da banda relacionada ao estiramento dos grupos =C-H, mais rico em ácidos graxos insaturados será o óleo. Para o azeite de oliva, por exemplo, o valor desta freqüência é de aproximadamente 3005 cm<sup>-1</sup> e para o óleo de canola, aproximadamente 3007 cm<sup>-1</sup>.<sup>94</sup> O alto valor encontrado para o óleo de linhaça (3009 cm<sup>-1</sup>) confirma o alto teor de ácidos graxos insaturados encontrado por cromatografia gasosa.

Além disso, Guillén *et. al.*<sup>94</sup> discutem que a razão entre as absorbâncias das bandas em 3009 e 2854 cm<sup>-1</sup>, pode ser usada para medir o grau de insaturação de óleos. Para o óleo de linhaça, utilizado neste trabalho, o valor dessa razão foi, aproximadamente, 0,44. Este dado também confirma o alto grau de insaturação deste óleo, comparado aos óleos de oliva, canola e milho, que têm para essa razão valores próximos a 0,17, 0,23 e 0,27, respectivamente.

De acordo com esses autores, as bandas em, aproximadamente, 1230 e 1160 cm<sup>-1</sup> são associadas a estiramentos do grupo C-O de éster e deformações angulares do grupo CH<sub>2</sub>, e não apresentam variações entre diferentes óleos vegetais. Eles discutem ainda que a maioria dos óleos vegetais apresenta uma banda próxima a 1120 cm<sup>-1</sup>, cuja freqüência aumenta

e a intensidade diminui com o aumento do teor de insaturações no óleo, de tal forma que esta banda não aparece em espectros de óleos altamente insaturados, como o óleo de linhaça.

De acordo com Silverstein *et. al.*,<sup>95</sup> existem duas bandas características de duplas ligações *cis* substituídas, uma entre 1662 e 1626  $\text{cm}^{-1}$  e a outra entre 730 e 665  $\text{cm}^{-1}$ , sendo esta última, a banda mais intensa em espectro de alquenos. De acordo com Oyman *et. al.*,<sup>96</sup> este pico também está relacionado às vibrações de  $\text{CH}_2$  da seqüência da cadeia alifática dos ácidos graxos, atribuição também confirmada por Guner *et. al.*<sup>11</sup> e Blayo *et. al.*<sup>93</sup>

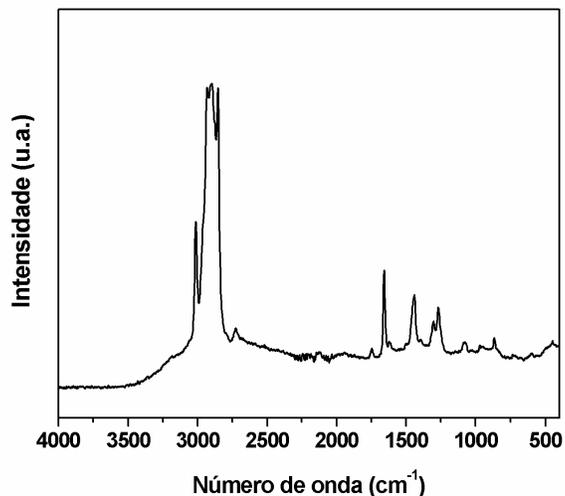
Blayo *et. al.*<sup>93</sup> discutem que as bandas em 1650 e em 3010  $\text{cm}^{-1}$  são características de duplas ligações não conjugadas em óleos vegetais. Essas bandas aparecem bem definidas no espectro do óleo de linhaça devido à presença do ácido linolênico, principal constituinte do óleo de linhaça, de acordo com a Tabela 6.

Trabalhos interessantes foram realizados utilizando tanto a espectroscopia na região do infravermelho como a espectroscopia Raman para estudar o mecanismo da termooxidação de óleos vegetais, bem como a identificação dos intermediários e produtos formados durante a reação. Mallégoil *et al.*<sup>33</sup> e Yildiz *et. al.*<sup>97</sup> utilizaram a espectroscopia na região do IV, enquanto que Muik *et. al.*<sup>98</sup> utilizaram a espectroscopia Raman e em trabalho posterior<sup>99</sup> usaram as informações complementares no IV e Raman para discutir a termooxidação de óleos vegetais. Oyman *et. al.*,<sup>96</sup> estudaram as modificações químicas que ocorrem durante a termooxidação do óleo de linhaça, também utilizando as duas técnicas complementares.

Apesar das duas técnicas espectroscópicas estudarem vibrações moleculares, os princípios do seu mecanismo de medição são distintos e existem diferenças significativas entre os espectros obtidos. Modos vibracionais inativos na espectroscopia Raman podem ser ativos no IV e vice-versa. Além disso, modos vibracionais assimétricos e vibrações de grupos polares são mais prováveis de exibir absorções fortes no IV, pois a intensidade da absorção depende de mudanças no momento dipolo, enquanto que modos vibracionais simétricos, geralmente, originam espalhamentos fortes no Raman, uma vez

que a intensidade da absorção depende da polarizabilidade das ligações.<sup>95</sup> Dessa forma, essas técnicas são consideradas complementares.<sup>95, 98-99</sup>

A banda relacionada à ligação C=O, por exemplo, por ser altamente polar, possui uma forte absorção no IV, enquanto que no Raman, essa banda é praticamente imperceptível, como pode ser observado comparando o espectro da Figura 12 com o da Figura 13, que apresenta o espectro Raman obtido para o óleo de linhaça.



**Figura 13.** Espectro Raman para o óleo de linhaça.

As principais bandas observadas nesse espectro e suas respectivas atribuições estão descritas na Tabela 9.<sup>96, 98-100</sup>

**Tabela 9.** Absorções por espectroscopia Raman e suas respectivas atribuições para o óleo de linhaça.

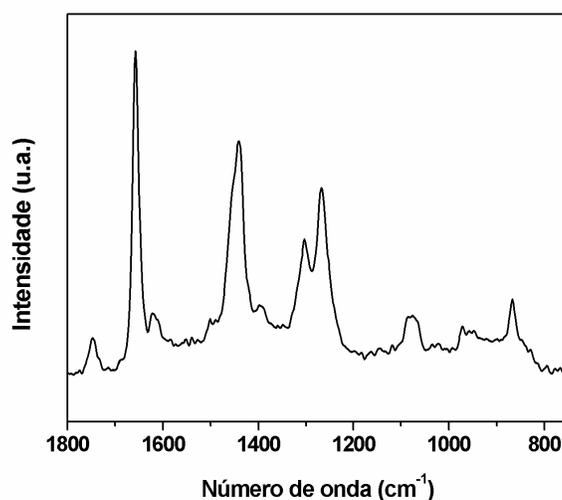
Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições
3009	Estiramento =C-H
2900	Estiramento assimétrico de C-H alifático
2850	Estiramento simétrico de C-H alifático
1748	Estiramento C=O de éster
1655	Estiramento C=C ( <i>cis</i> )
1439	Deformação angular simétrica no plano de CH <sub>2</sub>
1270	Deformação planar =C <sup>-</sup> H ( <i>cis</i> )

Do mesmo modo, os espectros Raman dão mais informações sobre certos tipos de compostos orgânicos que os correspondentes no

infravermelho. Por exemplo, a vibração de estiramento da ligação dupla de olefinas dá origem a absorções fracas e, às vezes não detectáveis no infravermelho, como pode ser observado na Figura 12, enquanto que, no espectro Raman, essa banda é intensa ( $1655\text{ cm}^{-1}$ ). Assim, estudos Raman dão informações úteis sobre o grupo funcional olefínico, que podem não ser reveladas nos espectros no infravermelho.<sup>101</sup>

Dessa forma, as fortes intensidades das bandas relacionadas às duplas ligações tornam a espectroscopia Raman mais útil para investigar as mudanças químicas que ocorrem durante a oxidação lipídica, pois a diminuição das bandas relacionadas às duplas ligações é mais perceptível do que nos espectros no IV.

Além disso, essa técnica tem sido muito utilizada para a determinação do grau de insaturação dos óleos. Barthus e Poppi<sup>100</sup> utilizaram a espectroscopia Raman para determinar a insaturação total de diversos óleos vegetais. Esses autores discutem a presença de bandas características de óleos, conforme Tabela 9, e atribuem a banda em  $1439\text{ cm}^{-1}$  à deformação tesoura do grupo  $\text{CH}_2$ , a banda em  $1304\text{ cm}^{-1}$  ao movimento rotacional do metileno e a banda em  $1270\text{ cm}^{-1}$  à deformação planar  $=\text{C}-\text{H}$  de ligações duplas *cis* não conjugadas. Para uma melhor visualização destas bandas, o espectro Raman do óleo de linhaça foi ampliado na região de  $1800$  a  $750\text{ cm}^{-1}$  (Figura 14).



**Figura 14.** Espectro Raman do óleo de linhaça ampliado na região de  $1800$  a  $750\text{ cm}^{-1}$ .

Conforme discutido, pode-se observar, através da Figura 14, a forte absorção da banda relacionada ao estiramento das ligações C=C *cis* não conjugadas e a fraca intensidade da banda em  $1747\text{ cm}^{-1}$ , referente à ligação C=O do grupo éster. Observa-se ainda que as bandas de vibrações da ligação C-O, que no espectro IV aparecem entre  $1160$  e  $1230\text{ cm}^{-1}$ , com uma banda forte em  $1163\text{ cm}^{-1}$ , no espectro Raman não aparecem, ou não foram detectadas.

De acordo com Muik *et al.*,<sup>99</sup> existe ainda uma banda fraca em aproximadamente  $1080\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída ao estiramento das ligações C-C da cadeia carbônica dos ácidos graxos. Essa banda pode ser observada no espectro da Figura 14.

Muik *et al.*<sup>98-99</sup> destacam ainda a presença da banda em  $3007\text{ cm}^{-1}$ , relacionada ao estiramento =C-H. De acordo com esses autores, as maiores diferenças entre espectros de óleos vegetais estão localizadas nas bandas em, aproximadamente,  $1267$ ,  $1655$  e  $3007\text{ cm}^{-1}$ , que correspondem às vibrações das insaturações *cis*. A intensidade dessas bandas reflete a insaturação total dos óleos vegetais.

### 4.1.3. Caracterização Térmica

As técnicas de análise térmica têm sido bastante utilizadas para caracterização de óleos e gorduras, dando informações de diversas propriedades, tais como estabilidade termo-oxidativa, calor específico, decomposição térmica, entre outras.<sup>102</sup>

Os métodos de análise térmica medem variações de um determinado parâmetro como uma função da temperatura.<sup>103</sup>

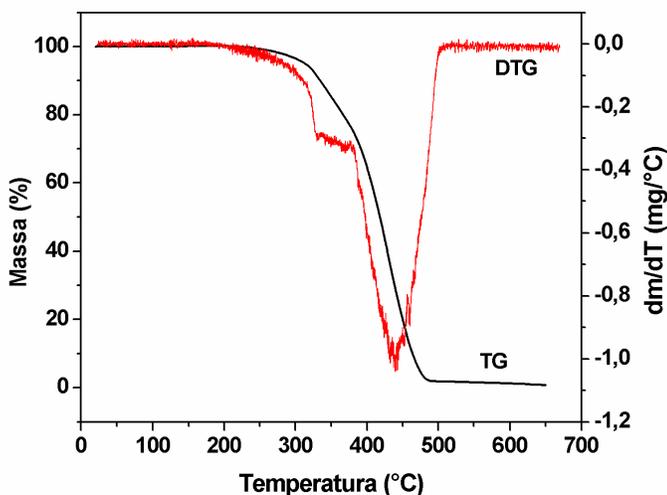
Na termogravimetria (TG), o parâmetro medido é a massa, isto é, detecta-se o ganho ou perda de massa em função de uma variação de temperatura e/ou tempo. As curvas DTG são registradas a partir das curvas TG e correspondem à derivada primeira da variação de massa em relação ao tempo ou temperatura ( $dm/dt$  ou  $dm/dT$ , respectivamente).<sup>103</sup>

A estabilidade térmica de óleos vegetais é um fator determinante na sua qualidade e depende de sua estrutura química, sendo que os óleos com ácidos

graxos saturados são mais estáveis do que os insaturados.<sup>104-105</sup> Dessa forma, pelo alto teor de ácido linolênico presente no óleo de linhaça, este apresenta uma baixa estabilidade, quando comparado a outros óleos vegetais.

De acordo com Eychenne *et. al.*,<sup>106</sup> a degradação térmica é um processo que ocorre na ausência de oxigênio. Os ésteres são degradados a produtos de baixo peso molecular. Já a decomposição oxidativa (na presença de oxigênio), geralmente, ocorre em dois estágios e está intimamente relacionada ao grau de insaturação dos óleos.

As curvas TG/DTG adquiridas para o óleo de linhaça em atmosfera ambiente estão mostradas na Figura 15.



**Figura 15.** Curvas TG/DTG para o óleo de linhaça, em atmosfera ambiente. Razão de aquecimento: 10 °C/min.

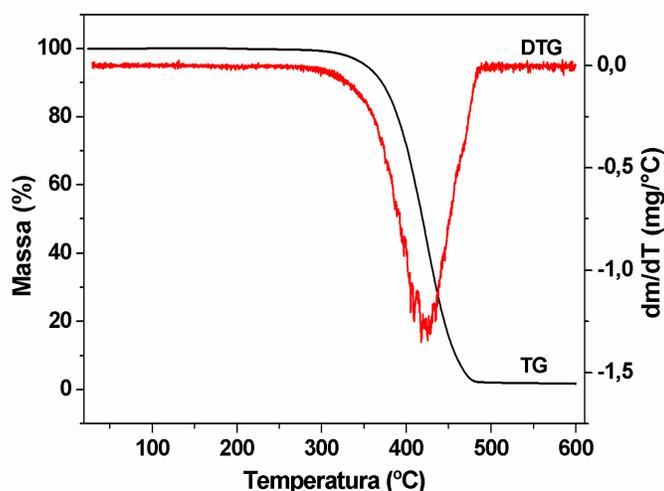
As curvas adquiridas em atmosfera ambiente evidenciam que a degradação térmica do óleo de linhaça ocorre em duas etapas: a primeira, mais sutil, ocorre entre 308 e 376 °C com, aproximadamente, 21,0% de perda de massa. Eychenne *et. al.*<sup>106</sup> discutem que o primeiro estágio produz radicais alquil, que reagem com oxigênio para formar peróxidos e hidroperóxidos. A estabilidade à decomposição oxidativa está diretamente relacionada ao grau de insaturação dos óleos, pois as reações ocorrem nas duplas ligações.

A segunda etapa, entre 387 e 468 °C, com maior perda de massa em relação à primeira etapa, está associada, provavelmente, à decomposição das cadeias carbônicas. De acordo com Dweck e Sampaio<sup>102</sup> pode ainda ocorrer

uma terceira e muito discreta decomposição acima de 480 °C. De acordo com esses autores essa etapa pode estar relacionada aos resíduos carbonáceos do óleo.

Diversos estudos<sup>102,104-105,107</sup> sobre estabilidade térmica de óleos vegetais mostram que as condições de análise, como razão de aquecimento, atmosfera do forno, tipo de cadinho, massa da amostra, entre outros fatores, influenciam diretamente nos resultados experimentais.

A influência da atmosfera do forno na degradação térmica do óleo de linhaça foi avaliada pela realização das curvas TG/DTG em atmosfera inerte (hélio) (Figura 16).



**Figura 16.** Curvas TG/DTG para o óleo de linhaça, em atmosfera inerte. Razão de aquecimento: 10 °C/min.

Ao contrário da curva TG obtida em atmosfera ambiente, a curva TG do óleo em atmosfera inerte evidencia apenas um estágio de degradação térmica.

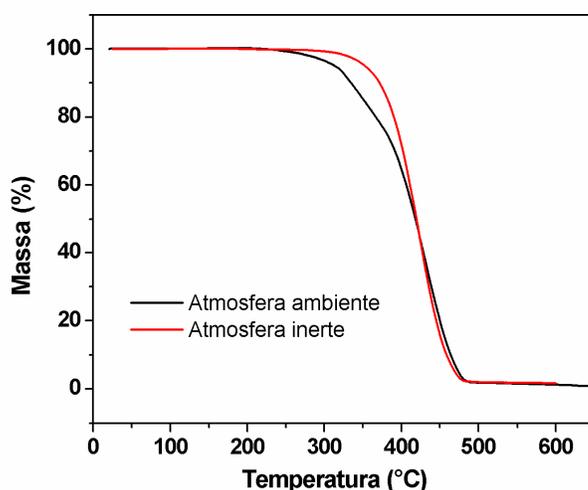
Os valores obtidos para a perda de massa e  $T_d$  do óleo de linhaça, por meio das curvas TG/DTG, nas diferentes atmosferas do forno, estão apresentados na Tabela 10.

**Tabela 10.** Valores de  $T_d$  e perda de massa para o óleo de linhaça.

Atmosfera do forno	$T_{d1}$ (°C)	Perda de massa 1 (%)	$T_{d2}$ (°C)	Perda de massa 2 (%)	Perda de massa total (%)
Ambiente	364	21,0	431	77,0	98,0
Inerte	-	-	420	98,2	98,2

Eychenne *et. al.*<sup>106</sup> discutem que na ausência de oxigênio, a presença de duplas ligações parecem não afetar a estabilidade térmica, que depende principalmente do comprimento das cadeias carbônicas.

De acordo com Lucas *et. al.*,<sup>103</sup> na presença de um gás inerte, a amostra é termicamente mais estável. Para perceber melhor a influência da atmosfera do forno, as duas curvas TG do óleo de linhaça feitas nas diferentes atmosferas são mostradas sobrepostas na Figura 17, confirmando uma maior estabilidade do óleo em atmosfera inerte.



**Figura 17.** Curvas TG para o óleo de linhaça, em atmosferas ambiente e inerte. Razão de aquecimento: 10 °C/min.

A diferença observada nos perfis das curvas TG apresentadas na Figura 17 pode ser explicada através dos mecanismos distintos de degradação que ocorrem nas diferentes atmosferas.

A análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC) também foi realizada para caracterização térmica do óleo de linhaça. Quando uma substância sofre uma mudança física ou química, observa-se uma variação correspondente na entalpia. A calorimetria exploratória diferencial mede, portanto, a variação da entalpia entre o material em estudo e uma amostra inerte como referência sob uma variação controlada de temperatura.<sup>103</sup> Essa técnica é muito utilizada na análise de óleos para estudar processos de oxidação, fusão e cristalização.<sup>104-105</sup>

Diversos pesquisadores afirmam que os perfis térmicos das curvas DSC de óleos vegetais são de difícil interpretação.<sup>108-116</sup> A complexidade do perfil térmico de óleos e gorduras se deve essencialmente à grande variedade de triglicerídeos.<sup>108</sup> Os óleos são compostos de uma mistura de três classes de triglicerídeos (saturados, monoinsaturados e poliinsaturados).<sup>109</sup> Por serem sistemas moleculares complexos, as transições de fase dos óleos vegetais não ocorrem em uma temperatura específica. Ao invés disso, essas transições possuem um perfil de fusão.<sup>108,110</sup>

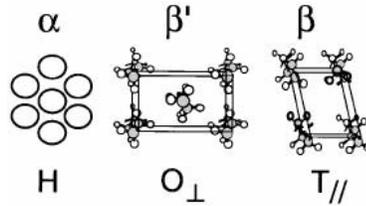
Isso ocorre, principalmente, devido à presença de diferentes misturas de ácidos graxos com variados comprimentos de cadeias carbônicas e diferentes conformações estruturais. Todos os fatores mencionados individualmente e coletivamente são capazes de influenciar as propriedades físicas dos óleos vegetais e os tornam muito diferentes das moléculas puras.<sup>110</sup>

Além da complexidade na composição química dos óleos, os triglicerídeos aparecem em várias estruturas cristalinas por causa das suas longas cadeias carbônicas, que podem estar empacotadas em vários retículos cristalinos, causando polimorfismo.<sup>111</sup> O polimorfismo resulta, portanto, das diferentes possibilidades de empacotamento lateral das cadeias de ácidos graxos e é fortemente dependente da história térmica da amostra.<sup>108</sup>

De acordo com Sato,<sup>112</sup> não existem compostos de cadeia longa que não apresentem polimorfismo, especialmente óleos e gorduras. Além disso, a complexidade dos fenômenos que ocorrem nas mudanças de fase aumenta com o tamanho das moléculas.

Os triglicerídeos possuem, geralmente, três formas polimórficas, que são baseadas nas estruturas das subcélulas: a forma  $\alpha$  é baseada na estrutura hexagonal e resulta de uma conformação desordenada das cadeias alifáticas, a forma  $\beta'$  é baseada na estrutura ortorrômbica e é resultado de um empacotamento intermediário e a forma  $\beta$  é baseada na estrutura triclinica e é resultado de um empacotamento mais denso.<sup>111,113</sup>

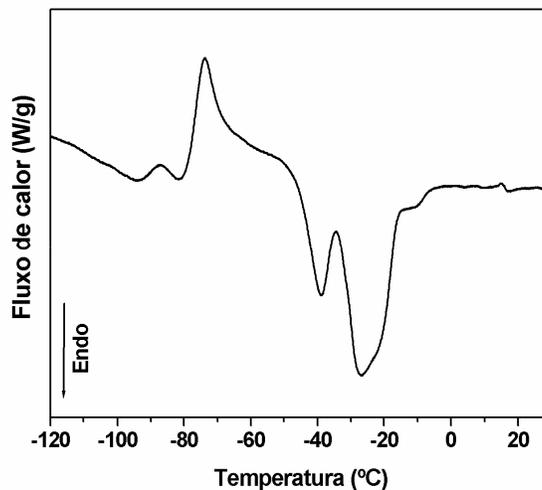
A Figura 18<sup>113</sup> mostra essas três formas polimórficas comuns nos triglicerídeos.



**Figura 18.** Polimorfismo e estrutura das subcélulas dos triglicerídeos.

De acordo com Jin *et. al.*,<sup>114</sup> a forma  $\alpha$  não é estável, a  $\beta'$  é metaestável e a  $\beta$  é a mais estável.

A Figura 19 mostra o termograma de fusão obtido por DSC para o óleo de linhaça.



**Figura 19.** Curva DSC para o óleo de linhaça. Razão de aquecimento: 10 °C/min.

A curva DSC obtida para o óleo de linhaça é resultado, portanto, da fusão de diferentes formas polimórficas dos diversos triglicerídeos presentes no óleo de linhaça. Dessa forma, apesar da análise por DSC ser vastamente utilizada para a investigação das transições de formas cristalinas durante o processo de fusão de óleos vegetais, as curvas de fusão DSC são muito complexas e não podem ser completamente interpretadas.<sup>111</sup> Além disso, as formas polimórficas não podem ser estabelecidas somente por DSC.<sup>115</sup>

Jin *et. al.*<sup>114</sup> discutem que a faixa de fusão e a forma dos picos resultam da superposição dos efeitos de todos os componentes do óleo.

Dessa forma, a curva obtida resulta da complexidade na composição química do óleo de linhaça e do polimorfismo da fase cristalina dos triglicerídeos.<sup>116</sup>

De acordo com Szydłowska-Czerniak *et. al.*,<sup>111</sup> quando os termogramas são realizados diretamente depois de um rápido resfriamento, como foi neste experimento, o aparecimento da forma  $\alpha$  é evidente. Além disso, nas curvas de aquecimento, tanto os picos exotérmicos quanto os endotérmicos são observados. Geralmente, podem ser observados três picos exotérmicos que, provavelmente, resultam dos processos de recristalização pré-fusão, devido ao rápido resfriamento das amostras, das formas  $\alpha$ ,  $\beta'$ ,  $\beta$ . Estes são seguidos por três picos endotérmicos originados da fusão destas três formas. De acordo com esses autores, diferentes formas polimórficas possuem diferentes temperaturas de fusão.

No entanto, a curva DSC obtida para o óleo de linhaça (Figura 19) apresenta somente dois picos exotérmicos, seguidos pelos três picos endotérmicos.

Szydłowska-Czerniak *et. al.*,<sup>111</sup> discutem que a forma  $\alpha$ , por ser a menos estável, se transforma facilmente nas formas  $\beta'$  e  $\beta$ , dependendo do tratamento térmico. Sendo assim, os dois picos exotérmicos observados na curva DSC do óleo de linhaça podem estar relacionados a essas transformações.

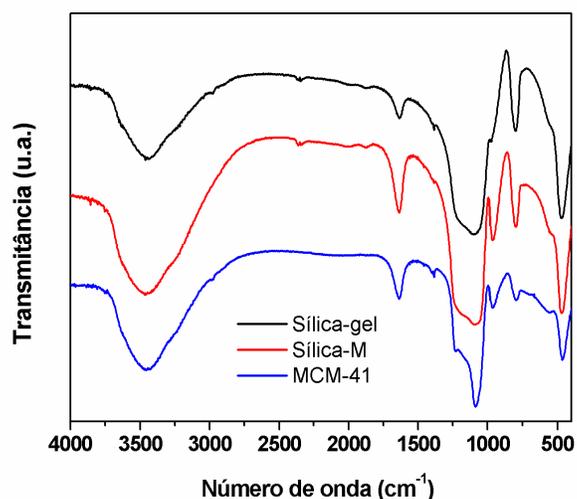
## **4.2. CARGAS INORGÂNICAS**

### **4.2.1. Caracterização Espectroscópica**

A faixa de frequência da radiação infravermelha engloba as frequências de vibrações das ligações químicas dos compostos orgânicos e minerais. A energia absorvida pelas moléculas é convertida em rotações ou vibrações moleculares. Cada ligação química pode ter diferentes tipos de vibrações, e para cada um destes, existe uma banda associada no espectro. Portanto, mesmo moléculas relativamente simples possuem espectros com uma alta complexidade. Em função disso, é muito difícil que duas substâncias possuam o mesmo espectro no IV.<sup>95</sup>

Dessa forma, a espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica muito utilizada para evidenciar a identidade de compostos e muito útil para verificar diferenças entre materiais similares, uma vez que se observam variações muito pequenas na composição química de substâncias, devido à complexidade dos espectros.

Portanto, para comparar os três tipos de cargas inorgânicas utilizados neste trabalho foram feitos espectros vibracionais na região do infravermelho que estão apresentados na Figura 20.



**Figura 20.** Espectros vibracionais na região do infravermelho da sílica-gel, sílica-M e MCM-41.

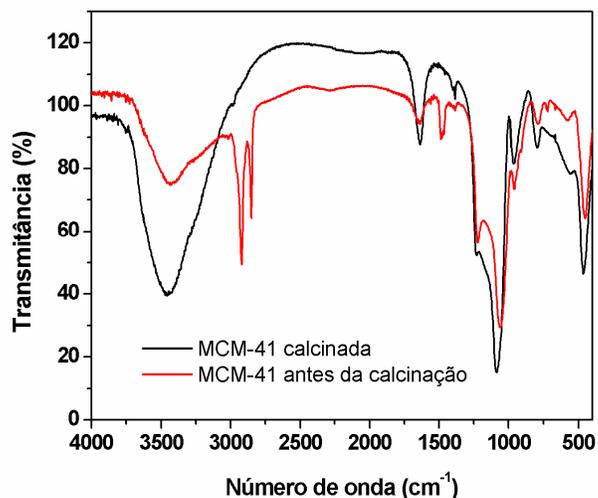
Nos espectros apresentados para as três cargas, pode-se perceber que não ocorrem diferenças significativas, tendo em vista a similaridade na composição química desses materiais. Foram observados, nos três espectros, bandas de absorção características de deformação, estiramento simétrico e assimétrico dos grupos siloxanos (Si-O-Si), em 465, 800 e 1100  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. As bandas em 1635 e 965  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas aos grupos Si-OH,<sup>117</sup> sabendo que a banda em 1635  $\text{cm}^{-1}$  também pode estar relacionada à presença de água.

A similaridade entre as bandas vibracionais da sílica hexagonal e da sílica amorfa foi reportada por Chen, *et. al.*<sup>118</sup>

A principal diferença observada nesses espectros é a banda em, aproximadamente, 1220  $\text{cm}^{-1}$  no espectro da MCM-41, relacionada,

provavelmente, ao estiramento assimétrico das ligações entre os tetraedros presentes na estrutura mais organizada da MCM-41.<sup>56</sup>

A Figura 21 mostra o espectro vibracional na região do infravermelho da MCM-41 antes a após a calcinação.



**Figura 21.** Espectros vibracionais na região do IV da MCM-41, antes a após a calcinação.

As bandas características das ligações do grupo orgânico do direcionador, correspondentes aos estiramentos assimétrico e simétrico da ligação C-H em 2920 e 2850  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, e as deformações angulares desta mesma ligação nos grupos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$  em 1488 e 1480  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente,<sup>95,119</sup> confirmam a presença do agente direcionador no interior das cavidades da MCM-41 antes da calcinação (MCM-SC). A ausência destas bandas, no espectro da MCM-41 calcificada, comprova que a calcinação a 550  $^{\circ}\text{C}$  é um método eficaz para a remoção completa do agente direcionador.

Além disso, as absorções em, aproximadamente, 1635 e 965  $\text{cm}^{-1}$  se tornam mais intensas, após a calcinação, devido ao efeito da formação de grupos silanóis com a remoção do direcionador.<sup>56</sup>

A Tabela 11 apresenta as bandas características para esses materiais e suas respectivas atribuições.<sup>69,77,95,117,119-120</sup>

**Tabela 11.** Atribuições das bandas vibracionais na região do IV para as cargas inorgânicas.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições	Sílica-gel	Sílica-M	MCM-41	MCM-SC*
3000-3800	Estiramento O-H	3463	3459	3443	3430
2920	Estiramento assimétrico da ligação C-H	–	–	–	2920
2851	Estiramento simétrico da ligação C-H	–	–	–	2851
1630-1640	Estiramento Si-OH	1635	1636	1636	1639
1488	Deformação angular CH <sub>3</sub>	–	–	–	1488
1480	Deformação angular CH <sub>2</sub>	–	–	–	1480
1000-1300	Estiramento assimétrico Si-O-Si	1098	1092	1086	1059
1220	Estiramento assimétrico das ligações entre tetraedros	–	–	1229	1220
960-980	Estiramento Si-OH	977	965	965	962
800	Estiramento simétrico Si-O-Si	801	799	797	788
717	Deformação de CH <sub>2</sub> ( <i>long chain band</i> )				717
450-480	Deformação Si-O-Si	473	470	464	452

De acordo com Corma *et. al.*,<sup>119</sup> a presença do grupo O-H, responsável pela banda em, aproximadamente, 3400 cm<sup>-1</sup>, está relacionada aos grupos silanóis, enquanto que Zhao *et. al.*<sup>117</sup> atribui a presença desta banda à água adsorvida na superfície do mesoporo. As duas atribuições parecem ser possíveis de ocorrer e estão de acordo com a estrutura da MCM-41.

Calabro *et. al.*<sup>120</sup> discutem que a região entre 1350 e 1500 cm<sup>-1</sup> é relativa às deformações do surfactante, além das bandas fracas em 968 e 910 cm<sup>-1</sup>. Esta última banda está presente somente no espectro da MCM-41 antes da calcinação. Nos espectros das outras cargas inorgânicas, aparece uma banda em, aproximadamente, 1635 cm<sup>-1</sup>. No entanto, nesses espectros, essa banda parece estar relacionada ao estiramento dos grupos Si-OH, enquanto que no espectro da MCM-41, antes da calcinação, a banda em 968 cm<sup>-1</sup>, provavelmente, corresponde ao estiramento assimétrico da ligação CH<sub>3</sub>-N<sup>+</sup> do surfactante.<sup>120</sup> Além disso, como discutido anteriormente, a banda que ocorre nessa região se torna mais intensa após a calcinação, devido ao efeito da formação de grupos silanóis e à remoção do direcionador.

Esses autores discutem ainda que a banda relacionada à vibração “tesoura” do grupo CH<sub>2</sub> é muito sensível ao efeito do confinamento das cadeias

nas subcélulas hexagonais da MCM-41 e uma banda em, aproximadamente,  $1468 \text{ cm}^{-1}$  pode ser observada no espectro da Figura 21.

#### 4.2.2. Caracterização Morfológica

Pela análise espectroscópica, pôde-se verificar que a composição química das cargas inorgânicas utilizadas é bastante similar. A principal diferença entre essas cargas está relacionada à organização estrutural desses materiais.

Uma das técnicas mais importantes para elucidar as estruturas inorgânicas cristalinas é a difratometria de raios X (DRX). Nesta técnica, raios X incidem sobre uma amostra com um ângulo  $\theta$  e são difratados e coletados em um ângulo  $2\theta$ . A intensidade difratada (número de fótons emitidos) é medida como uma função do ângulo de orientação da amostra ( $2\theta$ ).<sup>121</sup>

Materiais cristalinos são constituídos de planos atômicos espaçados numa distancia  $d$ , podendo ser constituídos de muitos planos atômicos, cada um com um espaçamento diferente. Esses planos são distinguidos pelos seus índices de Miller (hkl).<sup>121</sup>

Quando os raios X, incidindo em uma amostra com um ângulo  $\theta_{hkl}$ , são espalhados pelos planos atômicos no cristal e sofrendo um efeito de interferência construtiva, um ângulo de difração pode ser detectado num ângulo  $2\theta_{hkl}$ . A condição para que haja interferência construtiva nos planos com espaçamento  $d_{hkl}$  é dado pela lei de Bragg.<sup>121</sup>

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \text{sen}\theta_{hkl}$$

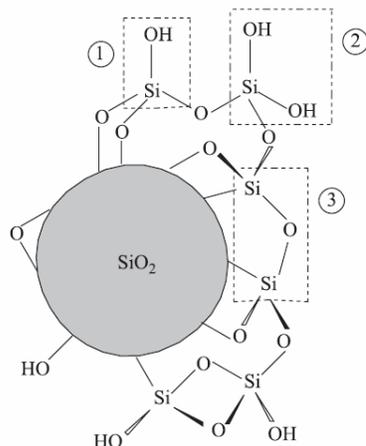
onde,  $n$  = número inteiro de comprimentos de onda (ordem de difração);

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação incidente;

$d$  = distância entre os planos cristalinos.

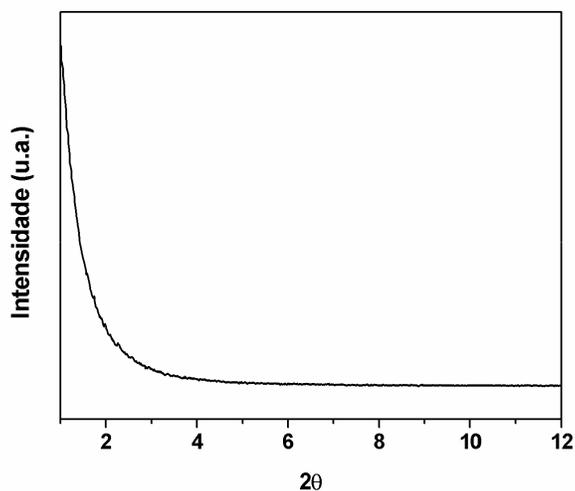
Então, para avaliar a análise estrutural das cargas inorgânicas utilizadas neste trabalho foram realizados seus difratogramas de raios X.

A sílica gel, forma amorfa do composto dióxido de silício, é um polímero inorgânico inerte que se apresenta em unidades tetraédricas  $\text{SiO}_4$  distribuídas aleatoriamente, unidas por pontes siloxanos ( $\text{Si-O-Si}$ ), e com grupos silanóis vicinais ( $\text{Si-OH}$ ) e geminais ( $\text{HO-Si-OH}$ ) como mostrado na Figura 22.<sup>122</sup>



**Figura 22.** Representação da estrutura da sílica-gel. Em destaque os grupos (1) silanol geminal, (2) silanol vicinal e (3) siloxano.

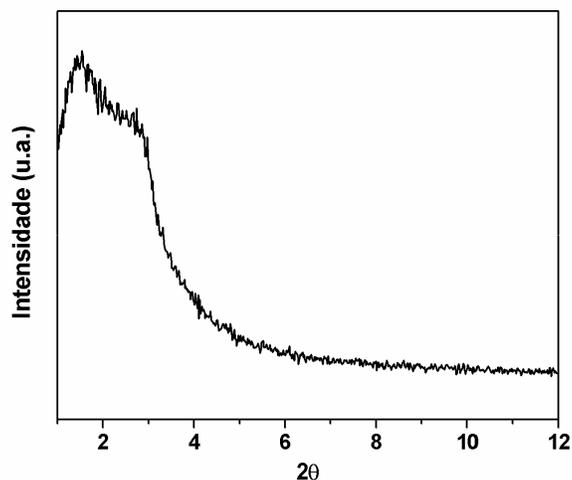
O difratograma de raios X para a sílica-gel, apresentado na Figura 23, confirma a natureza amorfa deste material. Como pode ser observado, não aparecem picos referentes a nenhuma reflexão no difratograma da sílica gel.



**Figura 23.** Difratograma de raios X para a sílica-gel.

A sílica-M foi obtida a partir de uma síntese semelhante à utilizada para a obtenção da MCM-41. Entretanto, ao invés de água *quartex*, na etapa final de

lavagem, foi utilizada água destilada. A Figura 24 apresenta o difratograma para esse material.



**Figura 24.** Difratograma de raios X para a sílica-M.

Provavelmente, em função do tratamento dado na etapa final de lavagem do material sintetizado, pode-se observar que a estrutura cristalina da MCM-41 não foi formada, pois os picos relacionados às reflexões da estrutura hexagonal da MCM-41 não aparecem no difratograma (Figura 24).

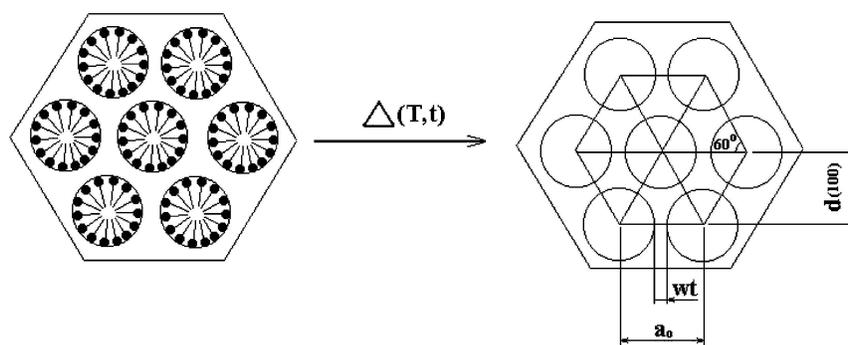
No entanto, observa-se que o difratograma da sílica-M mostra um início de ordenamento na estrutura do material, representado pelo pico largo em torno de  $2,8^\circ$  (2 theta). Além disso, pode-se dizer que este material, apesar de não possuir o ordenamento característico da MCM-41, possui um grau de organização maior que o apresentado para a sílica-gel.

Já a MCM-41 possui uma estrutura hexagonal organizada apresentando bandas características relacionadas às reflexões desse tipo de organização estrutural.

Na realidade, o arranjo atômico na estrutura da MCM-41 não é propriamente cristalino e, neste caso, deve-se referir à cristalinidade, no sentido em que o único elemento de ordem é a disposição regular dos canais da MCM-41, uma vez que a sua estrutura baseia-se essencialmente, num agregado de tubos cilíndricos de sílica amorfa em arranjo hexagonal.<sup>61,123</sup> Portanto, todas as referências às propriedades e/ou parâmetros cristalinos

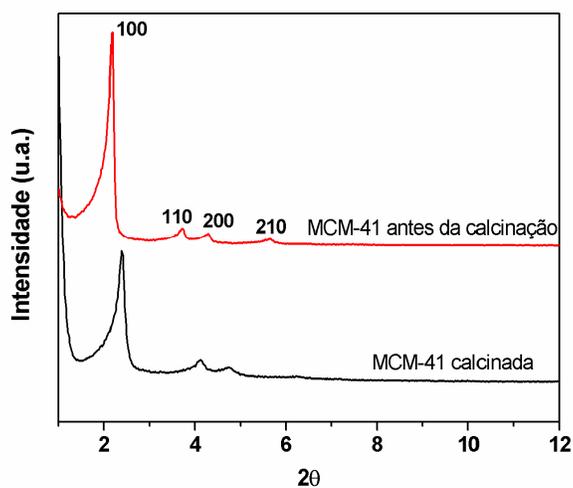
(como por exemplo, cela unitária) devem ser interpretados dessa forma, neste trabalho.

A Figura 25<sup>124</sup> representa a MCM-41 antes e após a calcinação com a indicação dos principais parâmetros cristalográficos utilizados para a caracterização de estruturas mesoporosas.



**Figura 25.** Representação da MCM-41, antes e após a calcinação, com a indicação da distância entre os planos cristalinos (100) ( $d_{100}$ ), do parâmetro da cela unitária do mesoporo ( $a_0$ ) e da espessura das paredes de sílica ( $wt$ ).<sup>124</sup>

Os picos de reflexão da MCM-41 são vastamente estudadas na literatura e o difratograma obtido, apresentado na Figura 26, é muito semelhante aos difratogramas obtidos por outros pesquisadores.<sup>57-58,119-120,123,124</sup>, evidenciando a presença das reflexões dos planos cristalográficos (100), (110), (200) e (210), típicos de retículos hexagonais.



**Figura 26.** Difratogramas de raios X para a MCM-41, antes e após a calcinação.

Pela Figura 26, pode-se observar que o difratograma da MCM-41 mudou, após a calcinação. A intensidade e a resolução das reflexões diminuíram, enquanto que a posição destas reflexões foi deslocada para ângulos superiores, como é frequentemente observado.<sup>60,71,123</sup> O espaçamento interplanar  $d_{(100)}$  diminuiu de ~41,2 para ~37,5 Å e, conseqüentemente, houve também uma diminuição considerável das dimensões da cela unitária durante a calcinação,<sup>60,71</sup> que pode ser atribuída a uma ligeira contração da estrutura porosa.<sup>123</sup>

A dimensão da cela unitária, ou parâmetro da cela unitária ( $a_0$ ), pode ser calculada a partir do valor de  $d_{(100)}$  (que é extraído do DRX) através da equação:<sup>124</sup>

$$a_0 = 2d_{(100)} / \sqrt{3}$$

As dimensões das celas unitárias da MCM-41 antes da calcinação e calcinada são de ~47,6 e ~43,3 Å, respectivamente, havendo portanto uma diminuição de 4,3 Å nas dimensões da cela unitária. Sabendo que o valor de  $a_0$  representa a soma da espessura da parede de sílica (wt) e do diâmetro do poro (Figura 25), pode-se sugerir que houve uma diminuição no tamanho das cavidades da MCM-41, após a calcinação.

Como discutido na revisão bibliográfica, a área superficial de cargas inorgânicas é uma importante propriedade no caso da sua utilização como reforço, uma vez que, quanto maior a área superficial, maior é a interação entre os constituintes do compósito.

Logo, é importante conhecer a natureza da estrutura porosa dos materiais. Um dos métodos mais utilizados para determinar a área superficial e a porosidade consiste na adsorção física de gases no sólido (adsorvente), a uma temperatura constante. Dessa forma, obtém-se uma isotérmica de equilíbrio de adsorção.<sup>123</sup>

Curvas isotérmicas de equilíbrio de adsorção de nitrogênio na superfície da sílica-gel, sílica M e MCM-41 são apresentadas nas Figuras 27, 28 e 29, respectivamente.

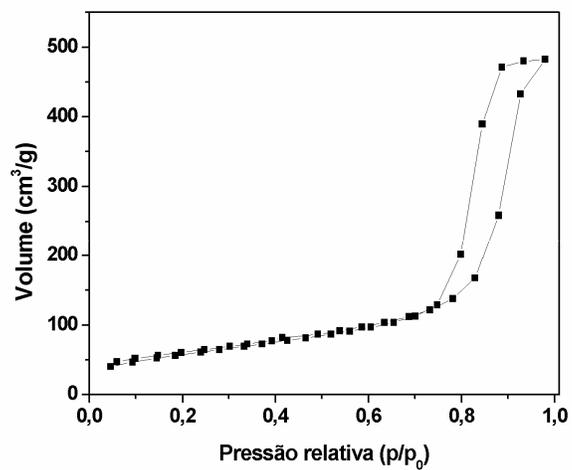


Figura 27. Isotherma de adsorção-desorção de N<sub>2</sub> na sílica-gel.

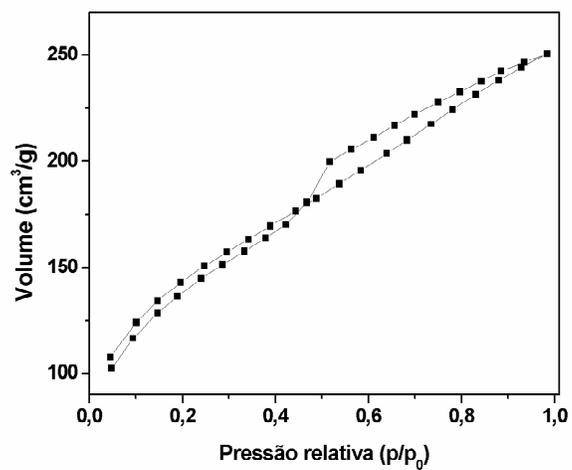


Figura 28. Isotherma de adsorção-desorção de N<sub>2</sub> na sílica-M.

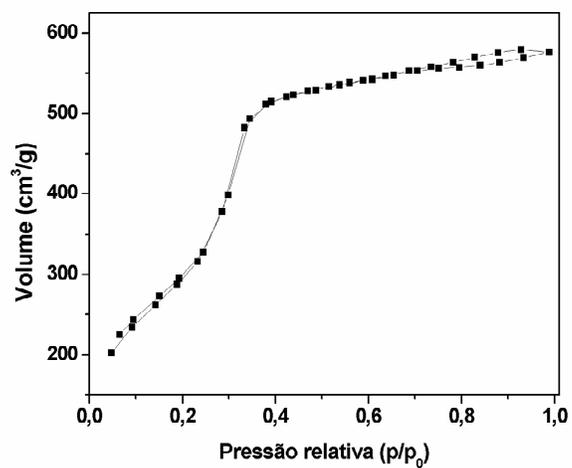


Figura 29. Isotherma de adsorção-desorção de N<sub>2</sub> na MCM-41.

Uma vez obtidas as isotermas, a área superficial das cargas inorgânicas foi determinada, utilizando o método BET. Os resultados dessas análises estão apresentados na Tabela 12.

**Tabela 12.** Área superficial das cargas inorgânicas.

Carga inorgânica	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)
Sílica-gel	216
Sílica-M	492
MCM-41	1246

Os resultados apresentados mostram o aumento esperado na área superficial das cargas, sugerindo um maior grau de interação entre a matriz polimérica e a carga inorgânica e, conseqüentemente, uma tendência no reforço promovido por essas cargas. Portanto, espera-se que haja uma melhor interação com a MCM-41, posteriormente, com a sílica-M e o menor grau de interação é esperado para a sílica-gel.

Também, utilizando as curvas isotermas de adsorção das cargas inorgânicas, é possível estimar o volume total de poros (VTP), para estruturas mesoporosas, através da regra de Gurvitsch,<sup>123</sup>

$$VTP = n_{\text{sat}} \times V_M^L \text{ (cm}^3\text{/g)},$$

onde,  $n_{\text{sat}}$  = quantidade máxima adsorvida, lida no patamar da isoterma (mol/g);

$V_M^L$  = volume molar do adsorvido na fase líquida ( $V_M^L = M/\rho^L$ , em que M é a massa molecular relativa do adsorvido e  $\rho^L$  é a massa, por unidade de volume, do adsorvido no estado líquido).

O valor calculado para o VTP das cargas inorgânicas foi de aproximadamente 0,387 e 0,890 cm<sup>3</sup>/g, para a sílica-M e para a MCM-41, respectivamente. O valor encontrado para o VTP da MCM-41 está próximo dos valores encontrados na literatura.<sup>123,124</sup>

O resultado mostra que, além da área superficial, a MCM-41, possui um volume total de poros muito superior ao encontrado para a sílica-M. Sabendo, portanto, que o tamanho das cavidades também desempenha um papel fundamental na interação entre a matriz orgânica e a carga inorgânica, esse

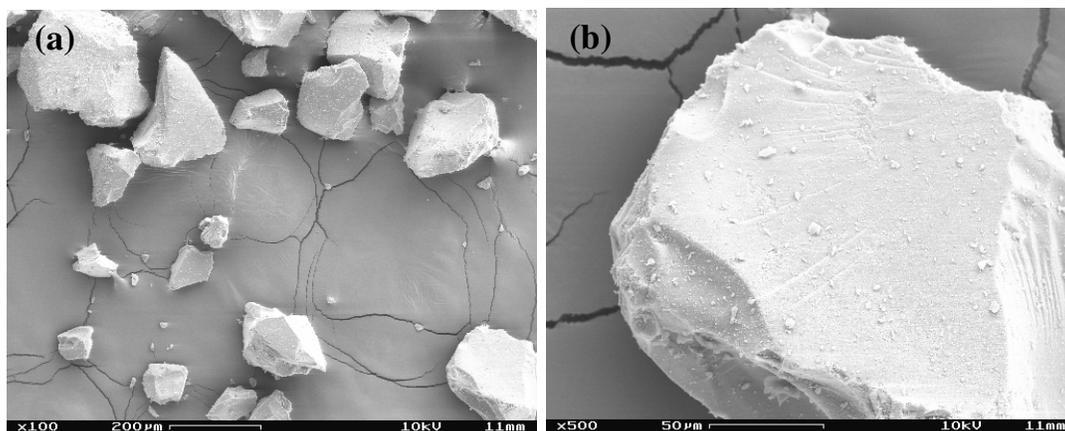
parâmetro reforça que, nos compósitos, uma melhor interação deve ocorrer com a MCM-41.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica que permite o estudo morfológico da superfície de materiais e é utilizada com o objetivo principal de obter imagens amplificadas.<sup>121</sup>

Essa técnica é baseada no bombardeamento da superfície do material por um feixe de elétrons focalizado numa fina ponta. Os elétrons penetram na superfície da amostra provocando interações que resultam na emissão de fótons e elétrons da superfície da amostra, que são coletados por detectores apropriados. As amostras analisadas por esta técnica devem ser condutoras ou cobertas por uma fina camada de filme condutor.<sup>121</sup>

Com o intuito de investigar a morfologia e obter informações a respeito do tamanho das cargas, foram obtidas micrografias feitas por MEV das três cargas inorgânicas utilizadas neste trabalho.

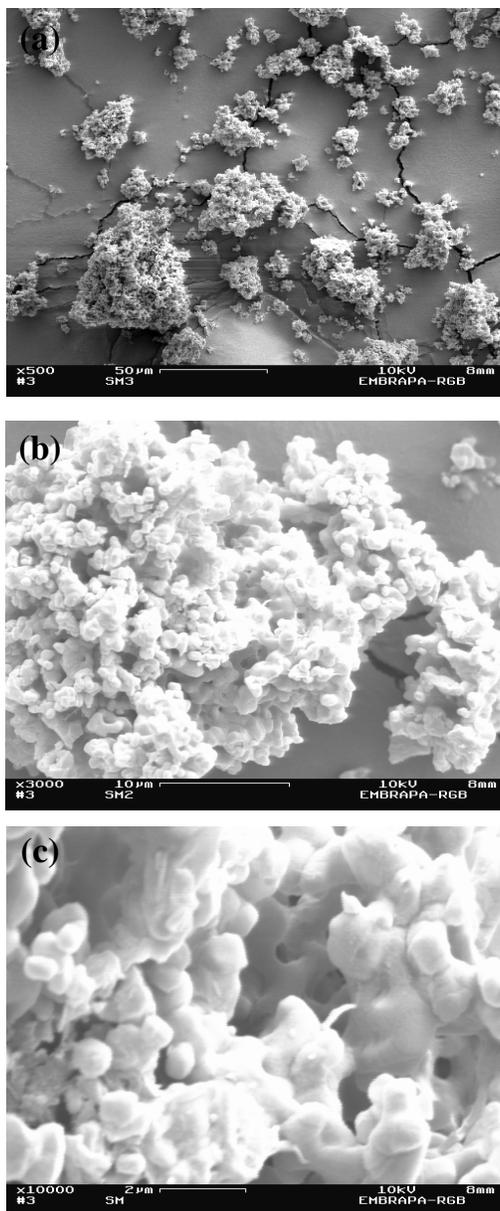
A Figura 30 mostra micrografias obtidas por MEV para a sílica-gel, com ampliações de 100 e 500 vezes.



**Figura 30.** Micrografias por MEV da sílica-gel: (a) x100 e (b) x500.

Percebe-se pelas imagens obtidas por MEV que as partículas de sílica-gel não apresentam um formato específico e o tamanho pode variar bastante, de 50 a 250  $\mu\text{m}$ , aproximadamente.

As Imagens obtidas por MEV para a sílica-M, com ampliações de 500, 3000 e 10000 vezes estão apresentadas na Figura 31.

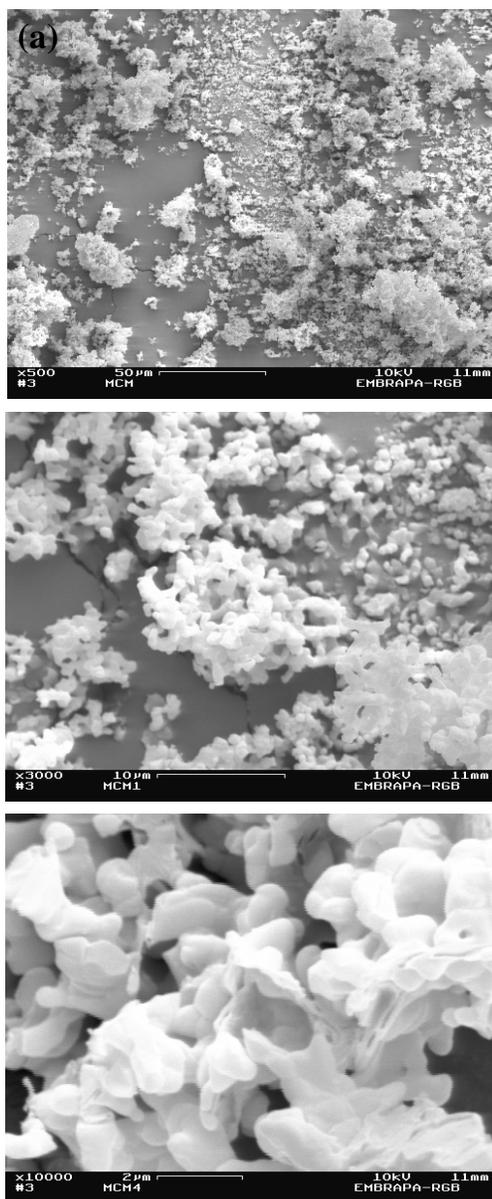


**Figura 31.** Micrografias por MEV da sílica-M: (a) x500, (b) x3000 e (c) x10000.

As imagens obtidas mostram que as partículas da sílica-M tendem a se aglomerar. Comparando a Figura 30 (b) com a Figura 31 (a), feitas na mesma ampliação, percebe-se que o tamanho das partículas da sílica-M é muito inferior ao tamanho das partículas da sílica-gel. Nas imagens obtidas com maior ampliação, Figura 31(b) e Figura 31(c), verifica-se com maior nitidez que as partículas da sílica-M possuem um formato arredondado, mais homogêneo e com tamanho de partículas variando, em média, entre 0,5 e 2  $\mu\text{m}$ . Portanto, pode-se dizer que as partículas de sílica-gel possuem tamanho cerca de 100 vezes superior ao tamanho das partículas de sílica-M.

Além disso, as imagens obtidas por MEV para a sílica-M se assemelham às imagens encontradas na literatura para uma outra sílica mesoporosa, que também possui DRX muito semelhante ao obtido para a sílica-M.<sup>125</sup>

As micrografias da MCM-41, aqui apresentadas (Figura 32), também se assemelham às imagens encontradas na literatura.<sup>71</sup> As imagens da MCM-41 foram obtidas nas mesmas ampliações das imagens da sílica-M.



**Figura 32.** Micrografias por MEV da MCM-41: (a) x500, (b) x3000 e (c) x10000.

Comparando as imagens com ampliação de 500 vezes, Figuras 30 (b), 31 (a) e 32 (a), para as três cargas inorgânicas, pode-se inferir que a MCM-41

parece ser a carga mais dispersa, com partículas menores e formatos mais uniformes. Na medida em que a imagem é ampliada, observa-se que o tamanho das partículas se assemelha ao tamanho das partículas da sílica-M. No entanto, o formato parece estar de acordo com a estrutura conhecida da MCM-41, com partículas mais alongadas.

Portanto, como o tamanho das partículas é semelhante, o elevado valor encontrado para a área superficial da MCM-41, quando comparado ao valor obtido para a sílica-M, pode ser atribuído ao tamanho das cavidades, que também pôde ser confirmado pelo volume dos poros das amostras mesoporosas. Além disso, na parte superior e na parte lateral direita da imagem da Figura 32 (c) podem ser observados alguns poros na superfície do material.

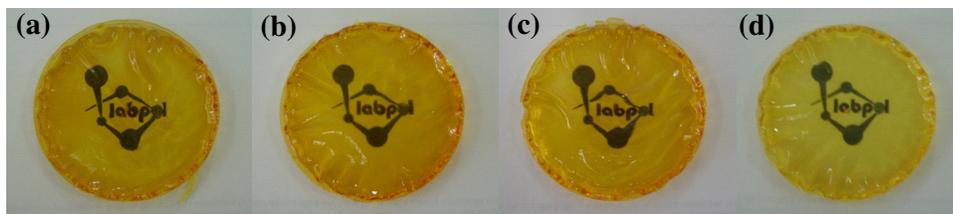
Vale destacar que as técnicas utilizadas, neste trabalho, para caracterização morfológica das cargas inorgânicas apresentaram resultados coerentes, proporcionando um melhor embasamento para investigar a interação das cargas com a matriz polimérica.

### **4.3. MATERIAIS POLIMÉRICOS**

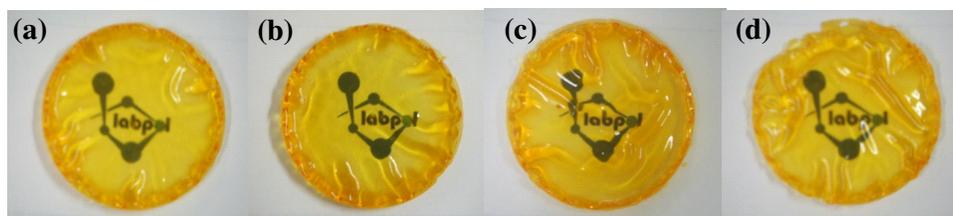
O polímero obtido a partir do óleo de linhaça (POL), bem como todos os compósitos preparados, apresentaram aspecto borrachoso e amarelado, podendo ser observado pelas suas imagens digitais (Figuras 32 a 36).



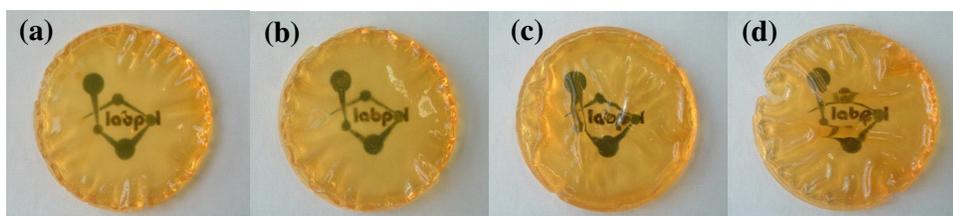
**Figura 33.** Imagem digital do POL.



**Figura 34.** Imagens digitais dos compósitos de POL com sílica-gel nas proporções: (a) 0,5:100, (b) 1,0:100, (c) 3,0:100 e (d) 5:100 sílica-gel:óleo de linhaça (m:m).



**Figura 35.** Imagens digitais dos compósitos de POL com sílica-M nas proporções: (a) 0,5:100, (b) 1,0:100, (c) 3,0:100 e (d) 5:100 sílica-M:óleo de linhaça (m:m).



**Figura 36.** Imagens digitais dos compósitos de POL com MCM-41 nas proporções: (a) 0,5:100, (b) 1,0:100, (c) 3,0:100 e (d) 5:100 MCM-41:óleo de linhaça (m:m).

As imagens mostram que, visualmente, todos os materiais obtidos a partir do óleo de linhaça são muito semelhantes, variando um pouco no grau de transparência, no brilho e na rugosidade das superfícies.

A coloração amarelada apresentada pelos polímeros pode ser atribuída, inicialmente, à coloração do óleo de linhaça utilizado como monômero. Além disso, Mallégol *et al.*<sup>33</sup> atribuem o amarelamento de filmes de óleos vegetais curados por polimerização oxidativa a contaminantes do óleo que continuam presentes no polímero formado.

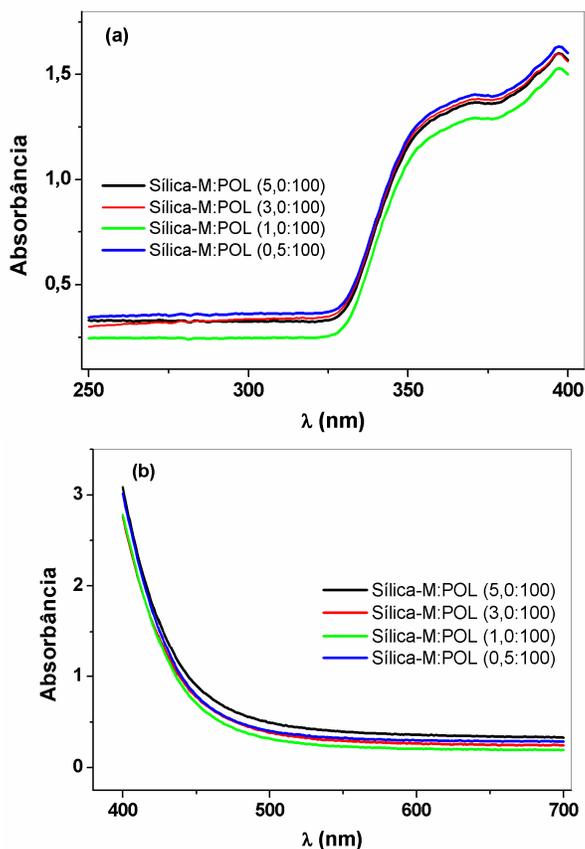
De acordo com Sharma *et al.*,<sup>12</sup> polímeros obtidos a partir de óleos vegetais, geralmente, são flexíveis e borrachosos. Isso se deve tanto ao comprimento das cadeias carbônicas, que dão maior flexibilidade ao material final, quanto ao fato da estrutura formada ser altamente reticulada, confirmada pelo elevado valor do índice de peróxidos obtido para o óleo de linhaça, que é responsável pelo alto grau de cura dos polímeros obtidos.

É importante observar que, ao contrário do que acontece com a incorporação de argilas a matrizes poliméricas, a incorporação das cargas utilizadas neste trabalho não afetou a transparência, nem ocasionou escurecimento dos compósitos. Dessa forma, as propriedades ópticas do POL parecem não ter sido afetadas pela incorporação das cargas inorgânicas utilizadas.

### 4.3.1. Caracterização Espectroscópica

As propriedades ópticas dos compósitos obtidos foram analisadas por espectroscopias de absorção e emissão na região do UV-vis.

Percebe-se pelos espectros de absorção, nas regiões do UV e vis, dos compósitos com sílica-M (Figura 37) que a adição da carga não modificou a intensidade de absorção dos materiais, nesta região do espectro pela similaridade entre os espectros, independentemente do conteúdo de sílica-M.



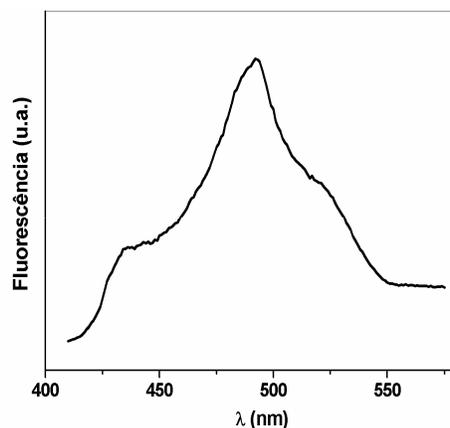
**Figura 37.** Espectros de absorção nas regiões: (a) UV e (b) visível para os compósitos com sílica-M.

Os espectros mostram que todos os compósitos apresentam uma banda de absorção entre 340 e 450 nm, indicando que, neste caso, a carga inorgânica não interfere na propriedade de absorção do compósito. Em função disso e de inviabilidade da realização dessas análises, não foram feitos os espectros de absorção no UV-vis para os demais compósitos. Então, uma vez que não há contribuição das cargas inorgânicas na absorção de radiação nesta região espectral, pode-se inferir que a absorção dos compósitos ocorre devido a componentes do óleo de linhaça, ou a produtos e subprodutos da reação de polimerização do óleo.

Albuquerque *et al.*<sup>126</sup> caracterizaram o óleo de buriti por espectroscopia de absorção e emissão e relacionaram esses dados com os espectros dos seus componentes majoritários. O espectro obtido pelos autores apresenta, dentre outras, uma elevada absorção em comprimentos de onda de aproximadamente 375 nm. Os autores relacionaram essa banda de absorção ao  $\alpha$ -tocoferol e aos ácidos graxos livres, principalmente o ácido oléico.

Relacionando os dados obtidos por esses autores ao espectro de absorção no UV dos compósitos (Figura 37a), sugere-se que a banda em 375 nm pode estar relacionada à absorção de tocoferóis e ácido oléico livre presentes no óleo de linhaça.

Uma vez constatada que a concentração da sílica-M não influencia na absorção, foi verificada a contribuição da carga na emissão dos compósitos. Observou-se que os espectros de emissão dos compósitos apresentaram o mesmo perfil, representados aqui pelo espectro de emissão do compósito com o maior teor de sílica-M (5:100), quando este foi excitado a 350 nm (Figura 38).



**Figura 38.** Espectro de emissão na região do visível para o compósito Sílica-M:POL (5:100).

O espectro apresenta uma banda larga de emissão na região do verde-azul (425-550 nm) e, visto que o teor da carga inorgânica não influencia também na emissão, pode-se atribuir essa fluorescência dos compósitos aos componentes do óleo de linhaça ou aos produtos e subprodutos da reação de polimerização deste.

Sabe-se que os óleos vegetais são constituídos predominantemente de triglicerídeos e, no caso dos óleos refinados, o teor de triglicerídeos varia entre 95 a 98%. Os 2 a 5% resultantes são uma mistura complexa de componentes fluorescentes e não fluorescentes em pequenas concentrações.<sup>127</sup>

Neste trabalho, não foram realizados os espectros de absorção e emissão do óleo de linhaça, na região do UV-vis, uma vez que, na literatura eles são muito discutidos. Dados revelam que este óleo apresenta duas principais bandas de emissão. A primeira banda em, aproximadamente, 300 a 350 nm, e está relacionada, provavelmente, à emissão de tocoferóis. Estes representam uma classe de substâncias que estão presentes na maioria dos óleos vegetais em concentrações variadas de 70 a 1900mg/kg.<sup>127</sup> A segunda banda de emissão em, aproximadamente, 660 a 700 nm é atribuída a pigmentos do grupo da clorofila. Esse grupo inclui as clorofilas *a* e *b* e as feofitinas *a* e *b*, derivadas da clorofila pela perda do magnésio.<sup>127</sup>

Neste estudo, os autores avaliaram o efeito provocado pela oxidação na fluorescência de diversos óleos vegetais. Eles observaram que a oxidação do óleo produz mudanças significativas no espectro de emissão. Para o óleo de linhaça ocorre o desaparecimento das bandas relacionadas aos tocoferóis e às clorofilas e o aparecimento de uma nova banda larga de emissão em aproximadamente 500 nm. Os autores discutem que o aparecimento desta banda é comum, após a termooxidação de óleos vegetais. No entanto, a localização desta banda varia de óleo para óleo.<sup>127</sup>

Poulli *et. al.*<sup>128</sup> estudaram a fluorescência para o azeite de oliva. De acordo com esses autores a banda presente em 429-545 nm, no espectro de emissão do azeite, é originada pelo ácido oléico. Essa banda é muito semelhante e ocorre no mesmo intervalo da banda observada para o polímero de linhaça. Pode-se concluir, portanto, que o ácido oléico livre no polímero parece ser responsável pela emissão observada. No entanto, essa emissão

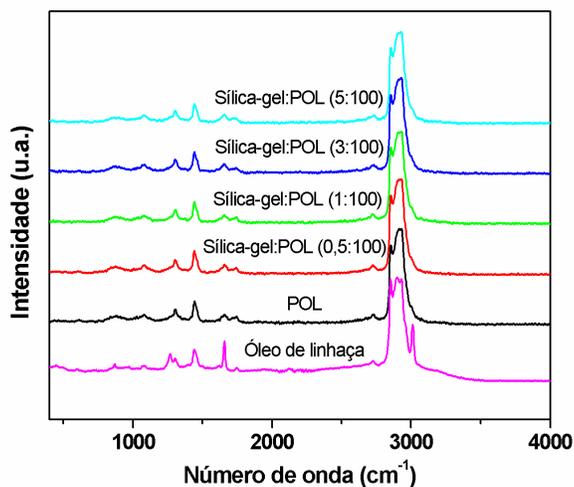
deve ter a contribuição de outras substâncias fluorescentes, pois além da complexidade da composição química de óleos vegetais, a oxidação lipídica é um processo que envolve uma série de reações. Dessa forma, é muito difícil a identificação da molécula, ou grupo de moléculas responsáveis pela nova banda de emissão.

De acordo com Albuquerque *et. al.*<sup>126</sup> essa banda de emissão pode também estar relacionada aos carotenóides presentes no óleo.

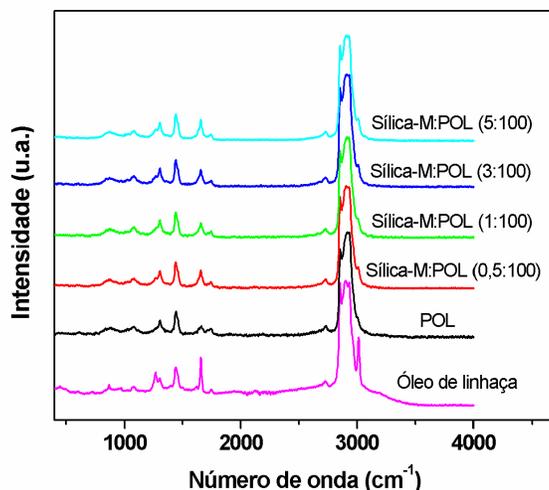
A análise das propriedades ópticas de polímeros, obtidos a partir do óleo de linhaça, forneceu dados muito interessantes, principalmente, devido à constatação de que esses polímeros emitem radiação na faixa do verde-azul. Além disso, foi verificado que as cargas inorgânicas incorporadas na matriz polimérica não interferem nessas propriedades ópticas.

Conforme discutido anteriormente, uma das técnicas mais utilizadas para o acompanhamento de reações de oxidação de óleos vegetais é a espectroscopia Raman, pois ela indica fortes absorções das duplas ligações.

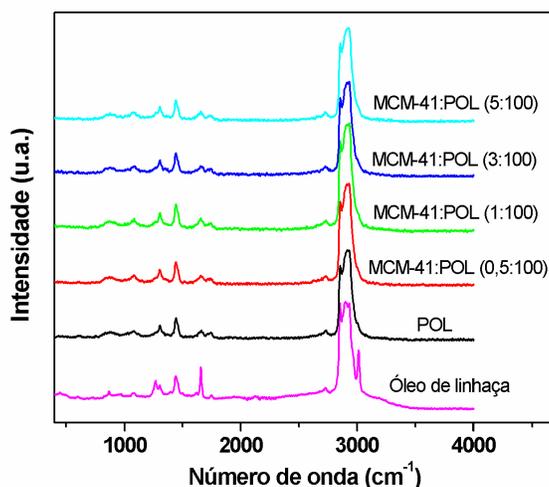
Os espectros Raman dos compósitos obtidos estão apresentados nas Figuras 39 a 41. Em todos os casos, os espectros dos compósitos foram plotados juntamente com o espectro do óleo de linhaça, para uma melhor visualização das diferenças que ocorrem após a polimerização oxidativa e juntamente com o espectro do POL, para verificar se ocorreram interferências devido à presença das cargas inorgânicas no meio reacional.



**Figura 39.** Espectros Raman do óleo de linhaça, do POL e dos compósitos com sílica-gel.



**Figura 40.** Espectros Raman do óleo de linhaça, do POL e dos compósitos com sílica-M.



**Figura 41.** Espectros Raman do óleo de linhaça, do POL e dos compósitos com MCM-41.

Nas Figuras apresentadas, pode-se observar que as principais diferenças entre os espectros Raman do óleo e dos polímeros estão localizadas em, aproximadamente, 1268 ( $\delta_{=C-H}$ ), 1655 ( $\nu_{C=C}$ ) e 3014  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{C-H}$ ). Essas bandas, que refletem o alto grau de insaturação do óleo, são consideravelmente reduzidas após a polimerização.

Nos espectros do óleo, do POL e dos compósitos aparece uma banda em, aproximadamente, 1300  $\text{cm}^{-1}$ , que se refere ao movimento rotacional do metileno.<sup>98</sup> Essa banda, no caso dos compósitos, pode também ter uma contribuição de estiramentos provenientes da presença das cargas inorgânicas, que também ocorrem nessa região. No entanto, essas bandas não são muito

perceptíveis na espectroscopia Raman devido à polaridade das ligações. Nessa região, a banda relacionada à deformação planar de ligações duplas *cis* não conjugadas não aparece nos materiais polimerizados.

A banda em  $1655\text{ cm}^{-1}$ , também relacionada às duplas ligações, não desaparece completamente nos espectros dos materiais polimerizados, sendo observada apenas uma diminuição considerável da sua intensidade.

Entretanto, percebe-se que não houve alteração significativa dessa banda nos espectros dos compósitos com sílica-gel e da MCM-41, em relação ao espectro do POL, indicando que a presença dessas cargas, no meio reacional, pode não influenciar o grau de polimerização do óleo de linhaça.

No caso dos compósitos com sílica-M (Figura 40), foi observado um aumento na intensidade deste pico nos seus espectros, em relação ao POL, sendo mais pronunciado no compósito com o maior teor de sílica-M.

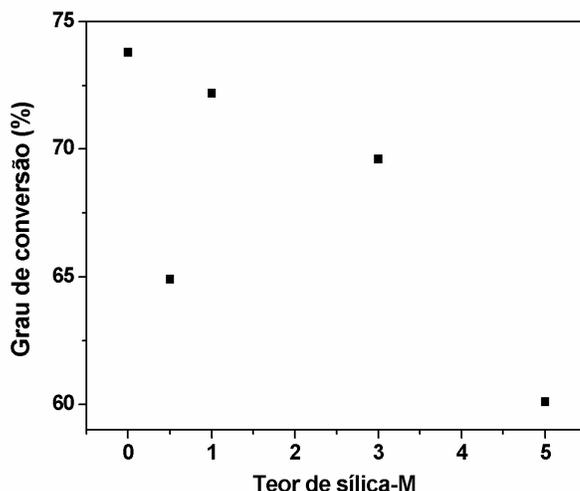
Os espectros Raman tendem a ser menos congestionados no que diz respeito aos picos do que a espectroscopia no infravermelho. Como consequência, a superposição de picos é menos provável e medidas quantitativas são mais simples.<sup>101</sup>

Portanto, a fim de mensurar a influência promovida pela presença da sílica-M na polimerização do óleo de linhaça, foi feita uma comparação entre as áreas dessas bandas nos espectros dos seus compósitos e no espectro do POL, em relação à área da banda no espectro do óleo de linhaça. A área foi calculada pela integração desses picos. A partir dessa comparação o grau de conversão das duplas ligações, foi estimado para cada caso e os resultados estão apresentados na Tabela 13.

**Tabela 13.** Grau de conversão das duplas ligações estimado para o POL e os compósitos com sílica-M

Amostra	Área (C=C)	Conversão (C=C) (%)
Óleo de linhaça	0.6036	-
Polímero puro (POL)	0.1581	73.8
Sílica-M:POL (0.5:100)	0.2116	64.9
Sílica-M:POL (1:100)	0.1676	72.2
Sílica-M:POL (3:100)	0.1835	69.6
Sílica-M:POL (5:100)	0.2409	60.1

Os dados obtidos foram plotados em função do teor de sílica-M em cada compósito, resultando na Figura 42.



**Figura 42.** Grau de conversão estimado em relação ao teor da carga nos compósitos.

Mesmo sabendo que, na reação de polimerização do óleo de linhaça ocorre a formação de vários subprodutos como aldeídos, cetonas e oligômeros, por exemplo, pode-se dizer que o grau de conversão estimado dá uma idéia do grau de polimerização desses compósitos e, pelos valores obtidos (Tabela 13 e Figura 42). Sugere-se que a presença da sílica-M no meio reacional dificulta a polimerização do óleo de linhaça, visto que, para nenhum dos compósitos foi obtido grau de conversão superior ao obtido para o POL.

Em relação ainda aos espectros Raman obtidos para os compósitos, a banda em, aproximadamente,  $3014\text{ cm}^{-1}$ , presente no espectro do óleo de linhaça, desaparece em todos os materiais polimerizados, com exceção do espectro do compósito com o maior teor de sílica-M, onde pode ser observada a presença deste pico, ainda que pequeno, confirmando os dados obtidos e calculados para o teor de conversão.

Apesar do entendimento de que a espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica complementar à espectroscopia Raman, essa análise não pôde ser realizada para os compósitos obtidos, em virtude da sua espessura (aproximadamente 1 mm). Portanto, as bandas relacionadas à presença das cargas inorgânicas não puderam ser observadas, uma vez que,

por se tratarem de ligações polares, suas vibrações seriam mais perceptíveis nos espectros no IV.

### 4.3.2. Caracterização Morfológica

Um dos principais fatores que afetam as propriedades dos materiais é a estrutura macromolecular. Do ponto de vista tecnológico, os materiais poliméricos devem apresentar resistência mecânica satisfatória. Essa resistência depende do grau de compactação da massa, que por sua vez é função da possibilidade de disposição ordenada das macromoléculas.<sup>129</sup>

Para que haja ordenação macromolecular e não apenas embaraçamento aleatório das cadeias, é necessário que os segmentos assumam conformações favoráveis à obtenção de estruturas repetidas, regularmente dispostas.<sup>129</sup>

Os polímeros podem existir no estado amorfo ou no estado cristalino. No primeiro caso, ocorre uma disposição desordenada das moléculas e no segundo há uma ordenação tridimensional, isto é, existe cristalinidade, que pode ser conceituada como um arranjo ordenado de matéria no espaço.<sup>129</sup>

No entanto, os polímeros, na maioria dos casos, possuem domínios cristalinos e amorfos em sua estrutura (Figura 43).<sup>129</sup>

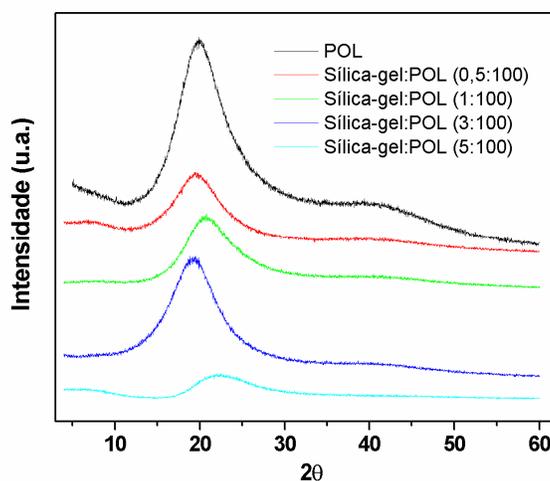


**Figura 43.** Representação da estrutura de polímeros contendo domínios cristalinos e amorfos.

O método mais usado para determinar o grau de cristalinidade de materiais é a difratometria de raios X, sendo, esta técnica, portanto, muito utilizada na investigação de estruturas poliméricas.

Os difratogramas para materiais poliméricos geralmente apresentam difrações em formas de bandas ao invés dos picos observados para cristais. Quando a estrutura é ordenada, a interferência das radiações com os segmentos da cadeia polimérica é mais acentuada. Nos difratogramas, os picos bem definidos correspondem aos domínios cristalinos do polímero, que podem facilmente ser distinguidos das regiões relacionadas às estruturas amorfas.

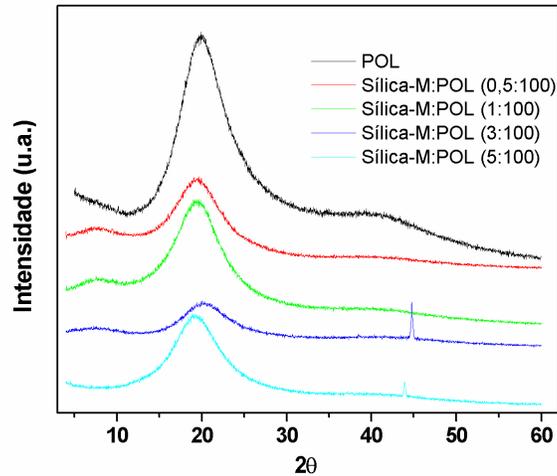
Os difratogramas do POL e dos compósitos com sílica-gel estão apresentados na Figura 44.



**Figura 44.** Difratogramas de raios X do POL e dos compósitos com sílica-gel.

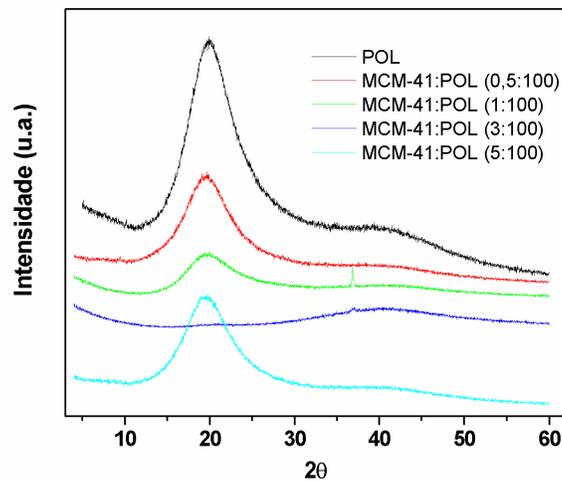
Percebe-se, nesta Figura, que o difratograma do POL apresenta um pico em, aproximadamente,  $20^\circ$ , indicando a presença de domínios cristalinos na estrutura deste material. No entanto, nos difratogramas dos compósitos, foi observada uma diminuição na intensidade desse pico, sendo que, no compósito com o maior teor de sílica-gel, esse pico diminui drasticamente. Isso sugere que a presença da sílica-gel proporciona uma menor ordenação das macromoléculas durante a polimerização,

Nos difratogramas dos compósitos com sílica-M foi observada também uma diminuição significativa do grau de ordenamento das moléculas na matriz polimérica (Figura 45). Neste caso, o difratograma do compósito com incorporação de 3 partes da carga para cada 100 partes do óleo mostrou ser o mais amorfo.



**Figura 45.** Difratoqramas de raios X do POL e dos compósitos com sílica-M.

Assim como nos compósitos com sílica-gel e sílica-M, a incorporação da MCM-41 no polímero também foi responsável pela diminuição da formação de domínios cristalinos na matriz polimérica (Figura 46).



**Figura 46.** Difratoqramas de raios X do POL e dos compósitos com MCM-41.

Os resultados por DRX obtidos da incorporação da MCM-41 na matriz polimérica do óleo de linhaça foram muito semelhantes aos resultados dos materiais com sílica-M. Em ambos os casos, o difratograma que corresponde a um material mais amorfo corresponde ao compósito carga:POL (3:100) (m:m). Entretanto, no caso da MCM-41, pode-se sugerir, pelos difratogramas, que o compósito com o maior teor de carga apresenta um maior grau de

ordenamento, enquanto que para a sílica-M o material com maior quantidade de domínios cristalinos parece ser o compósito com 1 parte da carga para cada 100 partes do óleo.

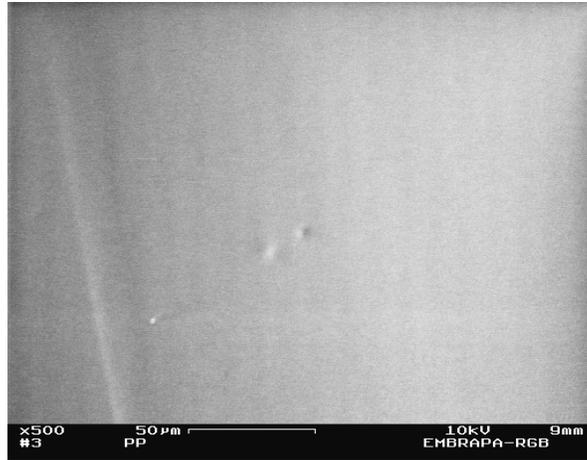
É importante notar que os picos observados nos difratogramas se referem exclusivamente aos domínios cristalinos da matriz polimérica de óleo de linhaça, não tendo nenhuma contribuição de difrações das cargas inorgânicas utilizadas, uma vez que na preparação dos compósitos não ocorre nenhuma reação química entre os dois materiais.

No estado cristalino, as dimensões das moléculas de um polímero são fixadas pelo sistema cristalográfico em que se encontram, mas, no estado amorfo, o espaço ocupado poderá mudar de maneira dinâmica com o tempo, dentro da flexibilidade permitida pelas ligações químicas envolvidas nas mudanças conformacionais.<sup>130</sup> Portanto, apesar dos resultados obtidos darem uma idéia a respeito do efeito promovido na organização da matriz polimérica pela incorporação das cargas, eles mostram apenas uma fotografia momentânea do material, não podendo ser retiradas conclusões definitivas a respeito da organização conformacional da matriz polimérica uma vez que todos os materiais obtidos são considerados amorfos.

Invariavelmente, difratogramas de compósitos deste tipo se apresentam como uma superposição dos picos ou bandas correspondentes aos constituintes dos compósitos. No entanto, no caso da MCM-41, como as condições de análise são muito diferentes para a matriz polimérica e para a MCM-41, não foi possível a observação da superposição desses picos. Além disso, a concentração utilizada está abaixo do limite de detecção do equipamento, que é de aproximadamente 5%. Porém, neste caso, pôde-se observar a interferência causada pelas cargas inorgânicas na organização estrutural da matriz polimérica.

No sentido de obter mais informações sobre a morfologia dos materiais poliméricos sintetizados, foram feitas suas micrografias por MEV.

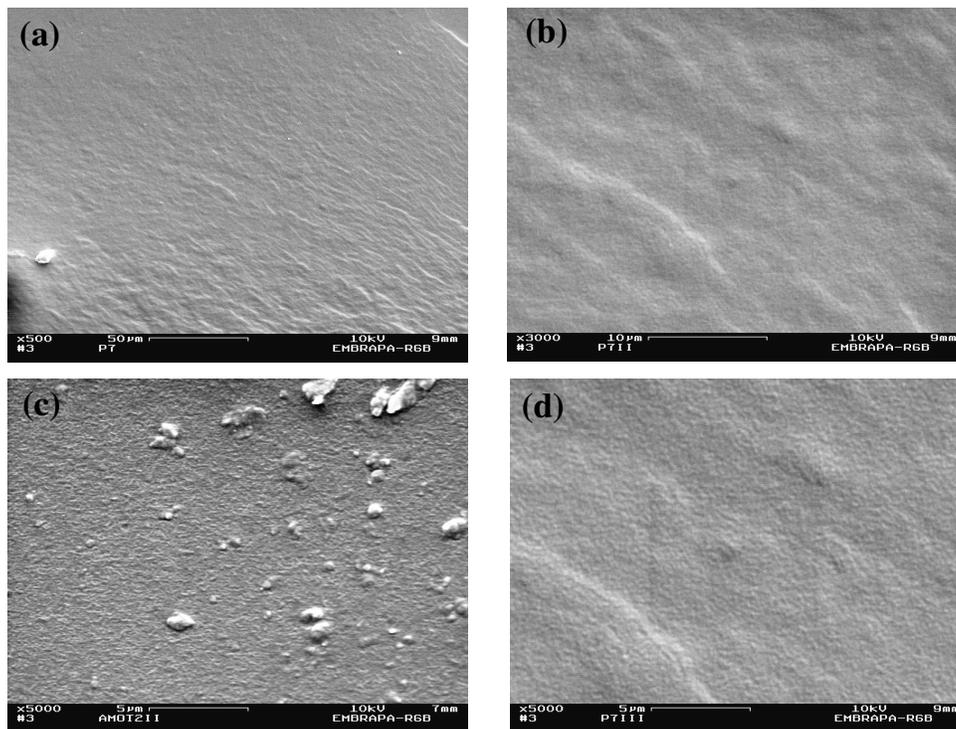
A Figura 47 apresenta a micrografia obtida por MEV para o polímero puro, o POL.



**Figura 47.** Micrografia por MEV do POL: x 500.

Percebe-se que a superfície fraturada do POL tem aparência bastante lisa, sem rugosidade e delaminações. Além disso, a superfície do material parece ser muito uniforme, sugerindo uma disposição relativamente ordenada das cadeias e corroborando com os dados por DRX.

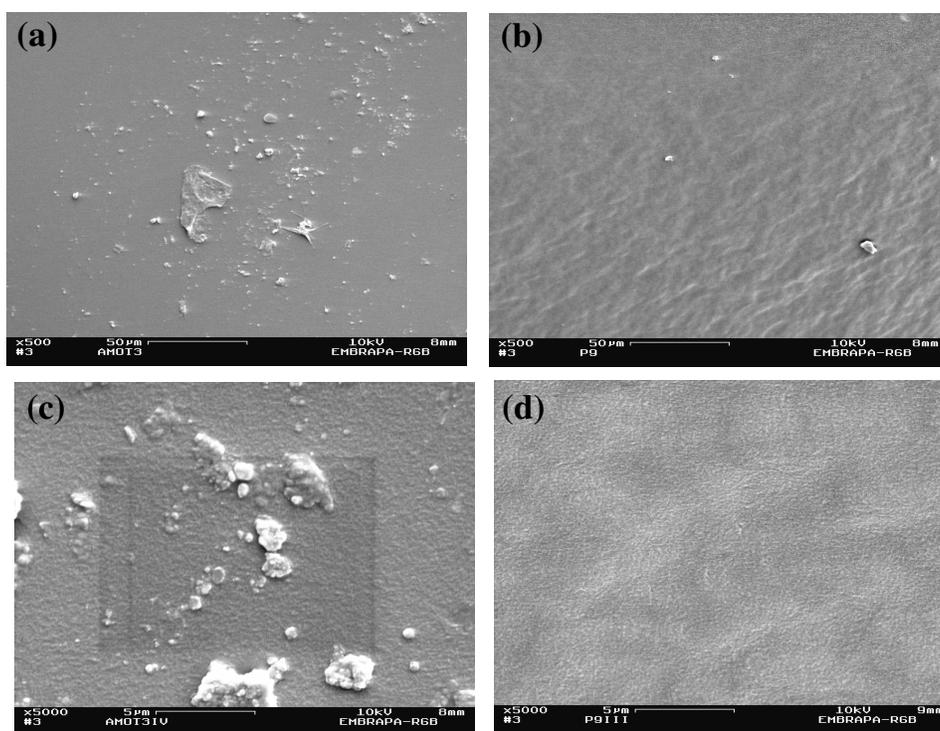
As micrografias por MEV do composto sílica-gel:POL (1:100) (Figura 48) mostram que a adição da carga, mesmo em pequena proporção, muda a superfície do polímero puro, tornando-a visivelmente rugosa.



**Figura 48.** Micrografias por MEV do composto sílica-gel:POL (1:100): (a) x500, (b) x3000, (c) x5000 e (d) x5000.

Além de tornar a superfície do polímero mais rugosa, percebe-se que a incorporação da sílica-gel não ocorre de maneira uniforme na matriz polimérica. Este fato é melhor observado nas micrografias com ampliação de 5000 vezes (Figura 48c e Figura 48d). A superfície da Figura 48c mostra a presença de partículas de sílica-gel dispersas aleatoriamente na matriz. No entanto, não foi visível a presença de partículas com as dimensões que foram observadas nas micrografias por MEV da sílica gel (Figura 30). Enquanto isso, em outra região da superfície do compósito, usando a mesma ampliação (Figura 48d), vê-se apenas a sua maior rugosidade com a incorporação da carga e nenhuma partícula de sílica-gel. Essas observações confirmam que a incorporação dessa carga não aconteceu de maneira uniforme.

A Figura 49 apresenta ainda as micrografias por MEV do compósito com sílica-gel, mas, com a proporção carga:óleo de 5:100 (m/m).

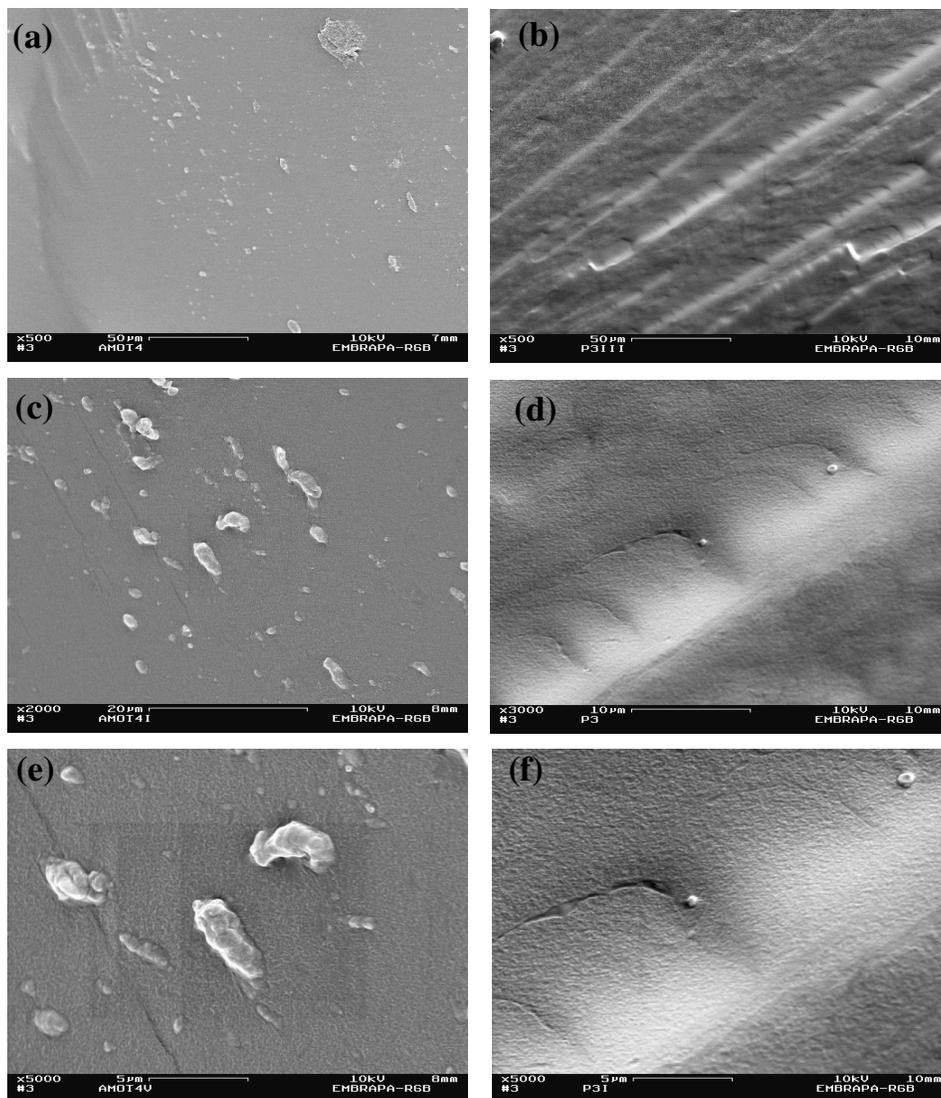


**Figura 49.** Micrografias por MEV do compósito sílica-gel:POL (5:100): (a) x500, (b) x500, (c) x5000 e (d) x5000.

Além do aumento da rugosidade da superfície do material polimérico (Figura 49b), em relação ao polímero puro, o aumento do teor de sílica-gel no compósito proporciona uma maior ocorrência das partículas da carga na superfície fraturada, evidenciada pela presença de aglomerados (Figuras 49a e

49c). Além disso, assim como observado para o compósito sílica-gel:POL (1:100), a dispersão das partículas não ocorreu de forma homogênea. Percebem-se aglomerações das partículas de forma irregular em alguns locais da superfície (Figura 49c) e em outros nenhuma partícula (Figura 49d). Isso indica que, para uma dispersão uniforme das partículas na matriz polimérica, é necessário fazer alguma modificação, seja na carga ou na matriz, para que haja compatibilização entre os constituintes do compósito.

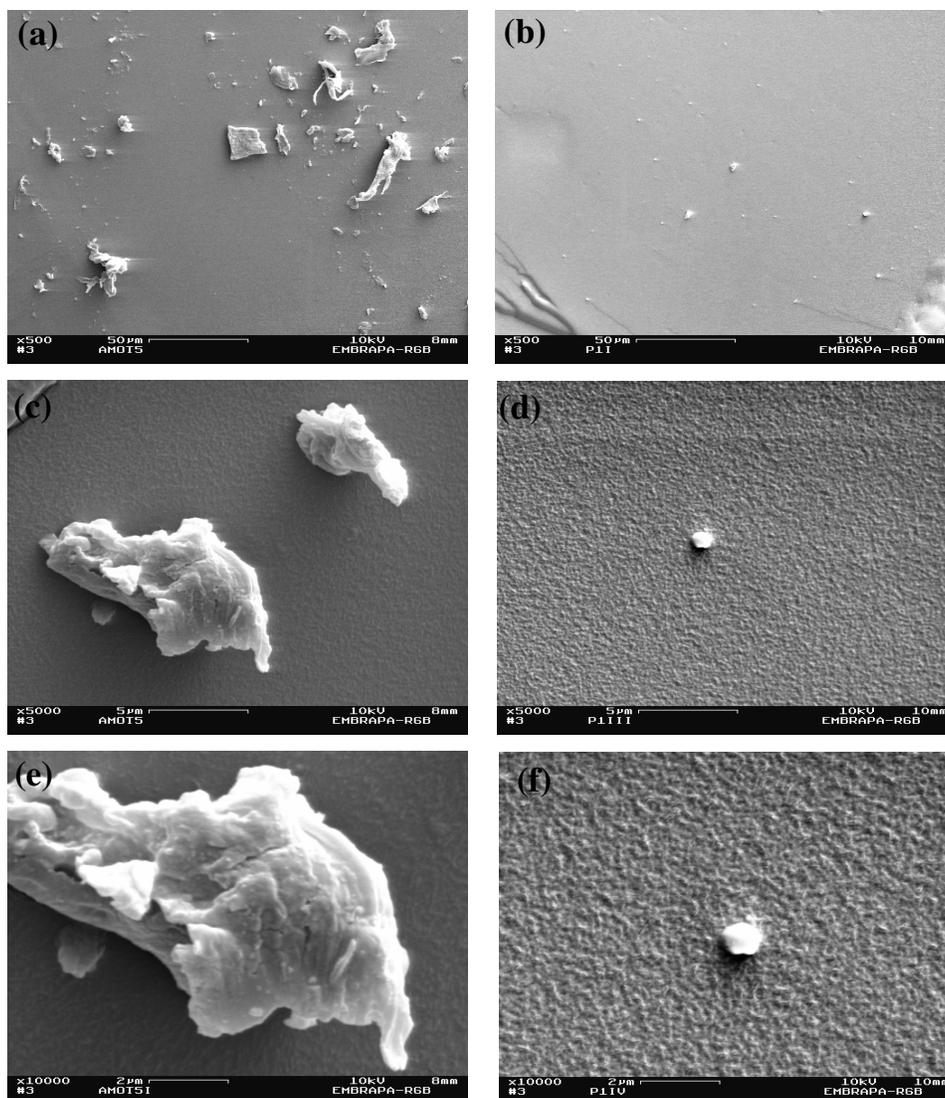
As micrografias por MEV do compósito sílica-M:POL (1:100) (Figura 50) indicam que a incorporação da sílica-M melhorou a dispersão da carga na matriz polimérica em relação a sílica-gel.



**Figura 50.** Micrografias por MEV do compósito sílica-M:POL (1:100): (a) x500, (b) x500, (c) x2000, (d) x3000, (e) x5000 e (f) x5000.

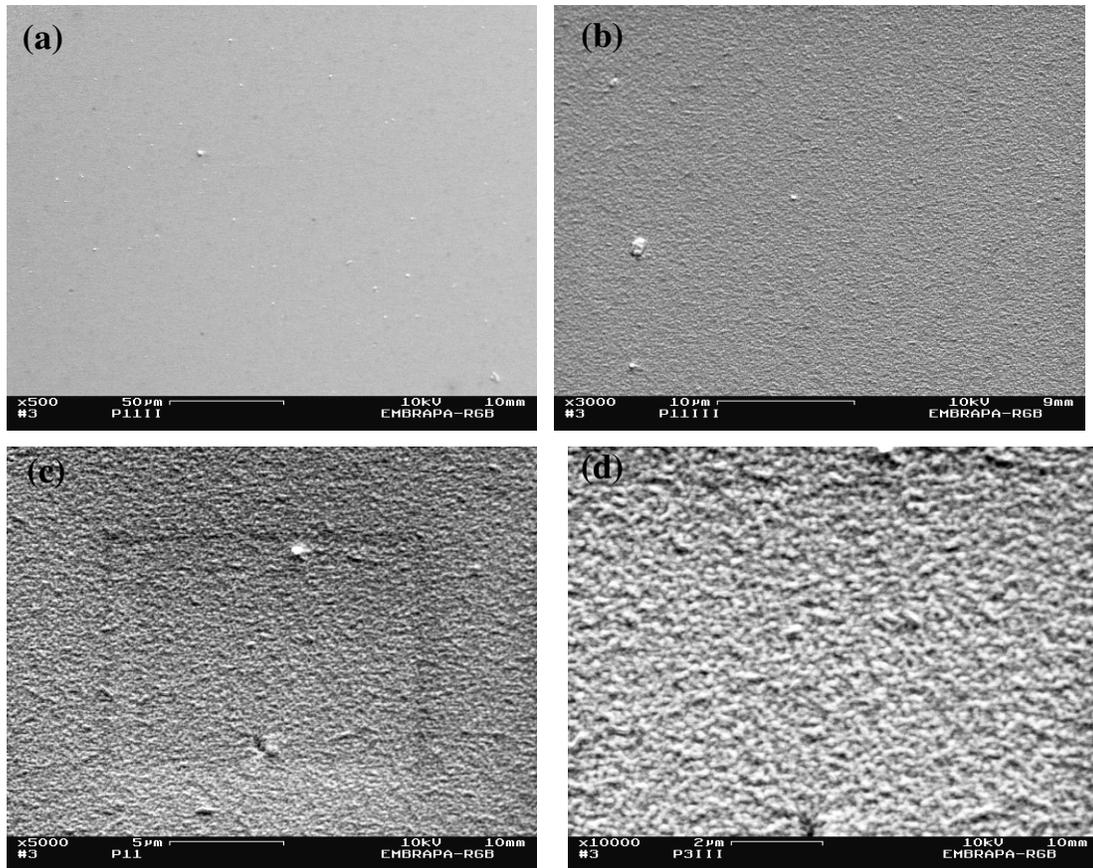
Essa melhor dispersão deve-se, provavelmente, à maior área superficial da sílica-M em relação à sílica-gel. Apesar disso, ainda se observa uma heterogeneidade na superfície do compósito que possui regiões com altas e baixas densidades da carga incorporada. As “estrias” observadas nas Figuras 50b, 50d e 50f podem ser resultantes da força utilizada para fraturar o material e que não ocorre de forma homogênea em toda a sua extensão.

O aumento do teor de sílica-M na matriz polimérica ocasionou um aglomerado das cargas (Figura 51). Percebe-se também que as partículas possuem tamanhos e formatos variados (Figuras 51e e 51f) e que existem regiões mais homogêneas (Figura 51b) que outras (Figura 51a).



**Figura 51.** Micrografias por MEV do compósito sílica-M:POL (5:100): (a) x500, (b) x500, (c) x5000, (d) x5000, (e) x10000 e (f) x10000.

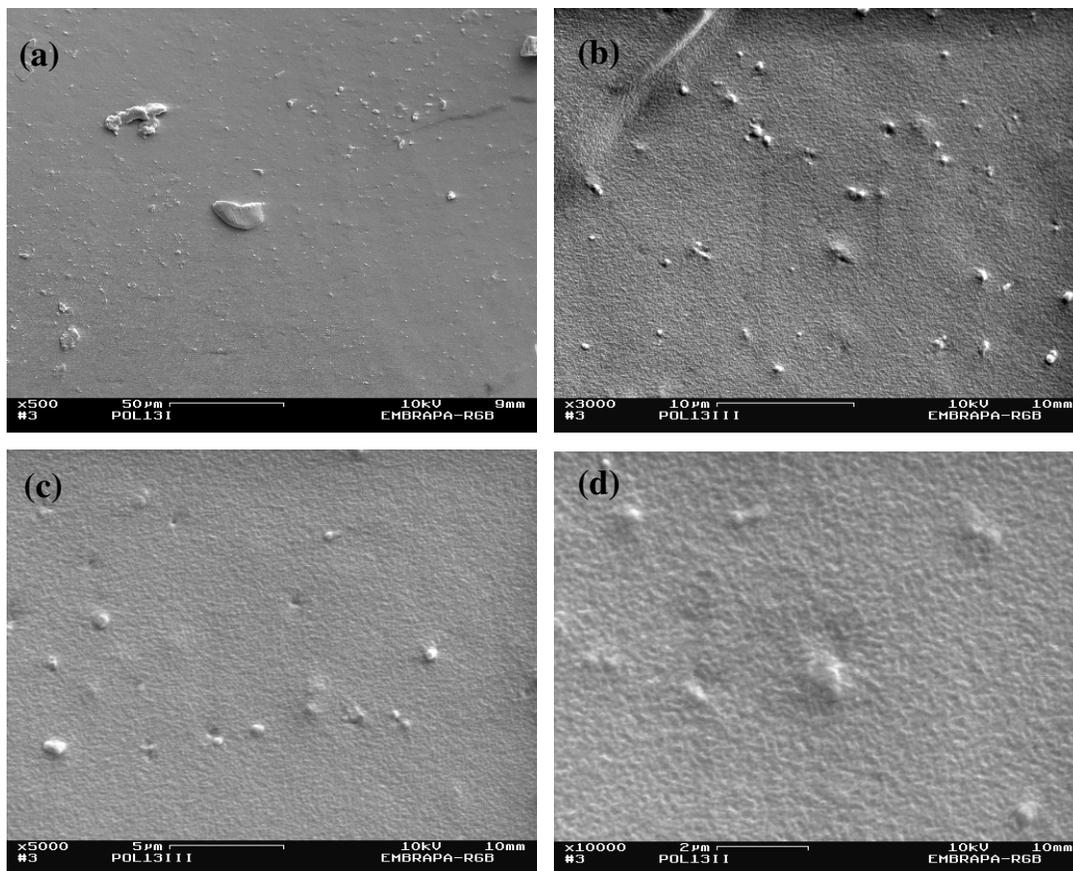
As micrografias por MEV do compósito MCM-41:POL (1:100) estão apresentadas na Figura 52.



**Figura 52.** Micrografias por MEV do compósito MCM-41:POL (1:100): (a) x500, (b) x3000, (c) x5000 e (d) x10000.

Visivelmente o compósito com MCM-41 apresenta uma superfície mais homogênea comparada a dos compósitos com o mesmo teor de sílica-gel e sílica-M. As imagens com ampliação de 500 vezes evidenciam melhor essa comparação (Figuras 48a, 50a e 52a).

O efeito ocasionado pelo aumento da concentração dessa carga na matriz pode ser observado através da Figura 53, que mostra as micrografias para o compósito com teor de MCM-41:óleo de 5:100 (m/m).



**Figura 53.** Micrografias por MEV do compósito MCM-41:POL (5:100): (a) x500, (b) x3000, (c) x5000 e (d) x10000.

As micrografias indicaram que, mesmo com o aumento da concentração da MCM-41, observa-se uma boa dispersão desta carga na matriz polimérica em relação aos compósitos com as outras cargas.

Conforme esperado, houve um aumento na dispersão das cargas inorgânicas com o aumento da área superficial destas. No entanto, ficou evidente a necessidade da realização de uma modificação prévia para uma melhor compatibilização entre a matriz polimérica orgânica e as cargas inorgânicas de reforço.

### 4.3.3. Caracterização Térmica

As propriedades térmicas dos materiais em estudo foram investigadas, por termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termomecânica (TMA), e serão descritas nessa ordem. Também foi realizado

um estudo da cinética de degradação térmica dos materiais obtidos, que será apresentado ao final da análise termogravimétrica.

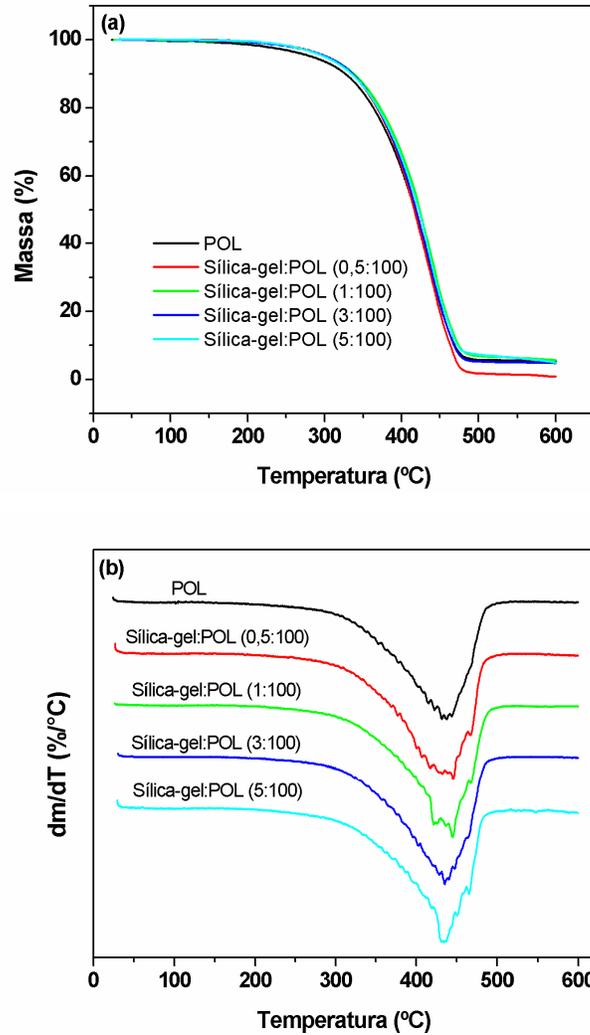
Dependendo da aplicação em que o material polimérico será utilizado, eles podem ser expostos a uma variedade de circunstâncias ambientais, nas quais são submetidos à degradação térmica ou, preferencialmente, decomposição oxidativa, devido à menor energia de ativação requerida para esta.<sup>106</sup>

Portanto, o estudo da estabilidade térmica de polímeros é uma área muito importante do ponto de vista científico e tecnológico, e um melhor entendimento da degradação polimérica garante uma vida longa aos produtos.<sup>34</sup>

Neste trabalho, foram avaliadas a decomposição dos materiais obtidos, tanto em atmosfera inerte (hélio), quanto em atmosfera ambiente (oxidativa) por TG. Nas duas análises foi utilizada a razão de aquecimento de 10 °C/min. De acordo com Jayadas e Nair,<sup>131</sup> muitos estudos mostram que esta é a razão de aquecimento que fornece melhores informações sobre o comportamento térmico dos materiais.

As Figuras 54, 55 e 56 mostram as curvas que descrevem a degradação térmica dos compósitos com sílica-gel, sílica-M e MCM-41, respectivamente. Todas essas curvas foram plotadas juntamente a curva do POL para avaliar a degradação térmica do material polimérico obtido a partir do óleo de linhaça em função do conteúdo de carga inorgânica adicionado.

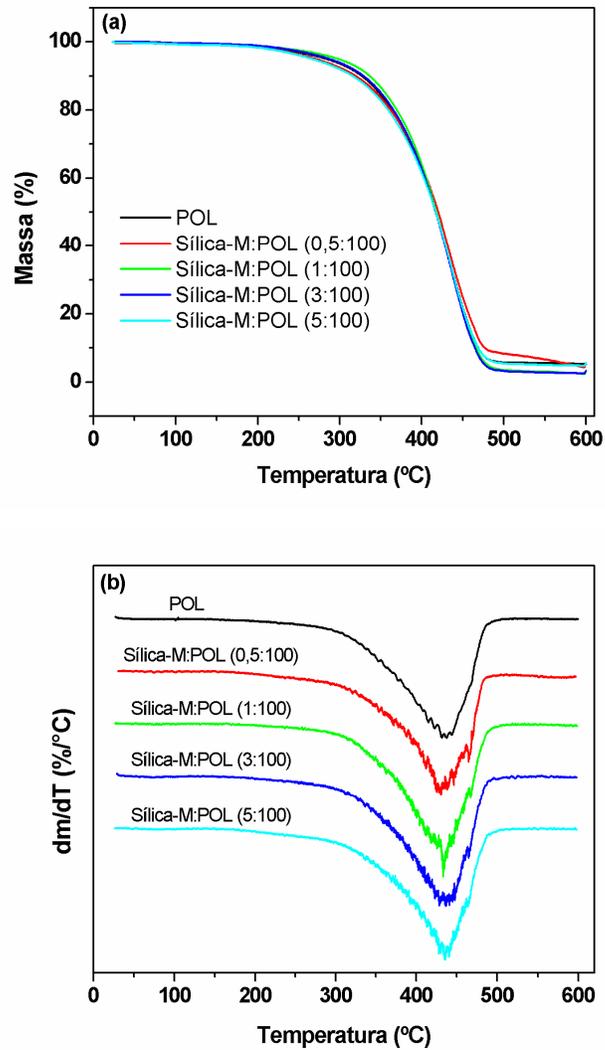
As Tabelas 14, 15 e 16 com os valores de  $T_d$  e massas residuais, após a degradação térmica, obtidos das curvas (a) TG e (b) DTG dos respectivos materiais estão apresentadas logo após às respectivas figuras.



**Figura 54.** Curvas (a) TG e (b) DTG do POL e dos compósitos com sílica-gel, em atmosfera inerte. Razão de aquecimento: 10 °C/min.

**Tabela 14.** Valores de  $T_d$  e massa residual do POL e dos compósitos com sílica-gel.

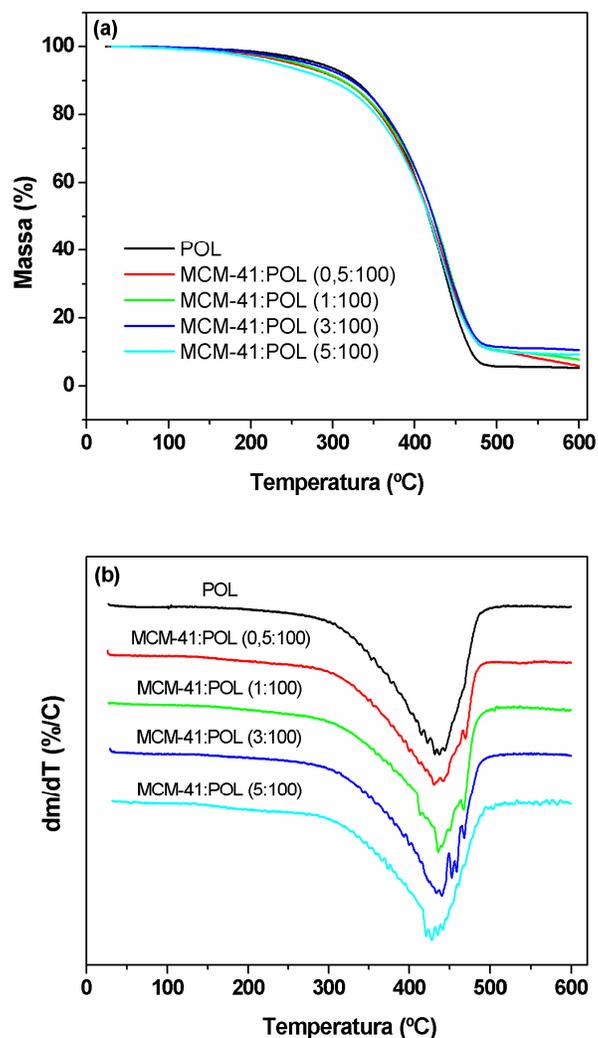
Amostra	$T_d$ (°C)	Massa residual (%)
POL	437	4,9
Sílica-gel:POL (0,5:100)	434	0,4
Sílica-gel:POL (1:100)	444	5,6
Sílica-gel:POL (3:100)	435	4,6
Sílica-gel:POL (5:100)	431	4,5



**Figura 55.** Curvas (a) TG e (b) DTG do POL e dos compósitos com sílica-M, em atmosfera inerte. Razão de aquecimento: 10 °C/min.

**Tabela 15.** Valores de  $T_d$  e massa residual do POL e dos compósitos com sílica-M.

Amostra	$T_d$ (°C)	Massa residual (%)
POL	437	4,9
Sílica-M:POL (0,5:100)	425	6,3
Sílica-M:POL (1:100)	434	4,0
Sílica-M:POL (3:100)	436	3,7
Sílica-M:POL (5:100)	439	6,2



**Figura 56.** Curvas (a) TG e (b) DTG do POL e dos compósitos com MCM-41, em atmosfera inerte. Razão de aquecimento: 10 °C/min.

**Tabela 16.** Valores de  $T_d$  e massa residual do POL e dos compósitos com MCM-41.

Amostra	$T_d$ (°C)	Massa residual (%)
POL	437	4,9
MCM-41:POL (0,5:100)	430	5,6
MCM-41:POL (1:100)	437	7,6
MCM-41:POL (3:100)	436	10,3
MCM-41:POL (5:100)	427	9,1

Pode-se observar pelas curvas TG dos materiais polymerizados, Figuras 54, 55 e 56 (a), apenas uma etapa de degradação. Além disso, elas

evidenciam que a presença das cargas inorgânicas não interferiu na estabilidade térmica dos materiais.

Resultado semelhante foi obtido em trabalho realizado por Lligadas *et. al.*,<sup>13</sup> no qual foi descrita a síntese de compósitos do óleo de linhaça com nanocargas inorgânicas. Os autores avaliaram a influência da presença da carga na degradação térmica dos materiais, em atmosferas de nitrogênio e de ar. Eles também observaram apenas uma etapa de degradação para os compósitos em atmosfera inerte, que foi atribuída à degradação da rede polimérica reticulada, sugerindo que a presença das cargas inorgânicas não altera significativamente o mecanismo de degradação dos polímeros de óleo de linhaça.

A degradação térmica é um processo que ocorre por um mecanismo radicalar e envolve a degradação das moléculas a produtos de baixo peso molecular. A degradação térmica está relacionada ao tamanho das cadeias carbônicas.<sup>106</sup>

Apesar da aparente única etapa de degradação mostrada pelas curvas TG, os largos picos das curvas DTG indicam que, provavelmente, ocorre uma sucessão de etapas de degradação relacionadas à quebra das cadeias poliméricas de variados tamanhos, indicando que os polímeros obtidos devem apresentar uma larga distribuição de massa molecular.

Dentre as técnicas que podem ser usadas em reações de polimerização, uma das mais utilizadas industrialmente é a polimerização em massa, que emprega apenas monômero e iniciador, sem a presença de qualquer diluente. As vantagens desta técnica incluem a facilidade, o baixo custo e a formação de polímeros com poucos contaminantes residuais. Essa foi a técnica empregada na preparação do POL e dos compósitos.<sup>129</sup>

Nesse tipo de polimerização, há problemas para o controle da temperatura e para a uniformidade das condições de reação, ocasionando heterogeneidade no tamanho das macromoléculas formadas. O peso molecular dos polímeros se apresenta sempre com larga curva de distribuição e ocorre a formação de polímero reticulado. A dificuldade de remoção de vestígios de monômero e de iniciador é uma das desvantagens da polimerização em massa.<sup>129</sup>

Portanto, o largo pico obtido pelas curvas DTG confirma o resultado esperado de acordo com a técnica de polimerização utilizada neste trabalho.

Geralmente, no caso de compósitos híbridos, os valores para a massa residual estão diretamente relacionados ao teor de carga inorgânica no compósito. Pelos valores apresentados nas tabelas 14, 15 e 16, verifica-se que a massa residual para os compósitos não segue a tendência esperada de aumento com o aumento do teor da carga inorgânica. Essas diferenças nas perdas de massa, também podem estar relacionadas à distribuição de massa molecular de cada material e à heterogeneidade na dispersão das partículas. No entanto, uma análise mais detalhada a respeito disso não pôde ser feita, uma vez que não foram determinadas as curvas de distribuição de massa molecular dos materiais.

É sabido que a incorporação de sílica e silicatos em materiais poliméricos confere maior estabilidade térmica a estes. Mas, neste trabalho, a adição das cargas inorgânicas não interferiu na estabilidade térmica dos polímeros. Entretanto, trabalhos na literatura sugerem que a modificação das cargas inorgânicas, para obter uma melhor compatibilização entre os constituintes dos compósitos, é essencial para aumentar a sua estabilidade térmica.<sup>13,37,78,80</sup> Dessa forma, os resultados obtidos nesta pesquisa devem estar relacionados à falta de interação entre a carga inorgânica e a matriz polimérica, uma vez que não foi realizado nenhum tipo de modificação neste sentido.

Além disso, de acordo com Akcelrud,<sup>130</sup> a estabilidade térmica está relacionada à flexibilidade das cadeias do polímero. À medida que a temperatura aumenta, as moléculas adquirem energia suficiente para romper ligações intermoleculares. Cadeias mais flexíveis adquirem mobilidade mais facilmente. Em cadeias mais rígidas, será preciso uma temperatura mais elevada para que ocorra a degradação.

Sabendo disso, pode-se estabelecer uma relação entre a estabilidade térmica e a resistência mecânica dos materiais, que também está relacionada à rigidez das cadeias. Uma aproximação teórica supõe que a resistência mecânica em uma camada de polímero, na superfície da carga, é muito mais elevada do que no restante do polímero. Esta camada, que está fisicamente

adsorvida na superfície da carga inorgânica, torna-se mais rígida pela sua afinidade com as superfícies do enchimento.<sup>4</sup> Essa aproximação explica o aumento da estabilidade térmica conferido pelas cargas inorgânicas organicamente modificadas. Confirmando que a falta de afinidade entre os constituintes dos compósitos deve ser responsável pelo não aumento da sua estabilidade térmica.

Além disso, de acordo com essa aproximação teórica, cargas com elevadas áreas superficiais, devem aumentar ainda mais a estabilidade térmica dos materiais, uma vez que a área do polímero adsorvido é maior. No entanto, não foram observadas diferenças na estabilidade dos materiais com cargas inorgânicas de diferentes áreas superficiais, confirmando a não interação entre os constituintes dos compósitos.

A estabilidade à decomposição oxidativa dos materiais sintetizados também foi avaliada. Vale destacar que, em atmosfera oxidativa, a decomposição é muito mais complexa, devido à ação do oxigênio e, por isso, curvas muito mais complexas e de difícil interpretação são obtidas.

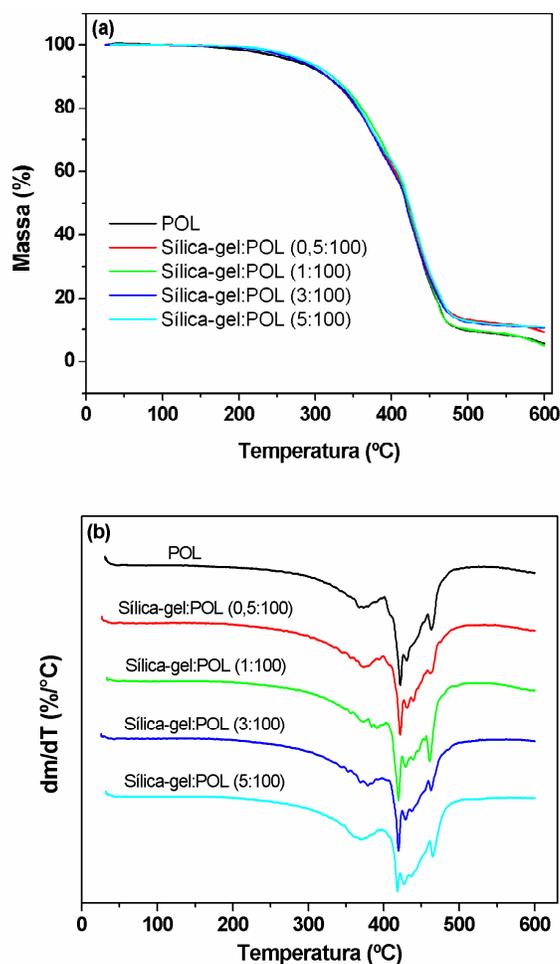
Essa complexidade das curvas obtidas em atmosfera oxidativa é comum a polímeros. De acordo com Bockhorn *et. al.*<sup>132</sup> o polietileno (PE), por exemplo, em atmosfera inerte, apresenta somente uma etapa de degradação, enquanto que em atmosfera oxidativa exibe quatro principais etapas.

A degradação por oxidação térmica de polímeros consiste basicamente de dois tipos de reações que ocorrem simultaneamente. Uma consiste na quebra das ligações, causando uma redução do peso molecular dos polímeros (degradação térmica) e a outra é a quebra das ligações C-C no final das cadeias carbônicas, gerando produtos voláteis.<sup>133</sup>

As curvas TG e DTG dos materiais poliméricos, realizadas em atmosfera ambiente, estão apresentadas nas Figuras 57, 58 e 59, para os três tipos de carga. As Tabelas 17, 18 e 19 com os valores correspondentes de  $T_d$  e massa residual, após a degradação térmica, dos materiais são apresentadas logo em seguida às respectivas figuras.

Para a decomposição oxidativa, o mecanismo envolvido é mais complexo e conseqüentemente as curvas DTG apresentam diversos picos, sendo que a  $T_d$  dos três picos mais nítidos são apresentados nas tabelas. No

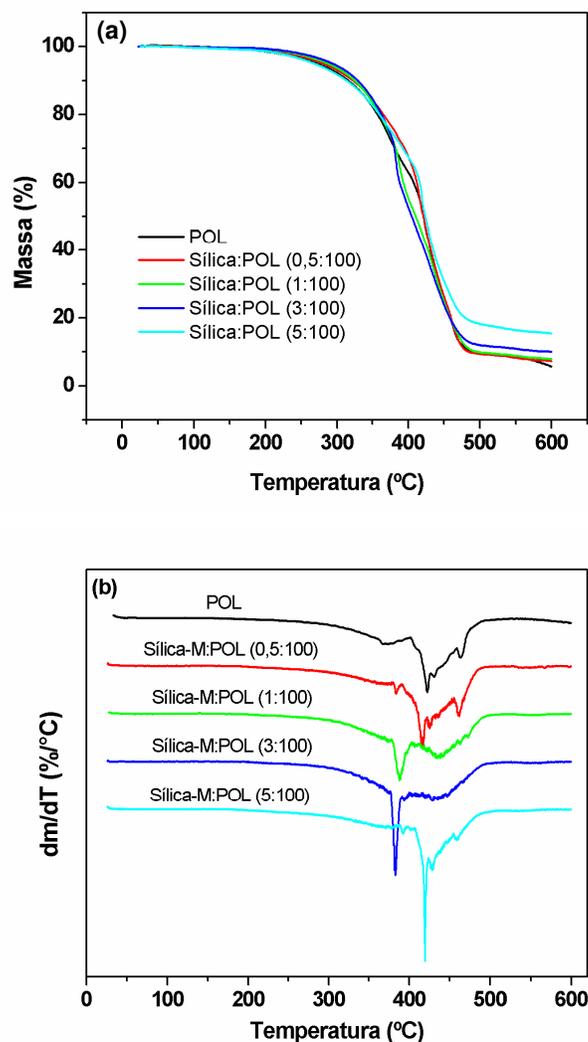
entanto, para o cálculo da perda de massa referente a cada etapa da degradação, é necessária a delimitação dessas etapas. E, como pode se observar pelas curvas DTG, essas etapas não são bem definidas e não sendo possível o cálculo para cada uma delas. Dessa forma, nas tabelas, estão apresentados apenas os dados relacionados à massa residual total da decomposição.



**Figura 57.** Curvas (a) TG e (b) DTG do POL e dos compósitos com sílica-gel, em atmosfera ambiente. Razão de aquecimento: 10 °C/min.

**Tabela 17.** Valores de  $T_d$  e massa residual do POL e dos compósitos com sílica-gel.

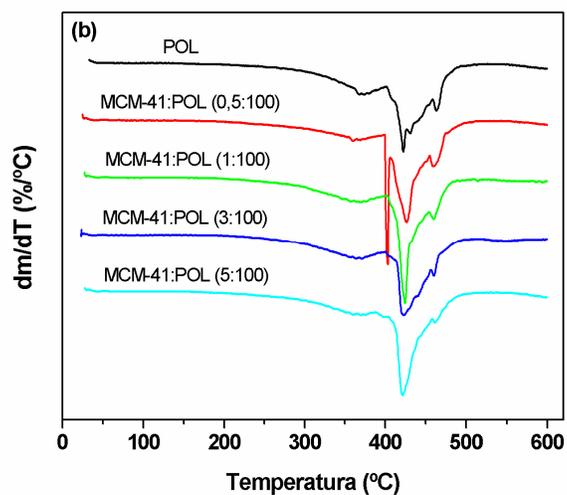
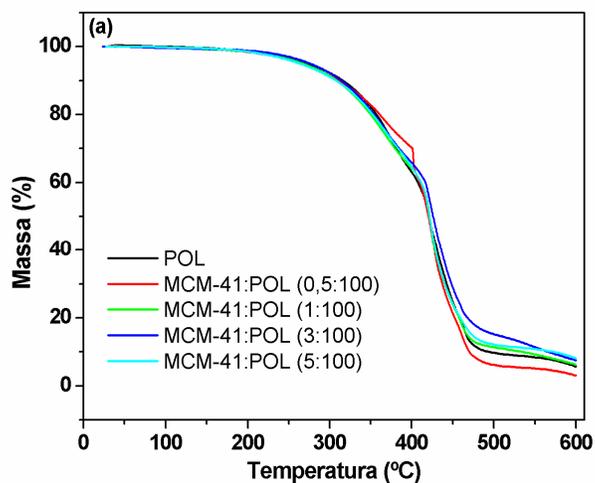
Amostra	$T_d^1$ (°C)	$T_d^2$ (°C)	$T_d^3$ (°C)	Massa residual (%)
POL	371	423	463	5,3
Sílica-gel:POL (0,5:100)	375	422	462	8,9
Sílica-gel:POL (1:100)	384	420	461	5,1
Sílica-gel:POL (3:100)	379	420	463	10,4
Sílica-gel:POL (5:100)	371	418	465	10,6



**Figura 58.** Curvas (a) TG e (b) DTG do POL e dos compósitos com sílica-M, em atmosfera ambiente. Razão de aquecimento: 10 °C/min.

**Tabela 18.** Valores de  $T_d$  e massa residual do POL e dos compósitos com sílica-M.

Amostra	$T_d^1$ (°C)	$T_d^2$ (°C)	$T_d^3$ (°C)	Massa residual (%)
POL	371	423	463	5,3
Sílica-M:POL (0,5:100)	384	416	461	7,0
Sílica-M:POL (1:100)	388	434	463	7,7
Sílica-M:POL (3:100)	483	428	-	9,8
Sílica-M:POL (5:100)	392	417	459	15,3



**Figura 59.** Curvas (a) TG e (b) DTG do POL e dos compósitos com MCM-41, em atmosfera ambiente. Razão de aquecimento: 10 °C/min.

**Tabela 19.** Valores de  $T_d$  e massa residual do POL e dos compósitos com MCM-41.

Amostra	$T_d^1$ (°C)	$T_d^2$ (°C)	$T_d^3$ (°C)	Massa residual (%)
POL	371	423	463	5,3
MCM-41:POL (0,5:100)	364	426	460	2,9
MCM-41:POL (1:100)	369	424	460	6,2
MCM-41:POL (3:100)	370	426	460	7,6
MCM-41:POL (5:100)	370	423	461	8,0

As curvas DTG obtidas para todos os materiais polimerizados evidenciam que a decomposição em atmosfera ambiente envolve uma série de reações de degradação que se sobrepõem.

Como visto, a degradação térmica está relacionada ao tamanho das cadeias carbônicas. Já, no caso da degradação oxidativa, diversos fatores têm influencia direta na estabilidade do material. De acordo com Singh e Sharma,<sup>133</sup> as primeiras etapas de degradação oxidativa dependem fortemente de impurezas presentes após o processo de síntese, como por exemplo, frações insaturadas e subprodutos com grupos funcionais (cetonas, aldeídos etc), que podem ser formados na reação de síntese.

Semelhante ao observado para o óleo, a primeira etapa de degradação dos compósitos deve estar relacionada à produção de radicais alquil, que reagem com oxigênio para formar peróxidos e hidroperóxidos. Essas reações ocorrem preferencialmente nas insaturações.<sup>106</sup>

Gugumus *et al.*<sup>134</sup> propuseram um modelo de oxidação heterogênea baseado na formação de hidroperóxidos e na difusão da oxidação de um domínio amorfo para outros domínios amorfos vizinhos. Esses autores consideraram que a concentração de hidroperóxidos se torna rapidamente constante não sendo necessária, portanto, uma alta quantidade de frações insaturadas para o desencadeamento dessas reações.

A segunda etapa, com maior perda de massa está associada, provavelmente, à decomposição das cadeias carbônicas. Esta etapa ocorre numa faixa de temperatura semelhante à obtida para a degradação térmica em atmosfera inerte, evidenciando que se tratam das mesmas reações. No entanto, na presença de oxigênio, essas reações devem estar sobrepostas com a produção de componentes voláteis. E o terceiro estágio de decomposição corresponde à degradação e conseqüente volatilização das cadeias menores resultantes do segundo estágio.

Para os compósitos com sílica gel observa-se um comportamento muito semelhante no mecanismo de degradação oxidativa independentemente do teor da carga, evidenciado pela semelhança nas curvas DTG (Figura 57b), inclusive em relação ao polímero sem adição de carga.

Já, para os compósitos com sílica-M as curvas DTG (Figura 58b) apresentaram perfis muito diferentes, indicando que o mecanismo de degradação foi fortemente influenciado pela presença desta carga. Observa-se claramente um aumento na intensidade e na definição do pico relacionado à primeira etapa de degradação com o aumento do teor da carga, com exceção do compósito sílica-M:POL (5:100), no qual esta etapa praticamente desaparece. Essas curvas sugerem que existem pelo menos três diferentes mecanismos para os compósitos com sílica-M. O compósito sílica-M:POL (0,5:100) parece seguir o mesmo mecanismo obtido para o POL, devido ao baixo teor de carga. Entretanto, a partir da concentração de 1:100 carga:óleo, ocorre modificação do mecanismo de degradação.

O mecanismo de decomposição, como também o mecanismo da reação de polimerização podem interferir na degradação térmica. No segundo caso, a síntese dos materiais poderia gerar diferentes compostos que, por sua vez, teriam diferentes mecanismos de degradação.

No caso dos compósitos com MCM-41, também pôde ser observado que a incorporação das cargas altera o mecanismo de decomposição. Um comportamento peculiar foi obtido para o compósito MCM-41:POL (1:100), que diferentemente dos outros compósitos apresentou um pico fino e intenso. Este pico pode estar relacionado à presença de alguma impureza. No entanto, o espectro Raman deste material não indicou nenhuma diferença em relação aos outros materiais.

De uma maneira geral, as curvas DTG demonstram mudanças no mecanismo de degradação térmica com a incorporação das cargas na matriz polimérica. Entretanto, não dá para afirmar se houve aumento na estabilidade térmica em nenhum dos compósitos.

Em um estudo realizado por Lligadas *et. al.*,<sup>13</sup> também não foi observado qualquer aumento na estabilidade térmica dos materiais até, aproximadamente, 450 °C, onde tem início a última etapa de degradação que termina acima de 600 °C. Os autores observaram um pequeno aumento na estabilidade dos compósitos com teor de carga acima de 5%. Eles atribuíram este aumento na estabilidade ao efeito do confinamento das cadeias no interior da estrutura (em gaiola) da carga inorgânica. Os autores discutem ainda que a ligação das

cadeias com o interior da estrutura das cargas é crucial para melhorar a estabilidade térmica dos compósitos, pois retarda o movimento das cadeias em temperaturas elevadas.

Então, diversos fatores podem ter influenciado a impossibilidade de observação do aumento da estabilidade, na última etapa de degradação dos compósitos aqui estudados. Primeiramente, a falta de interação entre a fase orgânica e inorgânica, uma vez que essa ligação é fundamental para o aumento da estabilidade. Outro fator pode ser a concentração da carga inorgânica, uma vez que no trabalho mencionado anteriormente,<sup>13</sup> os autores só observaram aumento da estabilidade para compósitos com concentração de carga acima de 5%. Além disso, outro motivo pode ter sido a faixa de temperatura de realização das curvas, que é normalmente utilizada para materiais poliméricos (até 600 °C), pois o final do último evento térmico no trabalho dos autores, ocorre após essa temperatura.

Este último fator citado parece ser a explicação da não linearidade nos valores obtidos para a massa residual dos compósitos. Diferentemente do que ocorreu na degradação em atmosfera inerte, a tendência no aumento das massas residuais com o aumento do teor da carga parece ter um comportamento mais diretamente proporcional, com a exceção de poucos compósitos. Neste caso, essa diferença não pode ser atribuída, provavelmente, à polidispersividade dos materiais, pois o tamanho das cadeias não é um fator determinante para a decomposição oxidativa, como é para a degradação térmica em atmosfera inerte.

Para entender melhor a degradação térmica dos compósitos preparados, foi feito um estudo cinético da degradação térmica desses materiais.

O estudo das velocidades das reações químicas é chamado de cinética química. Na cinética química, são investigados os estágios intermediários do processo e não apenas os estágios inicial e final.<sup>135</sup>

De maneira geral, as velocidades das reações dependem da temperatura. A observação qualitativa é que muitas reações acontecem mais rapidamente quando a temperatura é aumentada. O efeito quantitativo da temperatura em uma velocidade de reação foi identificado por Svante Arrhenius. Ele descobriu que obtinha uma linha reta se colocasse em gráfico o

logaritmo da constante de velocidade ( $k$ ) *versus* o inverso da temperatura absoluta. Em outras palavras,

$$\ln k = \text{intercepto} + \text{inclinação} \times 1/T$$

onde: a interseção é designada  $\ln A$  e a inclinação é designada por  $-E_a/R$ , sendo  $R$  a constante dos gases.

Então a equação empírica de Arrhenius é:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

As duas constantes,  $A$  e  $E_a$ , são conhecidas como os parâmetros de Arrhenius da reação e são encontrados experimentalmente:  $A$  é chamado de fator pré-exponencial, ou fator de frequência, e  $E_a$  é a energia de ativação.<sup>135</sup>

A  $E_a$  é quantidade mínima de energia cinética que as moléculas devem possuir para reagir. A energia é transferida por meio das colisões entre as moléculas. O fator de frequência traduz o número de colisões e a probabilidade delas possuírem uma orientação favorável para que ocorra a reação. Em temperaturas mais altas, teremos um número maior de moléculas com um mínimo de energia cinética para reagir.<sup>135,136</sup>  $A$  e  $E_a$  são praticamente independentes de  $T$ , mas dependem da reação que está sendo estudada.<sup>135</sup>

Para reações que dão uma linha reta, quando  $\ln k$  é colocado em um gráfico com  $1/T$ , dizemos que elas apresentam comportamento de Arrhenius<sup>135</sup> e esse gráfico é usado para determinar os parâmetros de Arrhenius da reação.

Este modelo cinético foi baseado em reações homogêneas, ou seja, reações que se processam no interior de uma fase gasosa ou líquida. No entanto, foi constatado que uma grande variedade de reações, e não apenas aquelas homogêneas, apresentam comportamento de Arrhenius.<sup>135</sup> Portanto, assume-se que o modelo cinético de reações homogêneas em fase líquida ou gasosa, pode ser usado na análise da decomposição de sólidos.

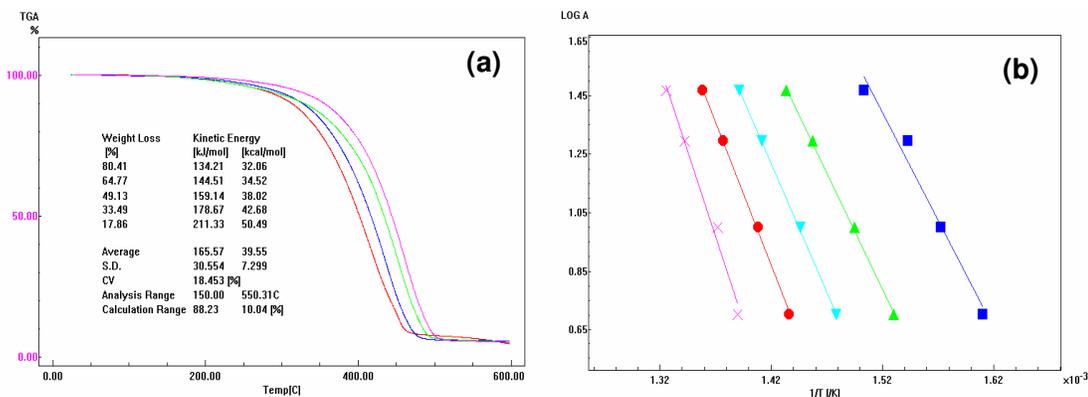
O estudo cinético de decomposição térmica de materiais poliméricos através da TG tem sido uma ferramenta útil para calcular os parâmetros cinéticos envolvidos no processo de degradação.<sup>137</sup>

O método desenvolvido por Ozawa<sup>138</sup> é uma forma de se obter os parâmetros cinéticos da reação através da análise termogravimétrica, sendo este método baseado em múltiplas curvas que utilizam diferentes taxas de aquecimento.

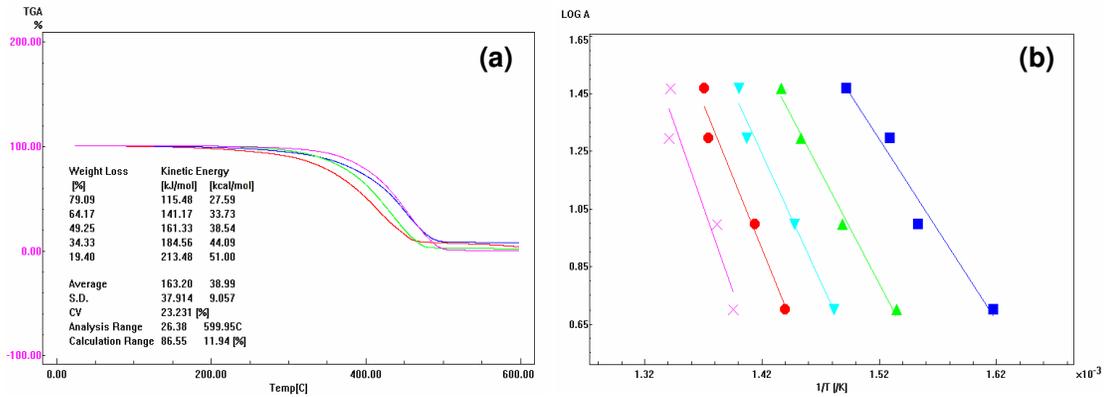
Nesse método, o logaritmo da razão de aquecimento ( $\beta$ ) é plotado em função do inverso da temperatura. A energia de ativação é calculada por meio do coeficiente angular da reta obtida e a extrapolação dessa reta fornece o fator pré-exponencial ( $A$ ).

Nesse sentido, o método não isotérmico de Ozawa foi utilizado para um estudo da cinética de degradação térmica de todos os materiais sintetizados. Para a realização deste estudo foram obtidas curvas TG referentes às decomposições térmicas dos compósitos e do POL, nas razões de aquecimento ( $\beta$ ) de 5, 10, 20 e 30 °C min<sup>-1</sup>. Os parâmetros cinéticos obtidos foram: energia de ativação ( $E_a$ ), ordem de reação ( $n$ ) e fator de freqüência ( $A$ ).

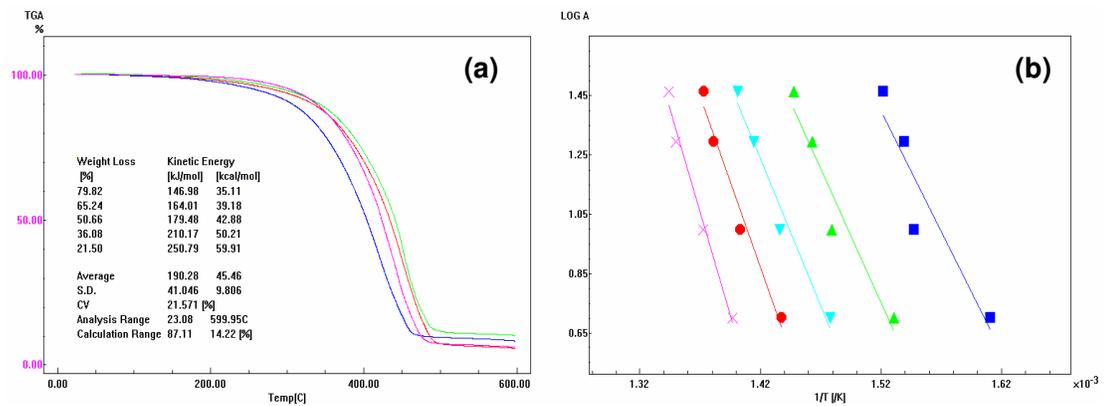
As quatro curvas TG, nas diferentes taxas de aquecimento, para o POL e para os compósitos sílica-gel:POL, estão apresentadas nas Figuras 60 a 64 (a), juntamente com o gráfico que mostra a correlação entre o log  $\beta$  versus  $1/T$  e o inverso da temperatura, Figuras 60 a 64 (b). Destes gráficos foi calculado o valor da  $E_a$  em várias etapas da decomposição, aproximadamente, 20, 35, 50, 65 e 80% de conversão da reação de decomposição dos compósitos.



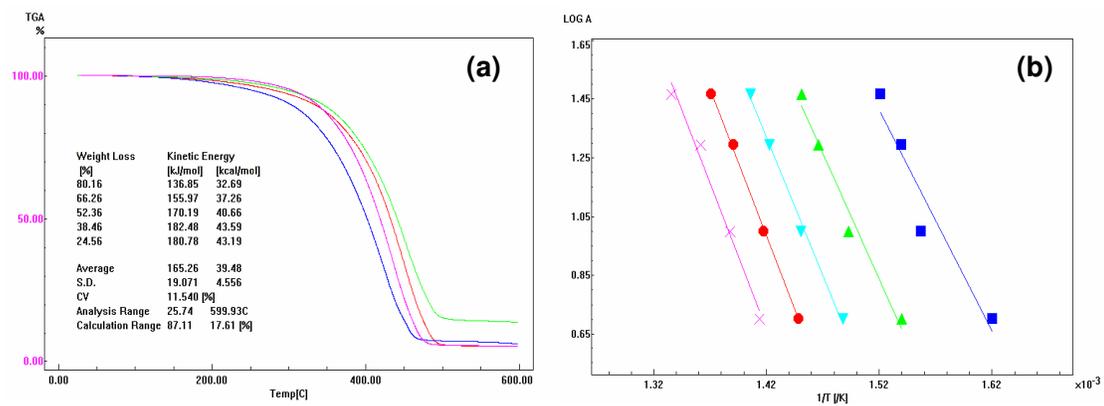
**Figura 60.** (a) Curvas TG do POL nas diferentes taxas de aquecimento; (b) gráfico log  $\beta$  versus  $1/T$  para o POL.



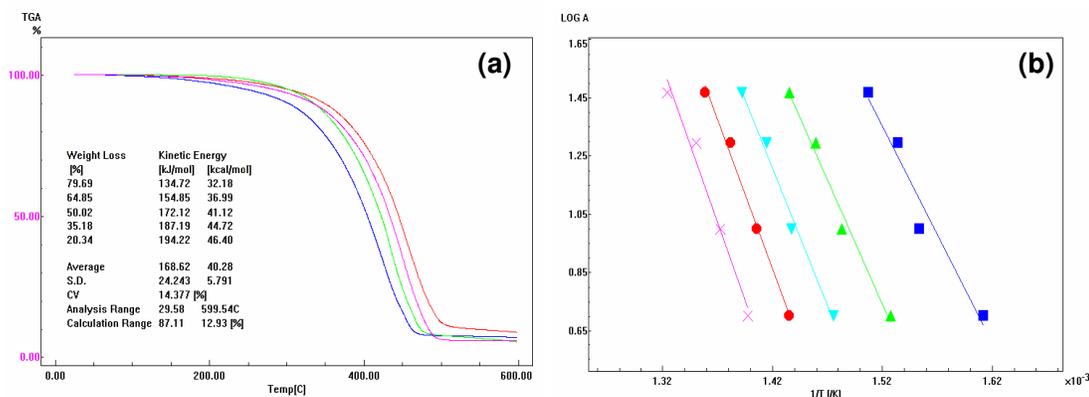
**Figura 61.** (a) Curvas TG para o composto sílica-gel:POL (0,5:100) nas diferentes taxas de aquecimento; (b) gráfico  $\log \beta$  versus  $1/T$  para o composto sílica-gel:POL (0,5:100).



**Figura 62.** (a) Curvas TG para o composto sílica-gel:POL (1:100) nas diferentes taxas de aquecimento; (b) gráfico  $\log \beta$  versus  $1/T$  para o composto sílica-gel:POL (1:100).



**Figura 63.** (a) Curvas TG para o composto sílica-gel:POL (3:100) nas diferentes taxas de aquecimento; (b) gráfico  $\log \beta$  versus  $1/T$  para o composto sílica-gel:POL (3:100).



**Figura 64.** (a) Curvas TG para o composto sílica-gel:POL (5:100) nas diferentes taxas de aquecimento; (b) gráfico  $\log \beta$  versus  $1/T$  para o composto sílica-gel:POL (5:100).

As curvas TG apresentaram perfis similares de decomposição térmica e, aparentemente, apenas uma etapa de degradação, entre 250 e 500 °C.

Os valores das  $T_d$ , que foram obtidos dos mínimos locais das curvas DTG, para a decomposição do POL e dos compostos sílica-gel:POL nas diferentes taxas de aquecimento ( $\beta$ ) estão apresentados na Tabela 20.

**Tabela 20.** Valores de  $T_d$  para o POL e para os compostos sílica-gel:POL.

Amostra	$T_d$ (°C)	$T_d$ (°C)	$T_d$ (°C)	$T_d$ (°C)
	$\beta = 5 \text{ °C min}^{-1}$	$\beta = 10 \text{ °C min}^{-1}$	$\beta = 20 \text{ °C min}^{-1}$	$\beta = 30 \text{ °C in}^{-1}$
POL	417	436	448	456
Sílica-gel:POL (0,5:100)	416	446	453	452
Sílica-gel:POL (1:100)	419	444	448	452
Sílica-gel:POL (3:100)	428	435	453	451
Sílica-gel:POL (5:100)	429	431	448	452

Observa-se que, em geral, ocorrem apenas pequenas diferenças nas  $T_d$  dos materiais com diferentes composições para uma mesma taxa de aquecimento. Todavia, nota-se que, quanto maior o valor de  $\beta$ , maior é a  $T_d$ . Isso se deve ao fato da amostra necessitar de um menor tempo para atingir uma dada temperatura com maiores razões de aquecimento.<sup>138</sup>

A Tabela 21 apresenta os parâmetros fornecidos pelo estudo cinético da degradação térmica para o POL e para os compósitos com sílica-gel, realizado pelo método não-isotérmico de Ozawa.

**Tabela 21.** Valores dos parâmetros cinéticos determinados pelo método de Ozawa.

Amostra	$E_a$ (KJ/mol)	$E_a$ (Kcal/mol)	$N$	$A$ ( $\text{min}^{-1}$ )
POL	165,57	39,55	5	$1,503 \cdot 10^{11}$
Sílica-gel:POL (0,5:100)	163,20	38,99	5	$1,001 \cdot 10^{11}$
Sílica-gel:POL (1:100)	190,28	45,46	5	$9,076 \cdot 10^{12}$
Sílica-gel:POL (3:100)	165,26	39,48	5	$1,605 \cdot 10^{11}$
Sílica-gel:POL (5:100)	168,62	40,28	5	$1,661 \cdot 10^{11}$

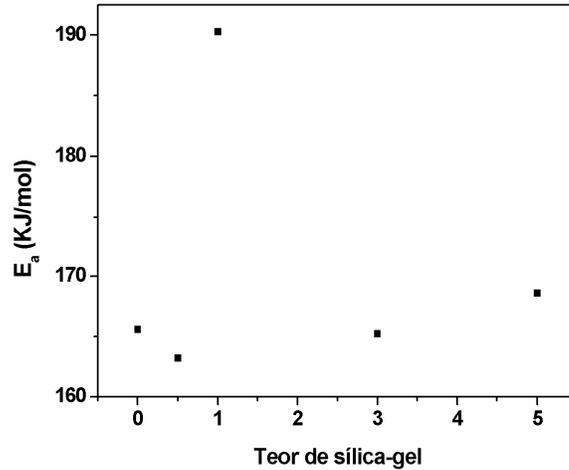
Os valores apresentados na tabela mostraram que a ordem da reação obtida para a decomposição de todos os materiais é a mesma. No caso da degradação térmica de materiais poliméricos, a ordem de reação ( $n$ ) pode ser interpretada como o número de sítios ativos na matriz que sofrem a decomposição térmica por unidade de tempo.<sup>136</sup>

De acordo com Atkins,<sup>135</sup> reações com energias de ativação baixas (em torno de 10 KJ/mol, com gráficos de Arrhenius não muito inclinados) têm velocidades que crescem apenas ligeiramente com a temperatura. Reações com energias de ativação elevadas (acima de, aproximadamente, 60 KJ/mol, com gráficos de Arrhenius muito inclinados) têm velocidades que dependem fortemente da temperatura.

Os valores encontrados para a  $E_a$  (Tabela 21) indicam que a velocidade da reação de degradação térmica do POL e dos compósitos sílica-gel:POL depende fortemente da temperatura. Além disso, observa-se também que todos os materiais apresentaram valores bastante similares para os parâmetros de Arrhenius, com a exceção do compósito sílica-gel:POL (1:100).

Sabendo que a sensibilidade térmica de uma reação é indicada pela energia de ativação – quanto maior a energia de ativação mais estável, termicamente, será o componente<sup>136</sup> – pode-se inferir que o compósito sílica-gel:POL (1:100) é o material que possui a maior estabilidade térmica, uma vez

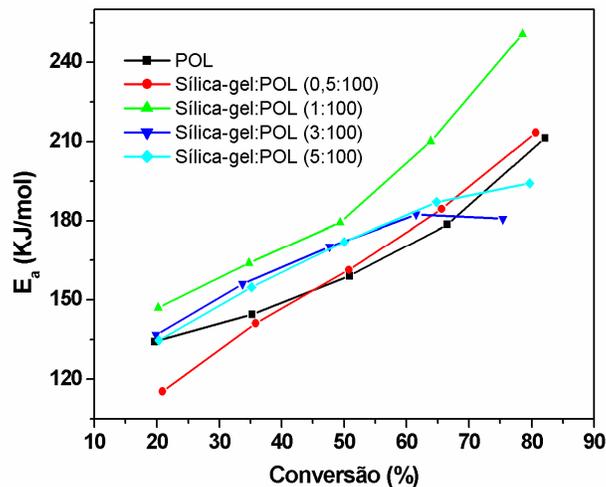
que uma maior energia de ativação é necessária para a degradação deste material (Figura 65).



**Figura 65.** Variação da energia de ativação com o teor de sílica-gel nos compósitos.

Os valores de  $E_a$  mostrados na Tabela 21 e na Figura 65 tratam da média dos valores obtidos em cinco pontos da curva de degradação térmica. Na degradação de polímeros os processos envolvidos são usualmente reações em cadeia, ou seja, essa média, na verdade, representa uma série de etapas elementares, em que cada etapa possui os seus próprios parâmetros cinéticos.

A  $E_a$  é calculada a partir da inclinação das retas mostradas nas Figuras 60 a 64 (b) e pode-se observar que essas retas, mesmo já linearizadas, não possuem todas as mesmas inclinações. A Figura 66 mostra claramente a variação da  $E_a$  com a conversão.



**Figura 66.** Variação da energia de ativação com a conversão da reação de degradação térmica dos compósitos com sílica-gel.

Uma mudança no mecanismo dessa decomposição com a conversão é provável, uma vez que se observa uma tendência no aumento da  $E_a$  com a conversão da reação. Este tema tem sido caso de estudos da degradação de outros polímeros.<sup>139</sup>

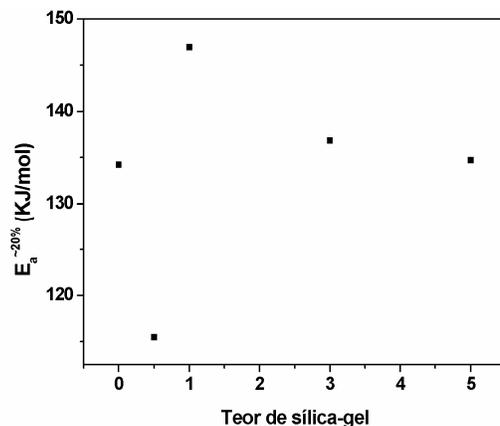
No método descrito por Ozawa,<sup>138</sup> os cinco pontos utilizados para o cálculo das  $E_a$  são com 10, 30, 50, 70 e 90% da conversão da reação de degradação dos materiais. No entanto, é discutido pelo próprio autor que não é possível o cálculo por esse método, para valores muito diferentes de  $E_a$ , pois valores muito diferentes indicam diferentes mecanismos de reação. Por esse motivo, neste trabalho, os valores utilizados para o cálculo das  $E_a$  foram os apresentados. No início da decomposição (até 20%) há ainda uma etapa com valores de energia de ativação muito diferentes (inferiores) dos valores aqui apresentados. Em função disso, esses valores iniciais foram ignorados e pode-se sugerir que, acima de aproximadamente 20% da conversão, existe um processo cinético dominante por causa dos valores similares obtidos de  $E_a$ .<sup>139</sup>

Observa-se ainda que, para todos os materiais, há uma tendência no aumento da  $E_a$  à medida que a reação de degradação se processa.

Sabendo que a velocidade de uma reação química é fundamentalmente proporcional às concentrações das substâncias reacionais e, como estas se consomem continuamente no curso da reação, a velocidade da reação deve variar em função tempo e será mais lenta à medida que a substância reacional for consumida.<sup>136</sup> Portanto, os resultados obtidos estão de acordo com o esperado, pois a  $E_a$  é inversamente proporcional à velocidade da reação.

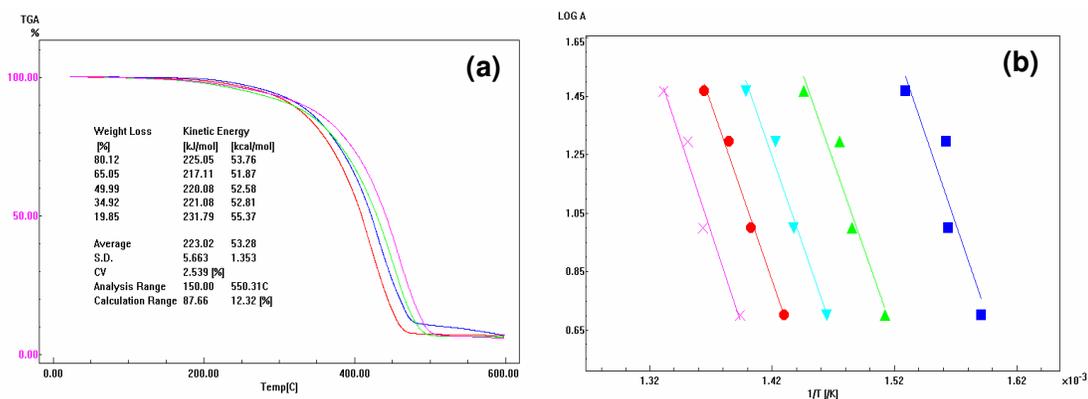
Para sugerir tendências das velocidades de reações, geralmente, é examinada a velocidade inicial da reação. A vantagem de examinar a velocidade inicial é que, com o passar do tempo de reação, os produtos presentes podem afetar a velocidade e, então, a interpretação da velocidade fica muito complicada. Como não existem produtos presentes no início da reação, qualquer tendência que exista será mais fácil de determinar.<sup>135</sup>

Portanto, diante do estudo apresentado e dos valores obtidos de  $E_a$  no início da reação, pode-se sugerir a seguinte ordem de estabilidade dos materiais: sílica-gel:POL (0,5:100) < POL ~ sílica-gel:POL (5:100) ~ sílica-gel:POL (3:100) < sílica-gel:POL (1:100) (Figura 67).

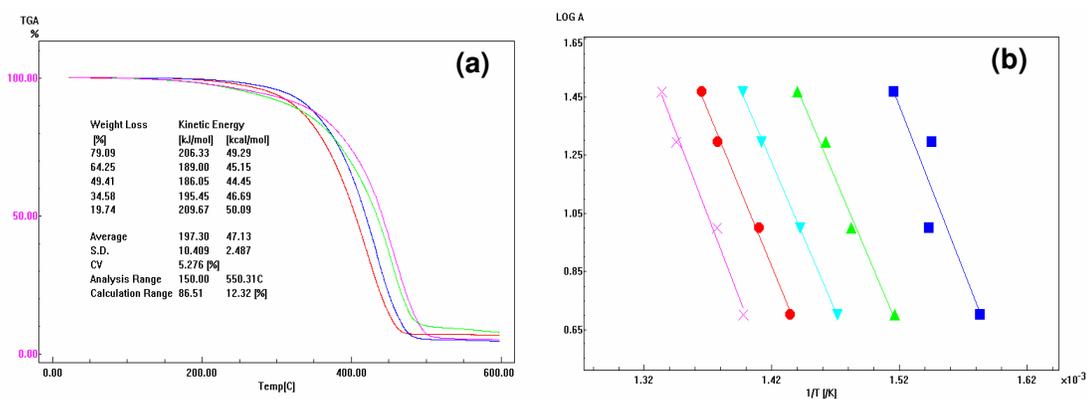


**Figura 67.** Variação da energia de ativação no início da reação com o teor de sílica-gel nos compósitos.

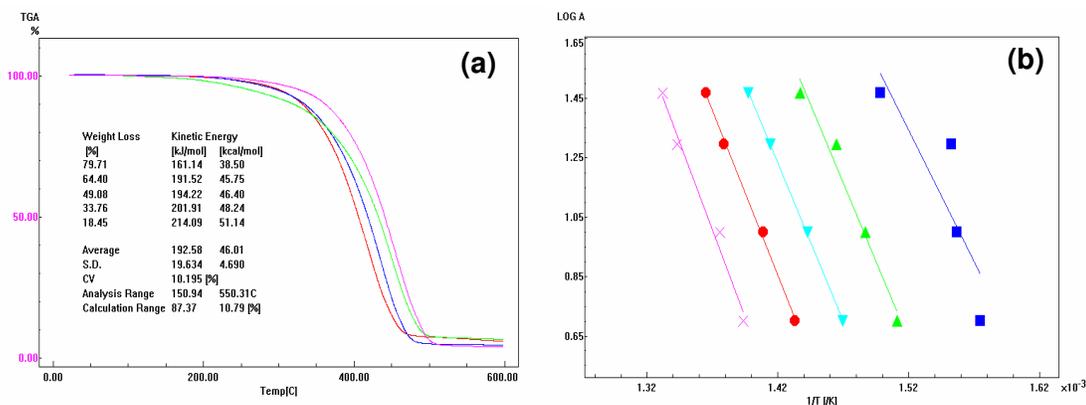
As quatro curvas TG, nas diferentes taxas de aquecimento, para os compósitos sílica-M:POL, estão apresentadas nas Figuras 68 a 71 (a), juntamente com o gráfico que mostra a correlação entre o  $\log \beta$  e o inverso da temperatura, Figuras 68 a 71 (b).



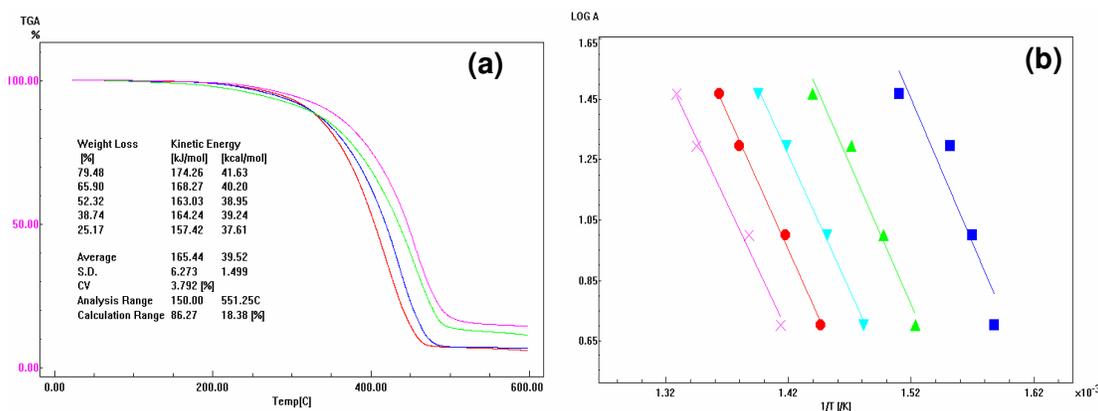
**Figura 68.** (a) Curvas TG para o compósito sílica-M:POL (0,5:100) nas diferentes taxas de aquecimento; (b) gráfico  $\log \beta$  versus  $1/T$  para o compósito sílica-M:POL (0,5:100).



**Figura 69.** (a) Curvas TG para o compósito sílica-M:POL (1:100) nas diferentes taxas de aquecimento; (b) gráfico  $\log \beta$  versus  $1/T$  para o compósito sílica-M:POL (1:100).



**Figura 70.** (a) Curvas TG para o compósito sílica-M:POL (3:100) nas diferentes taxas de aquecimento; (b) gráfico  $\log \beta$  versus  $1/T$  para o compósito sílica-M:POL (3:100).



**Figura 71.** (a) Curvas TG para o compósito sílica-M:POL (5:100) nas diferentes taxas de aquecimento; (b) gráfico  $\log \beta$  versus  $1/T$  para o compósito sílica-M:POL (5:100).

Da mesma maneira que nos compósitos com sílica-gel, as curvas TG dos compósitos com sílica-M apresentaram perfis similares de decomposição e, aparentemente, apenas uma etapa de degradação, entre 250 e 500 °C.

Os valores das  $T_d$ , para a decomposição térmica do POL e dos compósitos sílica-M:POL nas diferentes taxas de aquecimento ( $\beta$ ) estão apresentados na Tabela 22.

**Tabela 22.** Valores de  $T_d$  para o POL e os compósitos sílica-M:POL.

Amostra	$T_d$ (°C)	$T_d$ (°C)	$T_d$ (°C)	$T_d$ (°C)
	$\beta = 5 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$	$\beta = 10 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$	$\beta = 20 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$	$\beta = 30 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$
POL	417	436	448	456
Sílica-M:POL (0,5:100)	412	425	455	457
Sílica-M:POL (1:100)	428	434	455	458
Sílica-M:POL (3:100)	424	436	449	454
Sílica-M:POL (5:100)	421	434	451	454

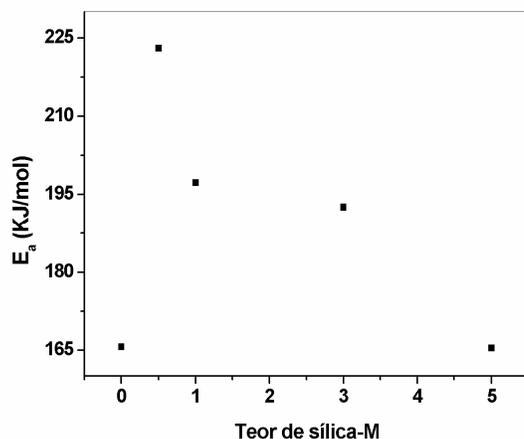
Semelhantemente ao observado para os compósitos com sílica-gel percebe-se que, em geral, não há uma diferença significativa nos valores de  $T_d$  dos materiais com diferentes composições de carga para uma mesma taxa de aquecimento. No entanto, verifica-se que quanto maior  $\beta$  maior será a  $T_d$ .

A Tabela 23 apresenta os parâmetros de Arrhenius para o POL e os compósitos com sílica-M, obtidos pelo método não-isotérmico de Ozawa.

**Tabela 23.** Valores dos parâmetros cinéticos determinados pelo método de Ozawa.

Amostra	$E_a$ (KJ/mol)	$E_a$ (Kcal/mol)	$n$	$A$ ( $\text{min}^{-1}$ )
POL	165,57	39,55	5,0	$1,503 \cdot 10^{11}$
Sílica-M:POL (0,5:100)	223,02	53,28	4,9	$2,202 \cdot 10^{15}$
Sílica-M:POL (1:100)	197,30	47,13	5,0	$3,339 \cdot 10^{13}$
Sílica-M:POL (3:100)	192,58	46,01	5,0	$1,444 \cdot 10^{13}$
Sílica-M:POL (5:100)	165,44	39,52	5,0	$1,524 \cdot 10^{11}$

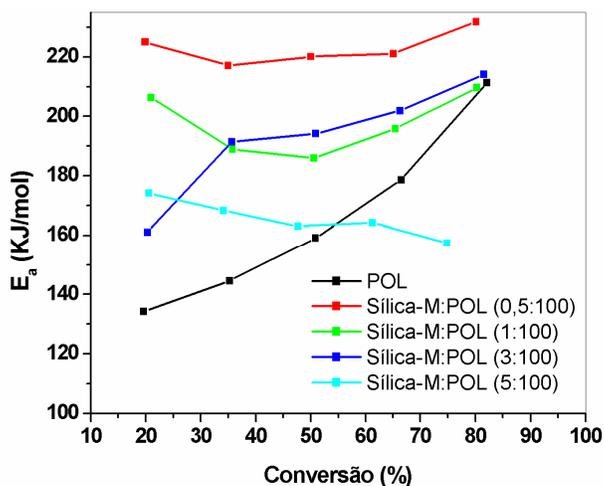
Os valores dos parâmetros cinéticos mostraram que a ordem da reação obtida para a decomposição de todos os materiais é praticamente igual. Quanto ao fator de frequência e à  $E_a$  da decomposição térmica total dos compósitos, observa-se, com a exceção do POL, uma tendência geral de decréscimo com o aumento do conteúdo da sílica-M. (Figura 72).



**Figura 72.** Variação da energia de ativação com o teor de sílica-M nos compósitos.

Pode-se observar que a adição de uma pequena quantidade de sílica-M provoca um aumento considerável na estabilidade dos materiais. No entanto, com o incremento da carga, a estabilidade dos materiais diminui até atingir valor muito próximo ao valor obtido para o POL, caso do compósito com teor carga:óleo de 5:100 (m:m).

A Figura 73 mostra a variação da  $E_a$  com a conversão da reação de degradação térmica dos compósitos com sílica-M.

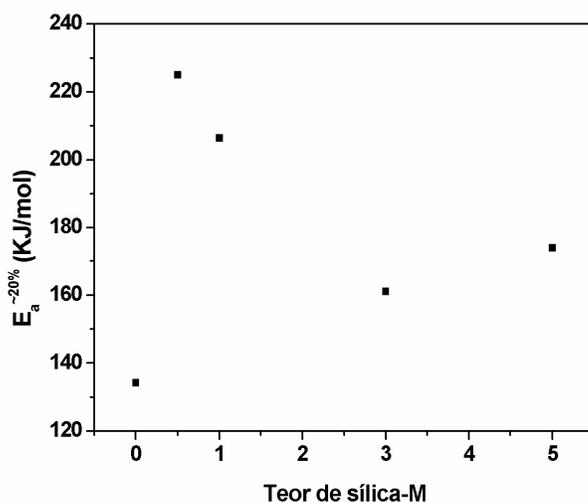


**Figura 73.** Variação da  $E_a$  com a conversão da reação de degradação térmica dos compósitos com sílica-M.

Para o POL e o compósito sílica-M:POL (5:100) os valores da  $E_a$  média são praticamente iguais. No entanto, percebe-se pela Figura 73 que esse compósito possui todos os valores da  $E_a$  próximos para todas as etapas da

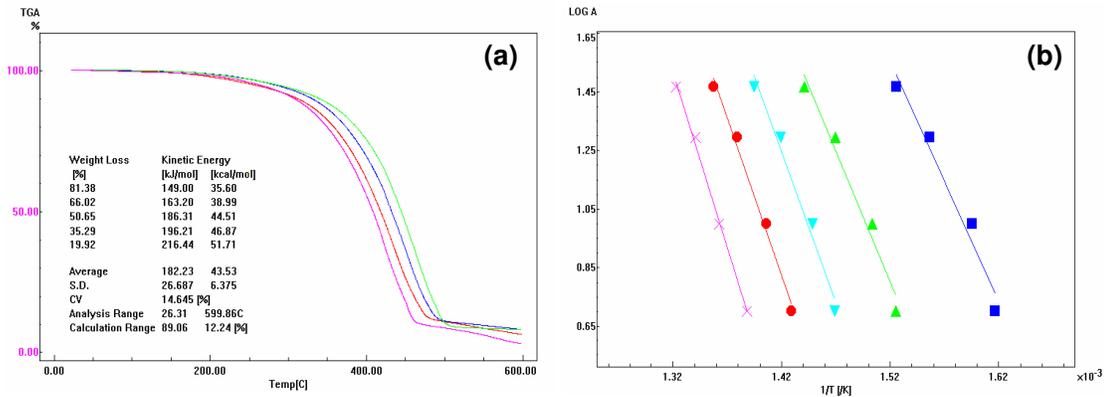
decomposição (157-174 KJ/mol), enquanto que, para o POL, os valores da  $E_a$  aumentam na medida em que se processa a degradação térmica, atingindo valores relativamente elevados (134-211 KJ/mol). Isso sugere que o compósito se degrada mais facilmente que o polímero puro.

No entanto, como discutido anteriormente, a estabilidade térmica dos materiais está relacionada à etapa inicial de degradação e a partir dos valores da  $E_a$  em, aproximadamente, 20% da conversão pode-se sugerir a seguinte ordem de estabilidade dos materiais: sílica-M:POL (0,5:100) > sílica-M:POL (1:100) > sílica-M:POL (5:100) > sílica-M:POL (3:100) > POL (Figura 74). Neste caso então, foi observado um aumento da estabilidade térmica para todos os compósitos em relação ao polímero puro.

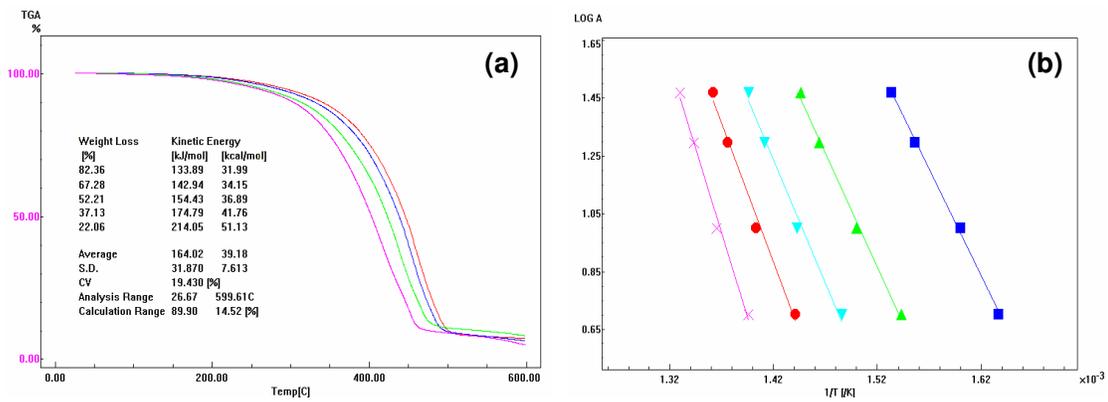


**Figura 74.** Variação da energia de ativação no início da reação com o teor de sílica-M nos compósitos.

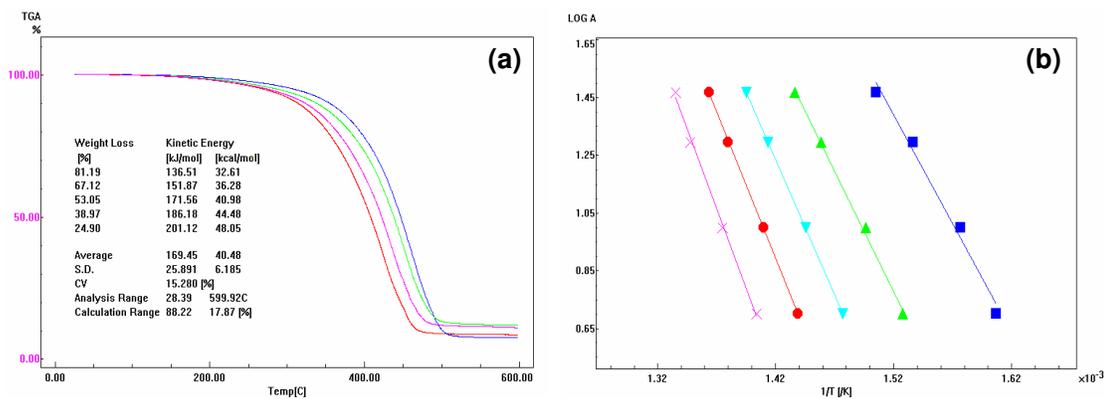
Para os compósitos MCM-41:POL, as quatro curvas TG, nas diferentes taxas de aquecimento, estão apresentadas nas Figuras 75 a 78 (a) e os gráficos que mostram a correlação entre o  $\log \beta$  e o inverso da temperatura nas Figuras 75 a 78 (b).



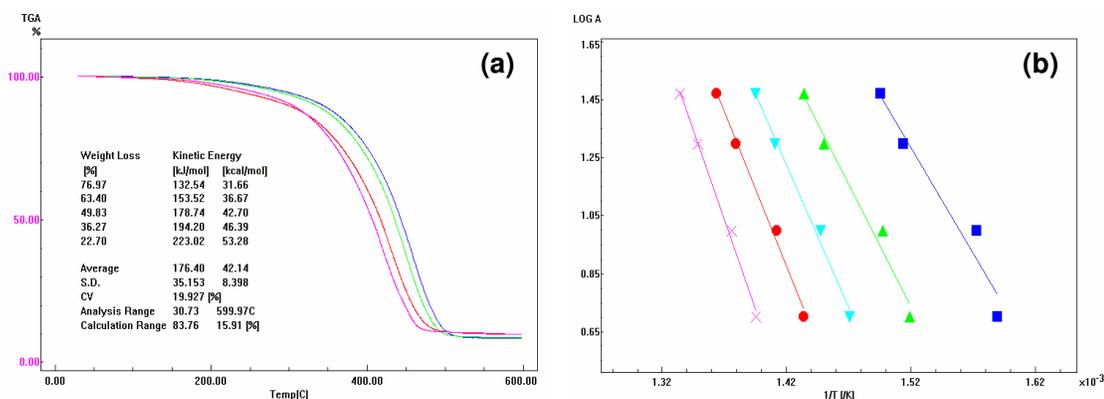
**Figura 75.** (a) Curvas TG para o composto MCM-41:POL (0,5:100) nas diferentes taxas de aquecimento; (b) gráfico  $\log \beta$  versus  $1/T$  para o composto MCM-41:POL (0,5:100).



**Figura 76.** (a) Curvas TG para o composto MCM-41:POL (1:100) nas diferentes taxas de aquecimento; (b) gráfico  $\log \beta$  versus  $1/T$  para o composto MCM-41:POL (1:100).



**Figura 77.** (a) Curvas TG para o composto MCM-41:POL (3:100) nas diferentes taxas de aquecimento; (b) gráfico  $\log \beta$  versus  $1/T$  para o composto MCM-41:POL (3:100).



**Figura 78.** (a) Curvas TG para o composto MCM-41:POL (5:100) nas diferentes taxas de aquecimento; (b) gráfico  $\log \beta$  versus  $1/T$  para o composto MCM-41:POL (5:100).

Como nos demais casos, as curvas TG apresentaram perfis similares de decomposição térmica e, aparentemente, apenas uma etapa de degradação, entre 200 e 500 °C.

Os valores das  $T_d$ , para a decomposição do POL e dos compostos MCM-41:POL nas diferentes taxas de aquecimento ( $\beta$ ) estão apresentados na Tabela 24.

**Tabela 24.** Valores de  $T_d$  para o POL e os compostos MCM-41:POL.

Amostra	$T_d$ (°C)			
	$\beta = 5$ °C min <sup>-1</sup>	$\beta = 10$ °C min <sup>-1</sup>	$\beta = 20$ °C min <sup>-1</sup>	$\beta = 30$ °C min <sup>-1</sup>
POL	417	436	448	456
MCM-41:POL (0,5:100)	420	430	453	465
MCM-41:POL (1:100)	423	436	455	463
MCM-41:POL (3:100)	421	436	450	462
MCM-41:POL (5:100)	417	428	453	460

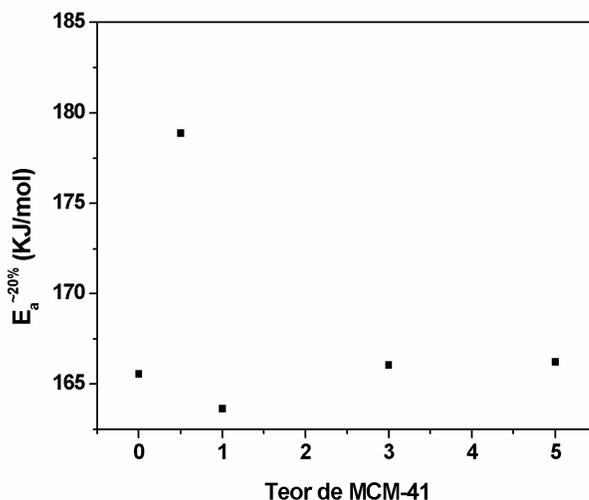
Neste caso também não foram observadas diferenças significativas nos valores das  $T_d$  dos materiais, com diferentes composições de carga para uma mesma taxa de aquecimento. Todavia, nota-se a mesma tendência observada nos demais compostos de aumento no valor de  $T_d$  com maiores valores de  $\beta$ .

Os parâmetros de Arrhenius para os compostos com MCM-41 fornecidos pelo estudo cinético da degradação térmica, realizado pelo método não-isotérmico de Ozawa, estão apresentados na Tabela 25.

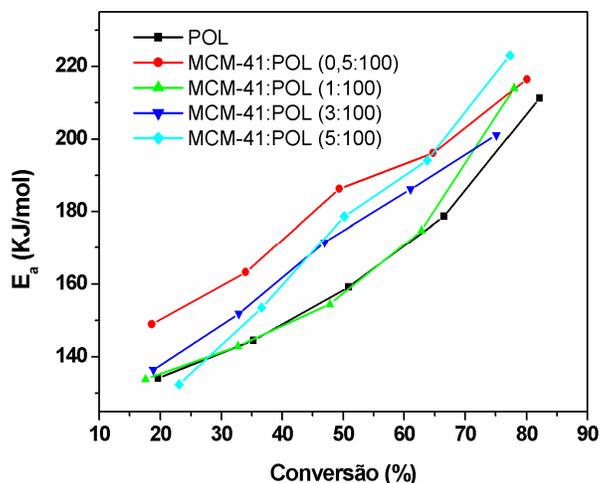
**Tabela 25.** Valores dos parâmetros cinéticos determinados pelo método de Ozawa.

Amostra	$E_a$ (KJ/mol)	$E_a$ (Kcal/mol)	$n$	$A$ ( $\text{min}^{-1}$ )
POL	165,57	39,55	5	$1,503 \cdot 10^{11}$
MCM-41:POL (0,5:100)	178,88	42,73	5	$1,150 \cdot 10^{12}$
MCM-41:POL (1:100)	163,63	39,09	5	$9,374 \cdot 10^{10}$
MCM-41:POL (3:100)	166,07	39,67	5	$1,561 \cdot 10^{11}$
MCM-41:POL (5:100)	166,21	39,71	5	$1,632 \cdot 10^{11}$

Os valores obtidos mostraram que a ordem de todas as reações é a mesma e observa-se que os valores da  $E_a$  e do fator de frequência obtidos para a decomposição de todos os materiais são muito próximos, sendo que o compósito MCM-41:POL (0,5:100) apresenta uma estabilidade um pouco maior que os demais materiais (Figura 79).

**Figura 79.** Variação da energia de ativação com o teor de MCM-41 nos compósitos.

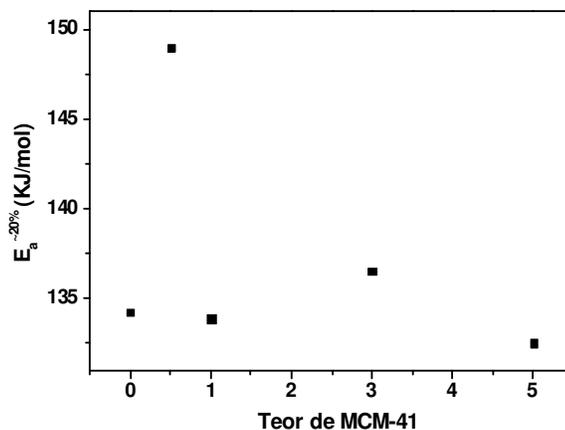
A Figura 80 mostra a variação da  $E_a$  com a conversão da degradação, indicando que uma mudança no mecanismo dessa decomposição com a conversão é provável. Assim como observado para a sílica-gel, a  $E_a$  tende a aumentar com a conversão da reação.



**Figura 80.** Variação da  $E_a$  com a conversão da reação de degradação térmica dos compósitos com MCM-41.

Os valores de  $E_a$  obtidos no início da reação de degradação foram muito semelhantes aos valores médios da  $E_a$  para a reação completa de degradação, onde foi observado que a degradação completa do material é mais difícil para o compósito MCM-41:POL (0,5:100).

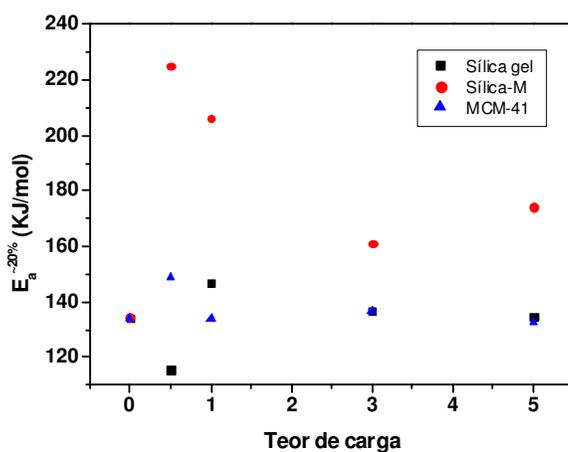
Pelo gráfico dos valores de  $E_a$  para o início da reação *versus* teor de MCM-41 nos compósitos (Figura 81) pode-se sugerir a seguinte ordem de estabilidade dos materiais: MCM-41:POL (0,5:100) > MCM-41:POL (3:100) > POL > MCM-41:POL (1:100) > MCM-41:POL (5:100). Ou seja, somente o compósito com o teor de 0,5:100 (m:m) apresentou um aumento na estabilidade térmica do material. Para os demais compósitos não foram observadas diferenças significativas em relação ao POL.



**Figura 81.** Variação da energia de ativação no início da reação com o teor de MCM-41 nos compósitos.

Comparando os três tipos de carga pode-se observar que, para todas as concentrações, a sílica-M foi a carga que conferiu uma maior estabilidade térmica ao polímero do óleo de linhaça.

Pela Figura 82, que mostra os valores da  $E_a$  obtidos no início da reação de degradação térmica para todos os compósitos, e comparando os materiais obtidos, nota-se claramente que o compósito sílica-M:POL (0,5:100) é o mais estável à degradação térmica, seguido pelo compósito sílica-M:POL (1:100).



**Figura 82.** Variação da energia de ativação no início da reação com o teor de carga para todos os compósitos.

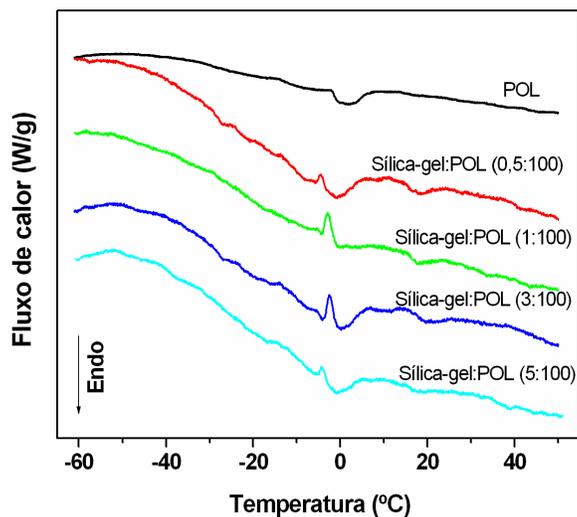
A cinética da oxidação térmica dos compósitos não foi realizada, pois como foi observado a partir das curvas DTG em atmosfera ambiente, Figuras 57 a 59 (b), existem, no mínimo, três etapas dominantes com diferentes mecanismos de degradação. Conforme discutido, não é possível a realização deste estudo cinético para valores muito diferentes de  $E_a$ , utilizando o método de Ozawa. Dessa forma, seria necessária uma análise, etapa por etapa, da degradação oxidativa para cada compósito, o que torna essa investigação muito complexa e poucas conclusões poderiam ser retiradas sobre o comportamento geral dos materiais. Além disso, essas etapas não estão bem definidas e seria muito difícil a sua delimitação.

Na análise por DSC, a variação da entalpia entre o material de estudo e uma referência é medida sob uma variação controlada de temperatura.<sup>103</sup> Os eventos térmicos que geram mudanças nas curvas DSC podem ser transições

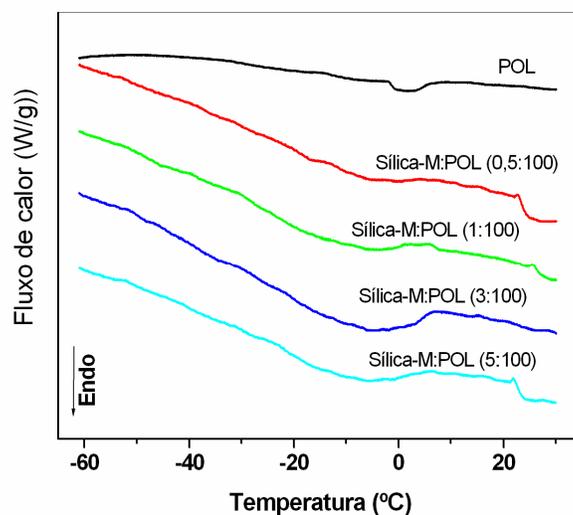
de primeira e segunda ordem. As transições de primeira ordem apresentam variação de entalpia – endotérmica ou exotérmica – e dão origem à formação de picos, como a cristalização e a fusão, observadas na curva para o óleo de linhaça (Figura 19). As transições de segunda ordem não apresentam variação de entalpia, mas variação de capacidade calorífica, e são caracterizadas por um deslocamento da linha de base, como a transição vítrea ( $T_g$ ), uma importante propriedade e de grande interesse no estudo de polímeros,<sup>140</sup> que é a temperatura na qual o material polimérico passa do estado vítreo para o estado elastomérico.

A análise térmica por DSC tem sido muito utilizada no acompanhamento de reações de oxidação de óleos vegetais,<sup>104-105</sup> pois observa-se claramente a diminuição dos picos relacionados às transições dos óleos.

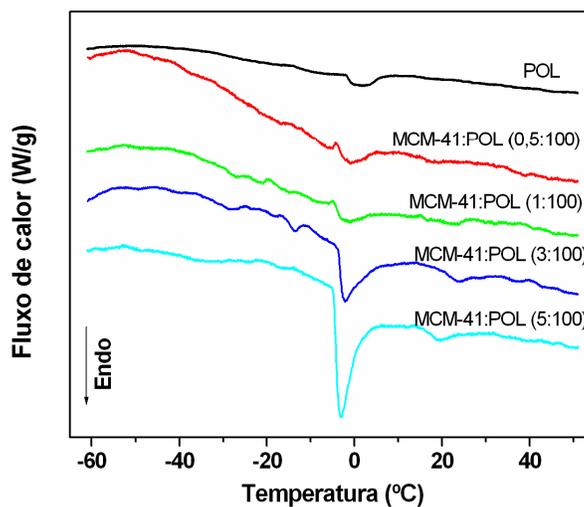
As curvas DSC do POL e dos compósitos obtidos estão exibidas nas Figuras 83 a 85.



**Figura 83.** Curvas DSC para o POL e os compósitos com sílica-gel.



**Figura 84.** Curvas DSC para o POL e os compósitos com sílica-M.



**Figura 85.** Curvas DSC para o POL e os compósitos com MCM-41.

Pelas curvas DSC dos materiais poliméricos, apresentadas nas Figuras 83 a 85, verifica-se o desaparecimento das transições termodinâmicas entre -100 e -30 °C, presentes nas curvas DSC do óleo de linhaça (Figura 19), sugerindo a sua polimerização. Adicionalmente, foram observadas pequenas transições exotérmicas, próximas a 0 °C, em diversos materiais, que podem estar associadas à cristalização de água adsorvida nas cargas, uma vez que esta transição não está presente na curva DSC do POL. Em seguida, aparece uma transição endotérmica relacionada, provavelmente, à fusão dessa água, sendo esta transição mais pronunciada nos compósitos com maiores teores de

MCM-41, indicando que esta carga possui uma quantidade significativa de água adsorvida na sua estrutura. A transição relacionada à fusão da água também está presente na curva do POL. Isso sugere que, além da água adsorvida pelas cargas, existem vestígios de água no equipamento e não necessariamente só na amostra.

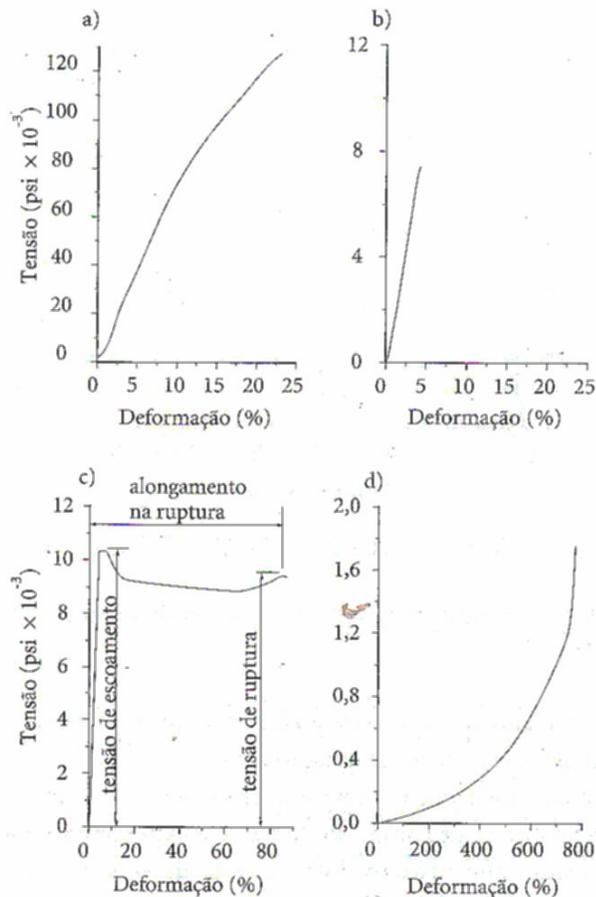
Não foi possível identificar claramente a  $T_g$  dos materiais poliméricos. Os materiais apresentaram curvas com decaimento contínuo da linha de base, sendo observado, em alguns casos, uma discreta transição de segunda ordem próxima a 20 °C, provavelmente, relacionada à  $T_g$  dos materiais. O comportamento observado para os materiais deve estar relacionado ao alto grau de reticulação da matriz polimérica.

Para verificar o reforço promovido pelas cargas inorgânicas na matriz polimérica é necessária a realização de determinados ensaios para avaliar as propriedades mecânicas destes materiais. Essas propriedades servem como base de comparação do desempenho mecânico dos polímeros e dos efeitos decorrentes da modificação do polímero-base.<sup>140</sup>

Dentre os ensaios mecânicos, se destacam os ensaios de sollicitação mecânica sob tração, em que os corpos de prova são afixados em garras e em seguida submetidos a uma tensão que estica o material até a ruptura ou até que a tensão ou deformação alcance um valor pré-estabelecido.<sup>140</sup>

Os ensaios tensão/deformação são os mais usados na caracterização mecânica de materiais poliméricos, dando uma noção do comportamento geral do material por simples inspeção visual. Várias curvas de tensão/deformação, para diferentes materiais, são mostradas na Figura 86.<sup>130</sup>

Os resultados destes ensaios são obtidos como curvas do tipo tensão *versus* deformação. A razão entre a tensão aplicada e a deformação ocorrida define o módulo de elasticidade em tração, ou módulo de Young ( $E$ ) do material. Ele está diretamente associado à rigidez do polímero, ou seja, quanto maior for o módulo mais rígido será o polímero e, conseqüentemente, maior sua resistência à deformação.<sup>103,140</sup>



**Figura 86.** Curvas de tensão/deformação: (a) fibras sintéticas, como as de *nylon 6*; (b) plástico rígido, quebradiço, como o poliestireno; (c) plástico duro, como o *nylon 66* e (d) elastômero, como a borracha natural vulcanizada.

No caso de polímeros amorfos, o espaço ocupado pelas moléculas poderá mudar de maneira dinâmica com o tempo, dentro da flexibilidade permitida pelas ligações químicas envolvidas nas mudanças conformacionais. Esse fato tem importantes conseqüências, sendo a principal delas a possibilidade de mudar de forma e tamanho com a aplicação de forças externas, permitindo deformação em larga escala. Se as dimensões iniciais são recuperadas após a retirada da força externa, o material apresenta comportamento elastomérico.<sup>130</sup>

No primeiro estágio da curva, materiais elastoméricos obedecem à lei de Hooke e o coeficiente angular da parte linear das curvas é o módulo elástico.<sup>140</sup>

O estado elástico borrachoso é caracterizado por grande capacidade de deformação associada à completa recuperação e, geralmente, o material se

torna mais forte com o estiramento, atingindo o seu módulo de elasticidade máximo em grandes alongamentos, como mostra a Figura 86d.<sup>140</sup>

Somente os materiais poliméricos são capazes de se apresentar nesse estado, e, para isso, são necessários dois requisitos: primeiro, as cadeias devem ser muito longas e altamente flexíveis e, além disso, elas devem estar ligadas entre si, formando um retículo tridimensional. O primeiro requisito relaciona-se à capacidade de sofrer grande deformação e o segundo à recuperação (volta completa o estado inicial quando a força externa é retirada).<sup>140</sup>

A deformação elástica pode se apresentar sob duas formas diferentes: a deformação elástica em faixa estreita e a deformação elástica em faixa larga.<sup>129</sup>

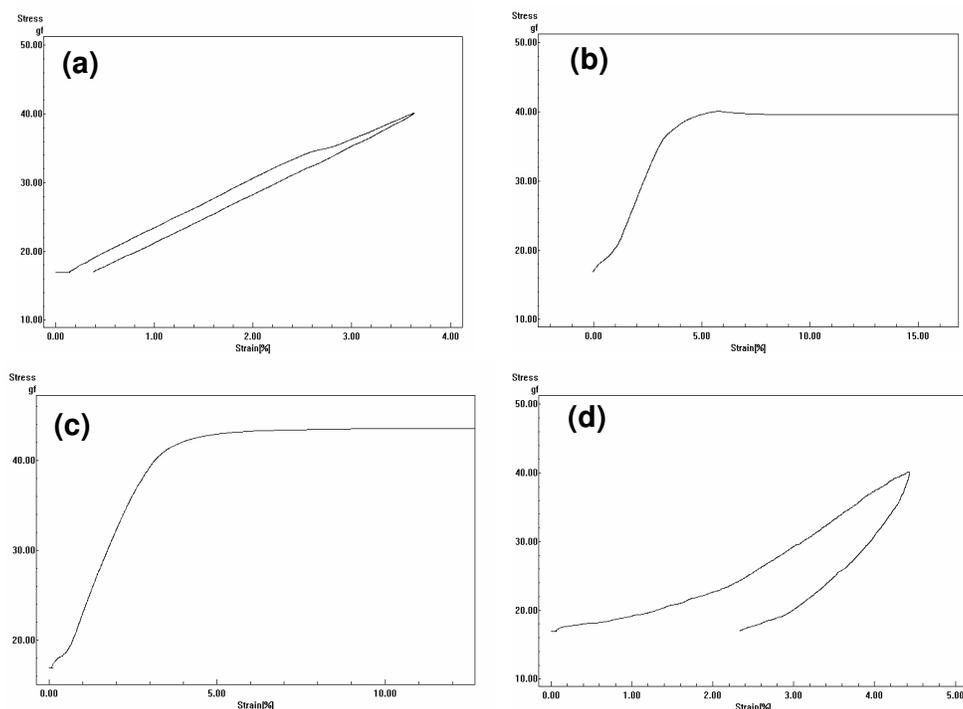
A deformação elástica em faixa estreita (para pequenas deformações) envolve o afastamento ou aproximação entre os átomos, além da deformação dos ângulos das ligações químicas. A deformação elástica pode ser assinalada ao comportamento de uma mola de aço quando submetida à tração; após a retirada instantânea da força, a deformação é totalmente recuperada. Esse tipo de deformação obedece à lei de Hooke, isto é, a deformação é proporcional à força aplicada. Na região elástica, a curva de tensão/deformação se apresenta como uma linha reta cuja inclinação (coeficiente angular) é o módulo de elasticidade do material. Nos polímeros, esse tipo de deformação é mais evidente quando esses materiais são altamente cristalinos, ou estão abaixo da  $T_g$ , ou ainda, quando estão reticulados.<sup>129</sup>

A deformação elástica em faixa estreita é frequentemente mascarada pelo efeito da deformação elástica em faixa larga.<sup>129</sup>

A deformação elástica em faixa larga é também reversível e depende da configuração molecular do material. Os polímeros possuem longas cadeias, que favorecem o embaraçamento. Pela aplicação de forças de tração pequenas, ocorre inicialmente o desembaraçamento das moléculas, que passam então realmente a reagir à ação da força. Nessa fase, em função da geometria dos segmentos repetidos da cadeia polimérica, a deformação pode ser totalmente recuperada. Um exemplo típico é a borracha natural vulcanizada.<sup>129</sup>

A influência do tempo é particularmente importante na deformação elástica em faixa larga e na subsequente recuperação do material, não sendo ações simultâneas. Assim, dependem do tempo: são ações defasadas. Essa defasagem provoca a histerese, isto é, a perda de energia durante um dado ciclo de deformação, causada pelo escoamento das moléculas, seguida de recuperação.<sup>129</sup>

O POL e os compósitos foram analisados por ensaios de solitação mecânica sob tração por TMA. As curvas de tensão *versus* deformação para o POL e os compósitos com sílica-gel estão apresentadas na Figura 87.



**Figura 87.** Curvas tensão *versus* deformação sob tração para: (a) o POL e para os compósitos sílica-gel:POL (b) (0,5:100), (c) (1:100) e (d) (3:100).

O POL apresenta comportamento quase que perfeitamente elástico, pois sua curva tensão/deformação tem forma de uma reta (a tensão aplicada e a deformação resultante são proporcionais), obedecendo à lei de Hooke. Além disso, observa-se que o material retorna às dimensões originais, quase completamente, instantaneamente. Pode-se então sugerir que o POL sofre deformação elástica em faixa estreita.

Para os materiais com teores de 0,5:100 e 1:100 de sílica-gel não foi possível obter curvas com comportamento elástico, pois antes do material começar a retornar ao tamanho original, ocorria a sua ruptura.

No caso do compósito sílica-gel:POL (0,5:100), foi possível fazer apenas duas amostras com espessura suficientemente pequenas, para a realização das curvas, devido à alta rugosidade do material.

O compósito sílica-gel:POL (3:100) apresenta um comportamento bastante diferente do obtido para o POL. Neste caso, o início da curva não aparece como uma linha reta e nem ocorre a recuperação do material às dimensões originais imediatamente, sendo observado o efeito da histerese. Isso indica que a incorporação da sílica-gel é responsável por uma diminuição considerável na elasticidade do polímero. Apesar disso, foi observado um aumento gradativo do módulo de Young com a incorporação desta carga, indicando que ela pode promover um reforço na matriz, prejudicando, no entanto, a elasticidade do material polimérico. Sugere-se, então, que esse material apresenta comportamento semelhante ao descrito para deformação elástica em faixa larga. Ou seja, o módulo aumenta à medida que a tensão sobre o material é aumentada e a curva apresenta uma defasagem na resposta do material até a recuperação às dimensões originais. Isso se deve, provavelmente, ao efeito da histerese. Para o compósito sílica-gel:POL (5:100) não foi possível a realização desse ensaio, devido à sua espessura, que dificultou a aquisição de amostras adequadas.

A Tabela 26 apresenta os valores da média do *E*, com seus respectivos desvios padrões (DP), do POL e dos compósitos com sílica-gel.

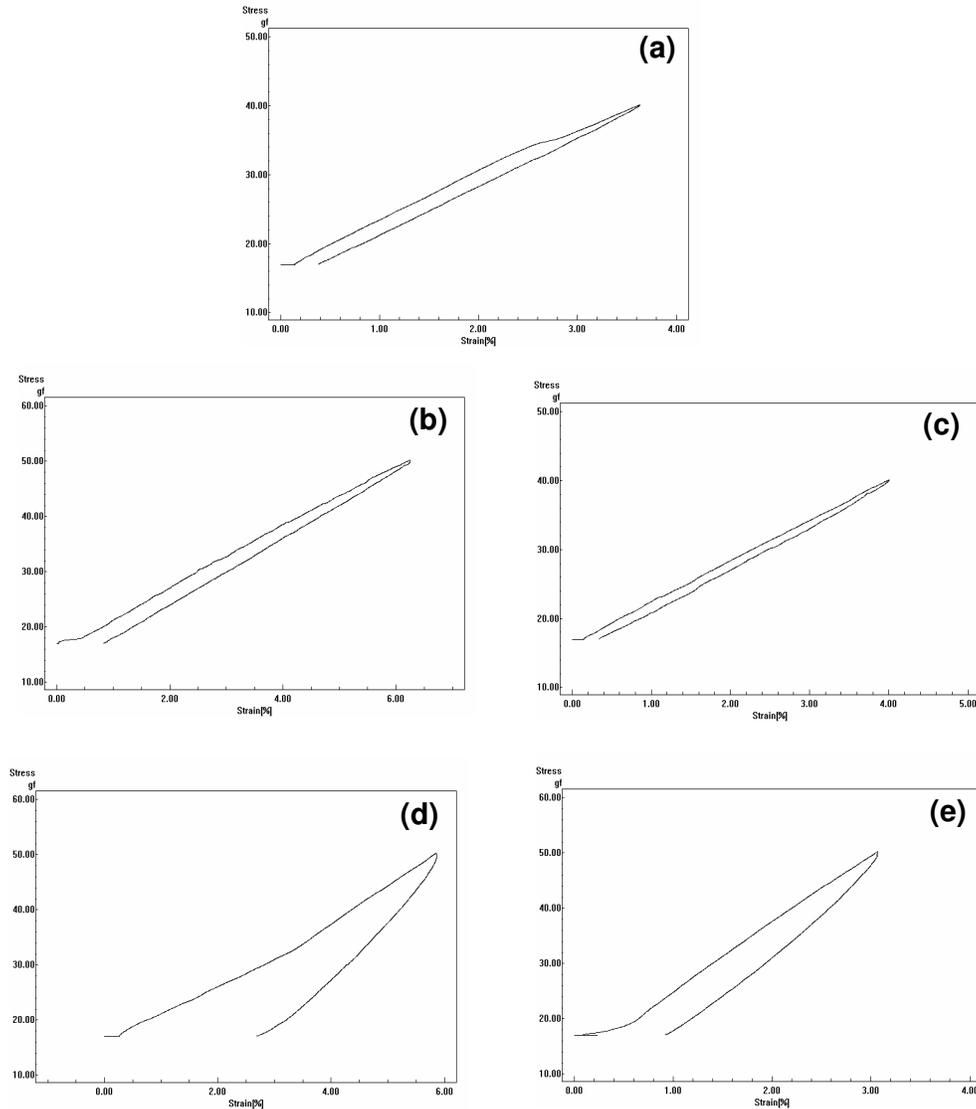
**Tabela 26.** Valores da média do módulo de Young, com seus respectivos desvios padrões, para o POL e os compósitos com sílica-gel.

<b>Amostra</b>	<b>Valor médio de <i>E</i> (MPa)</b>	<b><i>DP</i></b>
POL	0,047	0,017
Sílica-gel:POL (0,5:100)*	0,048	0,015
Sílica-gel:POL (1:100)	0,056	0,009
Sílica-gel:POL (3:100)	0,060	0,036
Sílica-gel:POL (5:100)	-	-

\* Média de dois valores.

Os valores obtidos para o  $E$  indicam uma tendência no aumento do módulo com o incremento da carga. No entanto, os resultados apresentados nas curvas mostram que a incorporação da sílica-gel em pequenas quantidades resulta em materiais mais frágeis à ruptura, devido, provavelmente, à diminuição da elasticidade do material.

As curvas de tensão/deformação para o POL e os compósitos com sílica-M estão apresentadas na Figura 88.



**Figura 88.** Curvas tensão *versus* deformação sob tração para: (a) o POL e para os compósitos sílica-M:POL (b) (0,5:100), (c) (1:100), (d) (3:100) e (e) (5:100).

Para os compósitos com baixos teores de sílica-M (0,5:100 e 1:100) foi observado um comportamento muito semelhante ao obtido para o POL, com

praticamente total recuperação das dimensões originais além da curva se apresentar na forma de uma reta, indicando que o material segue a lei de Hooke. Adicionalmente, percebe-se um aumento gradativo do módulo de Young sem, no entanto, comprometer a elasticidade do material (Tabela 27).

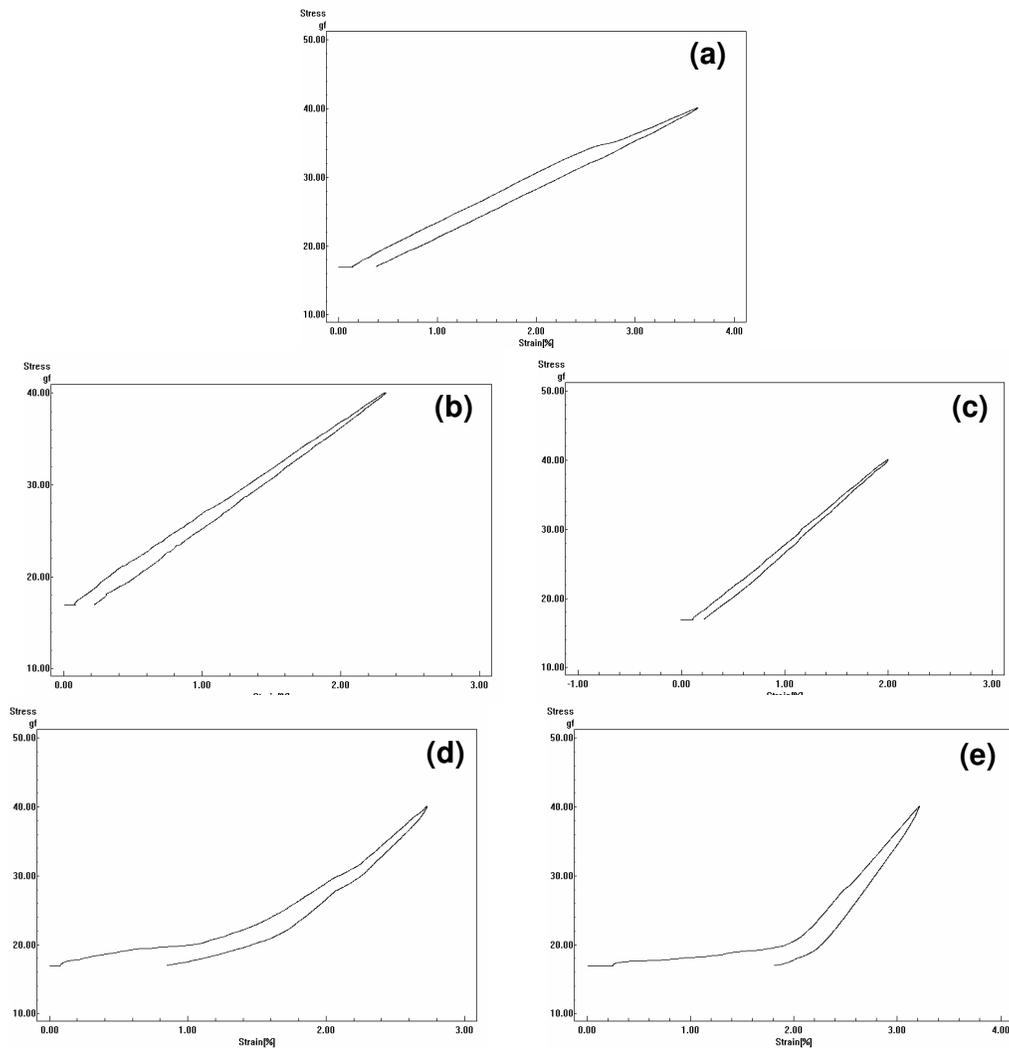
Já, para maiores teores de sílica-M (3:100 e 5:100), as curvas demonstram que esses materiais têm a sua elasticidade diminuída pela incorporação da carga. No entanto, há um aumento considerável da resistência do material com a incorporação de 5 partes de sílica-M para cada 100 partes do óleo. No caso do compósito sílica-M:POL (3:100), além de apresentar uma perda parcial da sua elasticidade, não mostrou aumento na sua resistência em relação ao compósito 1:100 carga:óleo (m:m) (Tabela 27).

**Tabela 27.** Valores da média do módulo de Young, com seus respectivos desvios padrões, para o POL e os compósitos com sílica-M.

<b>Amostra</b>	<b>Valor médio de E (MPa)</b>	<b>DP</b>
POL	0,047	0,017
Sílica-M:POL (0,5:100)	0,055	0,001
Sílica-M:POL (1:100)	0,077	0,005
Sílica-M:POL (3:100)	0,061	0,016
Sílica-M:POL (5:100)	0,125	0,015

Na Figura 89 estão apresentadas as curvas tensão *versus* deformação para o POL e os compósitos com MCM-41.

O comportamento observado para os compósitos com MCM-41, pelas curvas tensão/deformação, foi semelhante ao dos compósitos com sílica-M. Ou seja, os compósitos com teores de 0,5:100 e 1:100 tiveram comportamento semelhante ao POL. Percebe-se que o compósito MCM-41:POL (3:100) apresentou maior perda da elasticidade e da resistência, enquanto que, o compósito com 5:100 carga:óleo mostrou uma diminuição na elasticidade e um aumento significativo da resistência (Figura 89 e Tabela 28). Além disso, vale ressaltar que o compósito MCM-41 (3:100) apresentou resistência inferior aos outros compósitos, com módulo de elasticidade inclusive menor até mesmo do que o POL.



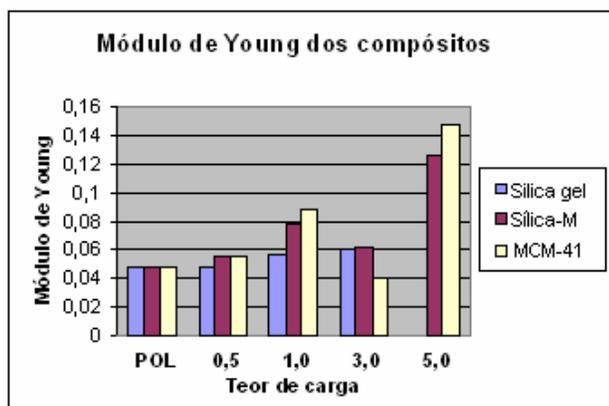
**Figura 89.** Curvas tensão *versus* deformação sob tração para: (a) o POL e para os compósitos MCM-41:POL (b) (0,5:100), (c) (1:100), (d) (3:100) e (e) (5:100).

**Tabela 28.** Valores da média do módulo de Young, com seus respectivos desvios padrões, para o POL e os compósitos com MCM-41.

Amostra	Valor médio de $E$ (MPa)	DP
POL	0,047	0,017
MCM-41:POL (0,5:100)	0,055	0,030
MCM-41:POL (1:100)	0,088	0,023
MCM-41:POL (3:100)	0,040	0,028
MCM-41:POL (5:100)	0,147	0,014

Vale ressaltar que os elevados desvios padrões observados para alguns compósitos podem estar relacionados à heterogeneidade na distribuição da carga na matriz do compósito, como foi visto nas micrografias obtidas por MEV.

Para uma melhor avaliação do efeito da incorporação das cargas no polímero, a Figura 90 apresenta um gráfico com os valores médios do módulo de Young para todos os materiais obtidos.



**Figura 90.** Valores médios do módulo de Young para todos os materiais obtidos.

É sabido que materiais poliméricos sintetizados a partir de óleos vegetais não possuem a resistência dos polímeros de origem petroquímica. Valores de módulo elástico entre 1 e 10 MPa são esperados para polímeros amorfos que, na temperatura ambiente, se encontram acima da  $T_g$ , apresentando comportamento semelhante ao de uma borracha.<sup>140</sup> Apesar de ser esse o caso do POL, foi observado que o seu módulo de Young tem um valor bem inferior, indicando um material extremamente flexível.

Devido às características dos mecanismos envolvidos na síntese dos polímeros, eles têm variações no tamanho de suas cadeias individuais e, de modo geral, os materiais poliméricos apresentam uma larga distribuição de massa molecular. Essa distribuição afeta as propriedades físicas, porque as moléculas menores interrompem as interações intermoleculares, diminuindo a coesão e, conseqüentemente, a resistência. Diz-se que esses materiais plastificam o sistema.<sup>130</sup>

Dessa forma, a resistência relativamente baixa dos materiais sintetizados nesta pesquisa se deve, provavelmente, à técnica de

polimerização em massa utilizada, que causa heterogeneidade no tamanho das macromoléculas formadas.

No entanto, foi observada uma tendência de aumento do módulo com o teor da carga inorgânica. De acordo com Ray e Bousmina,<sup>4</sup> o aumento significativo do módulo de nanocompósitos com concentrações extremamente baixas de carga não pode ser atribuído simplesmente à introdução das cargas inorgânicas que possuem módulo elevado. Uma aproximação teórica supõe que o módulo em uma camada de polímero na superfície da carga é muito mais elevado do que no restante do polímero. Esta camada pode ser pensada como uma região da matriz polimérica que é fisicamente adsorvida na superfície da carga, tornando-se mais rígida pela sua afinidade com as superfícies do enchimento. Obviamente, para enchimentos com elevadas áreas superficiais, a área do polímero adsorvido é maior e aumentos significativos no módulo com índice de enchimento muito baixo são conseguidos.<sup>4</sup>

Os dados obtidos mostram que, com exceção dos compósitos com teor de 3:100 de sílica-M:óleo e MCM-41:óleo, o valor do módulo aumentou com o aumento da área superficial das cargas, para uma mesma concentração. Além disso, o módulo aumentou com o incremento da carga, devido a uma maior fração do polímero que está fisicamente adsorvida na superfície das cargas.

Os resultados obtidos para os compósitos com teor de 3:100 de sílica-M:óleo e MCM-41:óleo podem estar relacionados à pequena formação de domínios cristalinos durante a reação de polimerização, evidenciada pelos dados obtidos por DRX. Sabendo que os domínios cristalinos possuem um maior empacotamento das cadeias, essas frações organizadas devem apresentar estruturas mais rígidas com módulos de Young superiores. As Figuras 45 e 46 mostram que nos difratogramas desses compósitos não aparecem reflexões relacionadas a domínios cristalinos e, conseqüentemente menores valores para o módulo de Young eram esperados.

Vale ressaltar que foi obtido um aumento considerável do módulo dos materiais mesmo sem a realização de nenhuma modificação prévia para compatibilização dos constituintes dos compósitos.

Resultado semelhante foi obtido em trabalho realizado por Park *et. al.*,<sup>80</sup> no qual houve um aumento da resistência do material por eles preparados sem

a necessidade de modificação da superfície da carga. Os autores discutem que a alta área superficial do mesoporo utilizado é responsável por uma elevada interação entre a carga e a matriz polimérica.

#### **4.4. OUTROS COMPÓSITOS**

Foram ainda preparados alguns compósitos com o objetivo de verificar o efeito na resistência destes materiais, que serão deixados como sugestões para trabalhos futuros.

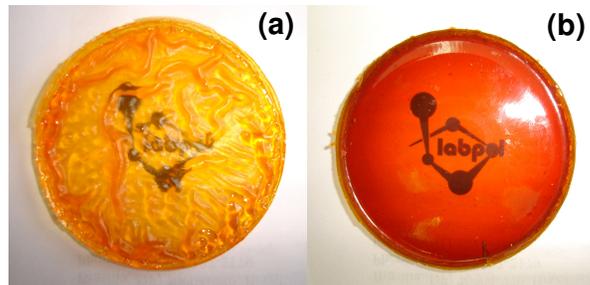
Foram preparados compósitos com uma alta concentração de carga para observar o efeito da saturação da carga no compósito. Foi utilizada a proporção de 20:100 carga:óleo (m:m) com sílica-gel e, devido à baixa densidade da MCM-41 não foi possível a preparação do compósito com MCM-41 nesta proporção. Dessa forma, foi preparado um compósito com o teor 10:100 MCM-41:óleo (m:m).

Como verificado a partir dos resultados obtidos, uma boa interação entre a carga e a matriz polimérica parece ser o fator determinante para as características finais do compósito e, conseqüentemente, para sua resistência mecânica. Com o objetivo de aumentar a interação entre a carga inorgânica e o polímero orgânico foi preparado um compósito com a MCM-41 antes da calcinação (MCM-SC) na proporção 5:100 carga:óleo (m:m), pois, como visto, o agente direcionador utilizado para a síntese da MCM-41 funciona como um surfactante (CTAC). Trabalhos mostram que a utilização de mesoporos com agente direcionador é responsável por uma melhor compatibilização no compósito.<sup>79,80</sup>

Todos os compósitos apresentaram aspecto borrachoso. O compósito sílica-gel:POL (20:100) mostrou-se aparentemente mais rígido, no entanto, devido ao elevado teor da carga utilizado, sua presença foi visível no compósito. O compósito MCM-41:POL (10:100) também mostrou-se aparentemente mais rígido e com a superfície menos brilhosa, sem, no entanto, perder a transparência. Nessa concentração, a carga ainda não foi visível na matriz polimérica. Esses dois compósitos apresentaram, assim como foi observado para os demais compósitos, superfície rugosa.

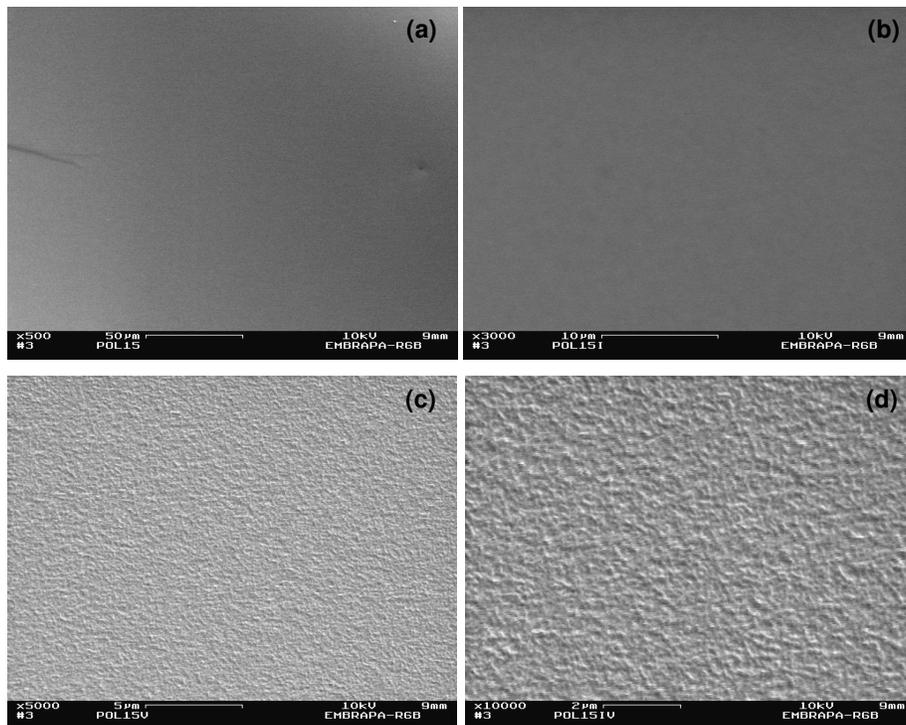
Já o compósito MCM-SC:POL (5:100) apresentou características diferentes dos demais compósitos, com superfície bastante lisa e brilhosa e com uma coloração mais escura, provavelmente, devido à presença do CTAC. Não foi obtida imagem digital para o compósito sílica-gel:POL (20:100).

A Figura 91 apresenta as imagens digitais para os compósitos MCM-41:POL (10:100) e MCM-SC:POL (5:100).



**Figura 91.** Imagens digitais de (a) MCM-41:POL (10:100) e (b) MCM-SC:POL (5:100).

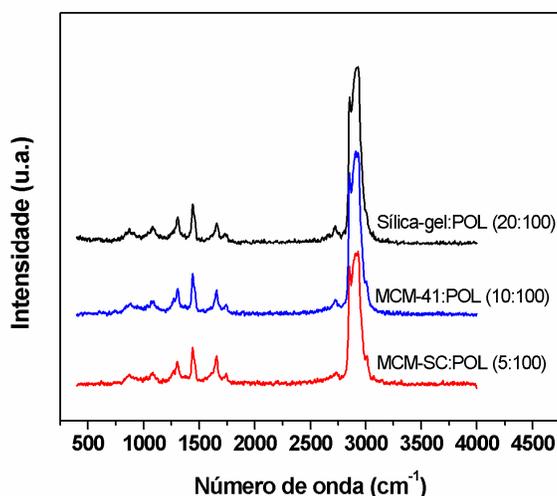
Devido à diferença observada nas características macroscópicas para o compósito MCM-SC:POL (5:100), foram obtidas micrografias por MEV deste material para verificar a distribuição das cargas na superfície da matriz polimérica. Essas imagens estão apresentadas na Figura 92.



**Figura 92.** Micrografias por MEV do compósito MCM-SC:POL (5:100): (a) x500, (b) x3000, (c) x5000 e (d) x10000.

Percebe-se, pelas micrografias, que o agente direcionador funcionou como um compatibilizante para o compósito, uma vez que a sua superfície fraturada mostra elevada homogeneidade. Mesma para a ampliação x10000 não foi visível a presença da carga na matriz polimérica. Essas imagens mostram claramente a grande diferença obtida para compósitos preparados na presença de compatibilizante.

Os compósitos foram também analisados por espectrometria Raman, para verificar se há alguma alteração na composição destes materiais. Esses espectros são apresentados na Figura 93.



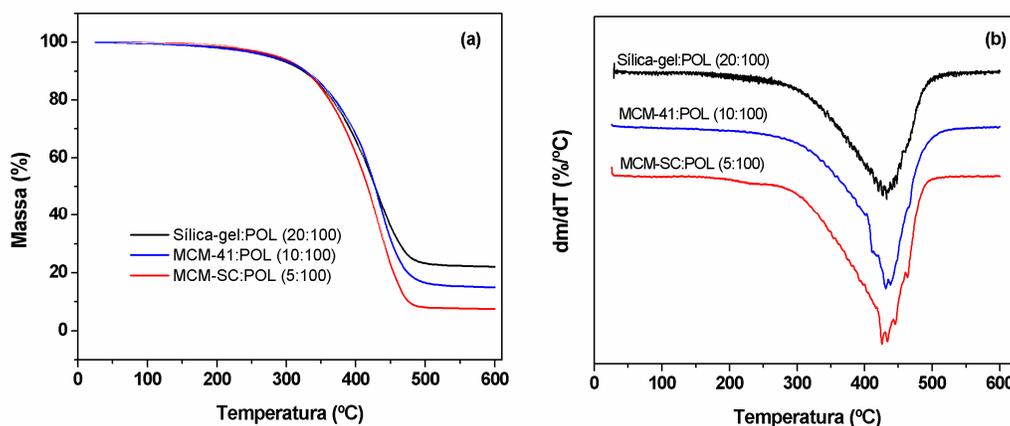
**Figura 93.** Espectros Raman dos compósitos sílica-gel:POL (20:100), MCM-41:POL (10:100) e MCM-SC:POL (5:100).

Os espectros mostram-se semelhantes aos obtidos para os demais compósitos. A Figura 93 indica que houve uma diminuição significativa nas bandas relacionadas às duplas ligações (em aproximadamente 1268 ( $\delta_{C-H}$ ), 1655 ( $\nu_{C=C}$ ) e 3014  $cm^{-1}$  ( $\nu_{C-H}$ )) em relação ao espectro do óleo de linhaça (Figura 13) após a polimerização. Observa-se que ocorreu uma maior diminuição destas bandas no compósito sílica-gel:POL (20:100), seguido pelo compósito MCM-41:POL (10:100) e, finalmente, o compósito MCM-SC:POL (5:100) que apresentou maiores absorções relacionadas as duplas ligações.

A única diferença esperada nessa caracterização é em relação à presença do agente direcionador no compósito MCM-SC:POL (5:100). Esse agente direcionador é uma amônia quaternária. Portanto, a única deformação

diferente que poderia ser observada seria relacionada à ligação N-C. No entanto, a deformação axial desta aparece no infravermelho, entre 1250 e 1020  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>95</sup> Nessa região do espectro, não foram observadas diferenças significativas entre esses compósitos. De acordo com Muik *et. al.*,<sup>99</sup> existe uma banda fraca em aproximadamente 1080  $\text{cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída ao estiramento das ligações C-C da cadeia carbônica. Essa banda, portanto, pode estar superposta à banda relacionada à ligação C-N. Além disso, a concentração dessa ligação é muito pequena no compósito e o pico correspondente deve aparecer com uma intensidade muito baixa. A presença desta ligação também não pôde ser observada no espectro no infravermelho da MCM-SC por estar sobreposta às absorções fortes relacionadas ao estiramento assimétrico Si-O-Si.

A análise térmica dos compósitos foi realizada por TG, DSC e TMA. As curvas TG estão apresentadas da Figura 94.



**Figura 94.** Curvas (a) TG e (b) DTG dos compósitos sílica-gel:POL (20:100), MCM-41:POL (10:100) e MCM-SC:POL (5:100).

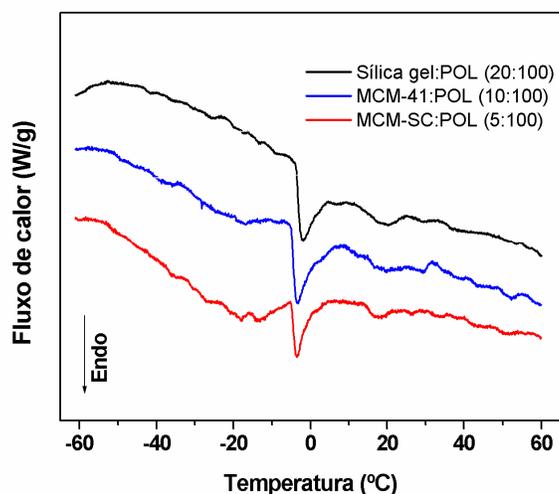
**Tabela 29.** Valores de  $T_d$  e da massa residual do POL e dos compósitos sílica-gel:POL (20:100), MCM-41:POL (10:100) e MCM-SC:POL (5:100).

Amostra	$T_d$ (°C)	Massa residual (%)
POL	437	4,9
Sílica-gel:POL (20:100)	432	22,3
MCM-41:POL (10:100)	432	15,1
MCM-SC:POL (5:100)	426	7,6

Os resultados mostram que, ao contrário do que era esperado, em nenhum dos casos ocorreu um aumento na estabilidade térmica do material, nem mesmo no compósito com uma boa compatibilização entre os constituintes. Este compósito, diferente dos demais, apresenta uma pequena etapa de degradação em aproximadamente 215 °C, que deve, provavelmente, estar relacionada à decomposição do agente direcionador.

As massas residuais têm relação direta com o teor de carga inorgânica utilizada na preparação de cada compósito.

As curvas DSC, apresentadas na Figura 95, mostraram comportamento muito semelhante ao obtido para os compósitos com os teores de 3:100 e 5:100 de MCM-41, com uma transição endotérmica relacionada, provavelmente, à fusão da água, indicando que as cargas possuem uma quantidade significativa de água adsorvida em sua estrutura.



**Figura 95.** Curvas DSC para dos compósitos sílica-gel:POL (20:100), MCM-41:POL (10:100) e MCM-SC:POL (5:100).

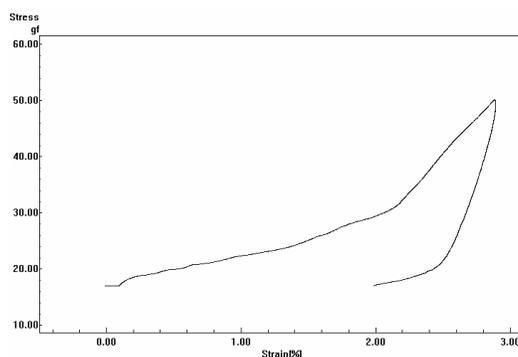
Além disso, pelas curvas DSC dos materiais poliméricos verifica-se o desaparecimento das transições termodinâmicas entre -100 e -30 °C, presentes nas curvas DSC do óleo de linhaça, sugerindo a sua polimerização.

Para esses compósitos também não foi possível identificar claramente a  $T_g$  dos materiais poliméricos. As curvas DSC apresentaram um decaimento contínuo da linha de base, sendo observada uma discreta transição de segunda ordem próxima a 20 °C, em alguns casos, relacionada provavelmente,

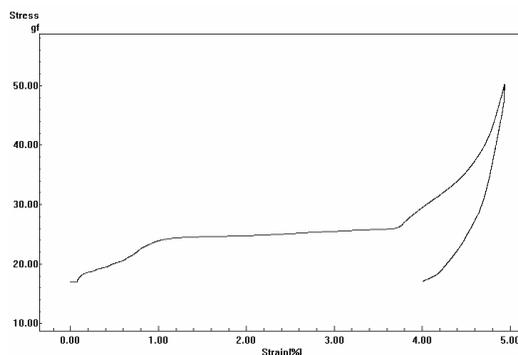
à  $T_g$  dos materiais. O comportamento observado para os materiais pode ser associado ao alto grau de reticulação da matriz polimérica.

Finalmente, para verificar o efeito da saturação das cargas e da presença de um compatibilizante nas propriedades mecânicas dos materiais foram realizadas curvas tensão/deformação sob tração para os compósitos.

Para os compósitos sílica-gel:POL (20:100) e MCM-41:POL (10:100) foi realizada somente uma curva para verificar o comportamento do material. Essas curvas estão apresentadas nas Figuras 96 e 97.

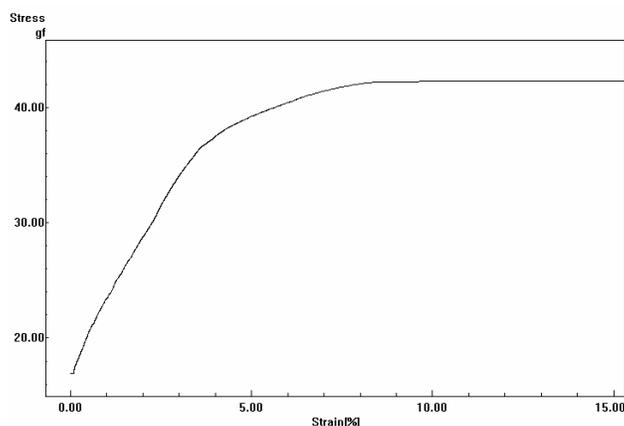


**Figura 96.** Curvas tensão *versus* deformação sob tração para o compósito sílica-gel:POL (20:100).



**Figura 97.** Curvas tensão *versus* deformação sob tração para o compósito MCM-41:POL (10:100).

Para o compósito MCM-SC:POL (5:100) foram realizadas três curvas, no entanto, não foi possível conseguir curvas de elasticidade, pois ocorria a ruptura do material, antes que ele começasse a retornar ao tamanho original. Uma das curvas está apresentada na Figura 98.



**Figura 98.** Curvas tensão *versus* deformação sob tração para o compósito MCM-SC:POL (5:100).

Os valores obtidos para o módulo de Young dos materiais estão apresentados na Tabela 30. Vale lembrar que, para os compósitos sílica-gel:POL (20:100) e MCM-41:POL (10:100) só foi realizada uma curva, e o valor do módulo corresponde a uma única medida, enquanto que para o compósito MCM-SC:POL (5:100) o valor na tabela trata da média de três medidas individuais.

**Tabela 30.** Valores do módulo de Young, com seus respectivos desvios padrões.

<b>Amostra</b>	<b>Valor médio de <math>E</math> (MPa)</b>	<b>DP</b>
POL	0,047	0,017
Sílica-gel:POL (20:100)	0,226	-
MCM-41:POL (10:100)	0,084	-
MCM-SC:POL (5:100)	0,045	0,017

O valor do módulo obtido para o compósito com teor de 20:100 de sílica-gel:óleo foi o maior valor encontrado dentre todos os compósitos. Esse aumento do módulo, se deve ao aumento do teor da carga.

Para o compósito MCM-41:POL (10:100) o módulo obtido (0,084 MPa) foi inferior inclusive do módulo do compósito MCM-41:POL (5:100). O valor do módulo é obtido através da tangente no início da curva. A curva obtida para o compósito MCM-41:POL (10:100) mostrou-se semelhante às curvas obtidas para a borracha natural, na qual ocorre um aumento significativo do módulo à

medida que a tensão é aumentada. Neste caso, no final da curva foi obtido o valor de 0,365 MPa. Este valor é superior aos valores encontrados para todos os materiais no final da curva tensão/deformação, inclusive maior que o obtido para o compósito com o dobro do teor de sílica-gel.

Para o compósito MCM-SC:POL (5:100) o resultado obtido não foi o esperado, pois mesmo este compósito tendo apresentado uma distribuição homogênea das cargas na matriz polimérica, o material obtido mostrou-se mais frágil que os demais compósitos, com valores do módulo semelhante aos valores obtidos para o POL.

Esse resultado indica que a compatibilização promovida pelo agente direcional foi responsável pela alta homogeneidade apresentada pelo compósito, no entanto, a interação entre os constituintes (interação eletrostática) não foi suficiente para promover uma melhoria nas propriedades térmicas e mecânicas dos materiais. Neste caso, então, seria necessária uma modificação que proporcionasse interações mais fortes no compósito, como ligações covalentes, por exemplo.

*Capítulo*  
**5**  
*Conclusões e Sugestões*

## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

### 5.1. CONCLUSÕES

Algumas conclusões puderam ser tiradas a partir da análise dos resultados obtidos e apresentados no capítulo 4 (Resultados e Discussões).

Pela análise físico-química do óleo de linhaça pôde-se constatar que este possui um alto teor de ácidos graxos insaturados e de cadeia longa. Além disso, essas análises indicaram que este óleo já se encontrava em estado de deterioração oxidativa bastante avançado e, como consequência, é esperado um elevado grau de reticulação no polímero obtido.

A caracterização espectroscópica do óleo confirma o alto teor de ácidos graxos insaturados e a caracterização térmica mostra que ele possui estabilidade térmica até 300 °C, aproximadamente.

A caracterização espectroscópica das três cargas inorgânicas, utilizadas na preparação dos compósitos, mostrou uma similaridade na composição química desses materiais. Essa análise ainda confirmou a presença do agente direcionador no interior das cavidades da MCM-41 antes da calcinação, comprovando que a calcinação a 550 °C é um método eficaz para a remoção completa do agente direcionador.

Os dados sugerem que a principal diferença entre essas cargas está relacionada à organização estrutural desses materiais. Os difratogramas de DRX mostraram que a sílica-gel apresenta natureza amorfa, enquanto que a sílica-M mostra um início de ordenamento em sua estrutura e a MCM-41 possui uma estrutura hexagonal bastante organizada. Além disso, foi percebida uma diminuição considerável das dimensões da cela unitária da MCM-41 durante a calcinação, que pode ser atribuída a uma ligeira contração da estrutura porosa.

Os resultados de BET apresentados mostraram o aumento esperado na área superficial das cargas (MCM-41 > sílica-M > sílica-gel), esperando-se um aumento no grau de interação entre a matriz polimérica e a carga inorgânica com o aumento da área superficial. Além da área superficial, a MCM-41 possui um volume total de poros muito superior ao encontrado para a sílica-M.

As imagens obtidas por MEV revelaram que as partículas de sílica-gel não apresentam um formato específico e o tamanho pode variar bastante, de 50 a 250  $\mu\text{m}$ , aproximadamente. No caso da sílica-M, foi observado que o tamanho das partículas é muito inferior ao tamanho das partículas da sílica-gel e que elas possuem um formato arredondado, mais homogêneo e com tamanho variando, em média, entre 0,5 e 2  $\mu\text{m}$ . Ou seja, as partículas de sílica-gel possuem tamanho cerca de 100 vezes superior ao tamanho das partículas de sílica-M. A MCM-41 parece ser a carga mais dispersa, com formato mais uniforme (de acordo com a estrutura conhecida da MCM-41, com partículas mais alongadas) e tamanho de partículas semelhante ao tamanho da sílica-M.

O polímero obtido a partir do óleo de linhaça (POL), bem como todos os compósitos preparados apresentaram aspecto borrachoso e transparente com coloração amarelada e superfície brilhosa e rugosa.

É importante observar que, ao contrário do que acontece com a incorporação de argilas a matrizes poliméricas, a incorporação das cargas utilizadas neste trabalho não afetou a transparência, nem ocasionou escurecimento dos compósitos. Dessa forma, as propriedades ópticas do POL parecem não ter sido alteradas com a incorporação das cargas inorgânicas.

A análise espectroscópica de absorção e emissão nas regiões do UV-vis dos polímeros obtidos a partir do óleo de linhaça forneceu dados muito interessantes, mostrando que esses materiais absorvem radiação na região de 340 a 450 nm, indicando a presença de  $\alpha$ -tocoferóis e ácidos graxos livres (principalmente o ácido oléico). Foi observado ainda que os polímeros obtidos emitem radiação na faixa do verde-azul, devido, provavelmente, à presença de ácido oléico livre e pode também estar relacionada aos carotenóides presentes no óleo. Entretanto, as cargas inorgânicas incorporadas na matriz polimérica não interferem nessas propriedades ópticas.

A análise espectroscópica Raman dos materiais obtidos mostrou uma redução considerável das bandas relacionadas às insaturações do óleo, confirmando a sua polimerização em todos os casos. Para os compósitos com sílica-gel e MCM-41, não houve alteração significativa dessa banda, em relação ao espectro do POL, indicando que a presença dessas cargas, no meio reacional, não deve influenciar o grau de polimerização do óleo. Já, para os

compósitos preparados com sílica-M foi observado que a incorporação desta carga prejudicou a polimerização do óleo.

A análise por DRX do POL indicou a presença de domínios cristalinos na sua estrutura. Mas, nos difratogramas dos compósitos, foi observada uma diminuição na intensidade dessa banda, sugerindo que a presença das cargas, proporciona uma menor ordenação das macromoléculas durante a polimerização.

Os resultados por DRX foram corroborados pelas micrografias dos materiais poliméricos obtidas por MEV. Ou seja, a superfície do POL tem aparência bastante lisa, sem rugosidade e delaminações e parece ser muito uniforme, sugerindo uma disposição relativamente ordenada das cadeias.

A adição da sílica-gel, mesmo em pequena proporção, muda a superfície do polímero puro, tornando-a visivelmente rugosa. Nota-se que a incorporação da carga não ocorre de maneira uniforme na matriz polimérica, formando-se aglomerações na matriz polimérica com o incremento da carga. Isso sugere que, para uma dispersão uniforme das partículas na matriz polimérica, é necessário fazer alguma modificação, seja na carga ou na matriz, para melhorar a compatibilização entre os constituintes do compósito.

A incorporação da sílica-M melhorou a dispersão da carga na matriz polimérica, quando comparada à sílica-gel. Apesar disso, ainda foi observada uma heterogeneidade na superfície dos compósitos. O aumento da concentração de sílica-M no polímero também ocasionou aglomeração das cargas

Das três cargas utilizadas, a MCM-41 foi a que formou compósitos com superfície mais homogênea. As micrografias por MEV indicaram que, mesmo com o incremento da MCM-41, houve uma boa dispersão dessa carga na matriz polimérica.

Então, conforme esperado, houve um aumento na dispersão das cargas inorgânicas com o aumento da sua área superficial. Porém, ficou evidente a necessidade da realização de uma modificação prévia dos componentes dos compósitos para uma melhor compatibilização entre eles.

Sobre os resultados de decomposição térmica em atmosfera inerte, pode-se dizer que a presença das cargas inorgânicas não interferiu na

estabilidade térmica do polímero puro. Este fato deve estar relacionado a pouca interação entre a carga inorgânica e a matriz polimérica nos compósitos preparados. Os largos picos das curvas DTG indicam que, provavelmente, ocorre uma sucessão de etapas de degradação relacionadas à quebra das cadeias poliméricas de variados tamanhos, sugerindo que os polímeros formados apresentam uma larga distribuição de massa molecular.

Na análise por TG em atmosfera ambiente, foi observado um comportamento muito semelhante no mecanismo de degradação oxidativa para a os compósitos com sílica-gel, independentemente do teor da carga. Já, para os compósitos com sílica-M e MCM-41 o mecanismo de degradação foi fortemente influenciado pela presença destas cargas.

O estudo da cinética de degradação térmica, em atmosfera inerte, de todos os materiais permitiu constatar que a sílica-M foi a carga que conferiu uma maior estabilidade térmica ao polímero de óleo de linhaça.

A polimerização do óleo e a presença de água adsorvida na estrutura das cargas, especialmente a da MCM-41 foram evidenciadas também por DSC. Infelizmente, não foi possível identificar claramente a  $T_g$  dos materiais poliméricos, provavelmente, devido ao alto grau de reticulação do polímero.

A análise termomecânica mostrou que os materiais obtidos possuem resistência relativamente baixa, devido, provavelmente, à técnica de polimerização utilizada - polimerização em massa - que proporciona heterogeneidade no tamanho das macromoléculas formadas. Mas, pode-se dizer que o polímero puro apresentou comportamento quase que perfeitamente elástico e que há uma tendência no aumento do módulo e uma diminuição considerável na elasticidade dos materiais com o incremento das cargas. Portanto, as cargas promovem um reforço na matriz e prejudicam a elasticidade do material polimérico. Ainda sobre essa análise, observa-se que, considerando o valor médio, o módulo tende para maiores valores com o aumento da área superficial das cargas.

Vale ressaltar que foi obtido um aumento considerável do módulo dos materiais, mesmo sem a realização de nenhuma modificação prévia para melhorar a compatibilização dos constituintes dos compósitos.

Os compósitos preparados numa segunda etapa do trabalho com o objetivo de verificar o efeito da saturação e da interação das cargas com a matriz polimérica apresentaram aspecto borrachoso. O compósito sílica-gel:POL (20:100) mostrou-se aparentemente mais rígido, no entanto, a carga ficou visível no compósito, devido ao elevado teor utilizado. O compósito MCM-41:POL (10:100) também teve uma aparência mais rígida e uma superfície menos brilhosa, mas permaneceu transparente. Esses dois compósitos apresentaram superfície rugosa, mas o compósito MCM-SC:POL (5:100) mostrou uma superfície bastante lisa e brilhosa e com uma coloração mais escura, provavelmente, devido à presença do CTAC.

As micrografias por MEV do compósito MCM-SC:POL (5:100) mostraram que o agente direcionador funcionou como um compatibilizante para o compósito, uma vez que este apresentou uma alta homogeneidade.

Os resultados da análise TG desses materiais mostraram que, ao contrário do que era esperado, em nenhum dos casos ocorreu aumento na estabilidade térmica do material.

O valor do módulo obtido através da análise termomecânica para o compósito com teor de 20:100 de sílica-gel foi o maior valor encontrado entre todos os compósitos. Para o compósito MCM-41:POL (10:100), a curva tensão/deformação foi semelhante à curva característica da borracha natural. Neste compósito, foi obtido valor do módulo superior aos valores encontrados para todos os materiais, no final da curva tensão/deformação. O compósito MCM-SC:POL (5:100) mostrou-se mais frágil que os demais compósitos, com valores do módulo semelhante aos valores obtidos para o POL. Esse resultado indica que a compatibilização promovida pelo agente direcionar não foi suficiente para melhorar as propriedades térmicas e mecânicas do material.

Os resultados obtidos nesse trabalho sugerem que não houve uma interação significativa entre os componentes dos compósitos e que, apesar disso, as propriedades mecânicas dos materiais melhoraram em relação ao polímero puro. Foi evidenciado que a melhora obtida está diretamente relacionada à área superficial da partícula utilizada.

Dessa forma, o objetivo principal deste trabalho foi alcançado, uma vez que foi conseguido um aumento na resistência mecânica dos materiais

poliméricos sintetizados a partir de uma fonte natural e renovável, tornando-o mais promissor para aplicações tecnológicas.

Algumas sugestões para a continuidade deste trabalho ou para trabalhos futuros são descritas a seguir.

## **5.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Para dar continuidade a esse estudo, são feitas aqui algumas sugestões.

- Preparar os materiais poliméricos estudados através de outras técnicas de polimerização que resultem em polímeros com uma distribuição de massa molecular mais estreita.
- Tentar remover as moléculas pequenas formadas durante a reação de polimerização.
- Promover a silanização das cargas inorgânicas utilizadas, a fim de tornar mais eficiente a sua interação com a matriz orgânica.
- Utilizar outras técnicas para promover melhor interação entre a matriz polimérica e as cargas inorgânicas.
- Determinar a distribuição de massa molecular dos materiais sintetizados.
- Realizar testes de biodegradação dos materiais obtidos.
- Realizar testes de inflamabilidade e barreira de gases com os materiais obtidos.
- Investigar mais detalhadamente as propriedades ópticas dos materiais poliméricos obtidos.
- Utilizar cargas inorgânicas com poros maiores (macroporos).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Meier, M. A. R.; Metzger, J. O.; Schubert, U. S.; *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1788.
2. Yu, L.; Deana, K.; Li, L.; *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 576.
3. Casarin, S. A.; *Dissertação de Mestrado*, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.
4. Ray, S. S.; Bousmina, M.; *Prog. Mater. Sci.* **2005**, *50*, 962.
5. Ferro, S.; *Plástico Moderno* **2002**, dez./jan., 18.
6. <http://www.microeducacao.pro.br/NoticiasdaCienciaJunho2004.htm>, acessado em Maio de 2008.
7. Metzger, J. O.; Eissen, M.; *C. R. Chimie* **2004**, *7*, 569.
8. Davis, G.; Song, J. H.; *Industrial Crops and Products*, **2006**, *23*, 147.
9. Scott, G.; *Polym. Degrad. Stab.* **2000**, *68*, 1.
10. Franchetti, S. M. M.; Marconato, J. C.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 811.
11. Guner, F. S.; Yagci, Y.; Erciyas, A. T.; *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 633.
12. Sharma, V.; Kundu, P. P.; *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 983.
13. Lligadas, G.; Ronda J. C.; Gália, M.; Cádiz, V.; *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 3521.
14. Hill, K.; *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1255.
15. Okada, M.; *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 87.
16. Chandra, R.; Rustgi, R.; *Prog. Polym. Sci.* **1998**, *23*, 1273.
17. Durães, J. A.; *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2004.
18. Adams, H. E.; Powers, P. O.; *J. App. Phys.* **1946**, *17*, 325.
19. Crivello, J. V.; Narayan, R.; *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 692.
20. Lu, Y.; Larock, R.C.; *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 2692.
21. Wexler, H.; *Chem. Rev.* **1964**, *64*, 591.
22. Liu, Z.; Sharma, B. K.; Erhan S. Z.; *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 233.
23. Li, F.; Larock, R. C.; *J. Polym. Environ.* **2002**, *10*, 59.
24. Miyagawa, H.; Mohanty, A. K.; Burgueño, R.; Drzal, L. T.; Misra, M.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 1014.
25. Kundu, P. P.; Larock, R. C.; *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 797.
26. Chen, Y.; Zhou, S.; Chen, G.; Wu, L.; *Prog. Org. Coat.* **2005**, *54*, 120.
27. Chen, Y-C.; Zhou, S-X.; Yang, H-H.; Wu, L-M.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2006**, *37*, 39.
28. Mallécol, J.; Lemaire, J.; Gardette, J-L.; *Prog. Org. Coat.* **2000**, *39*, 107.
29. Morrell, R. S.; Bolam, T. R.; Davis, W. R.; Marks, S.; Phillips, E. O.; Sim, W. S.; *Trans. Faraday Soc.* **1942**, *38*, 362.
30. Porter, N. A.; Lehman, L. S.; Weber, B. A.; Smith, K. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6448.
31. Hess, P. S.; O'Hare, G. A.; *Ind. Eng. Chem.* **1950**, *42*, 1424.
32. <http://www.aboissa.com.br>, acessado em Fevereiro de 2008.
33. Mallécol, J.; Gardette, J-L.; Lemaire, J.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2000**, *77*, 257.
34. Pandey, J. K.; Reddy, R.; Kumar, A. P.; Singh, R. P.; *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, *88*, 234.
35. Andrade, C. T.; Coutinho, F. M. B.; Dias, M. L.; Lucas, E. F.; Oliveira, C. M. F.; Tabak, D.; *Dicionário de Polímeros*, Interciência: Rio de Janeiro, 2001.

36. Uyama, H.; Kuwabara, M.; Tsujimoto, T.; Nakano, M.; Usuki, A.; Kobayashi, S.; *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2492.
37. Chivrac, F.; Kaldlecová, Z.; Pollet, E.; Avérous, L. ; *J. Polym. Environ.* **2006**, *14*, 393.
38. Miyagawa, H.; Misra, M.; Drzal, L. T.; Mohanty, A. K.; *Polymer* **2005**, *46*, 445.
39. Chernev, G. E.; Samuneva, B. I.; Djambaski, P. R.; Salvado, I. M. M.; Fernandes, H. V.; *Central Europ. J. Chem.* **2006**, *4*, 81.
40. Esteves, A. C. C.; Barros-Timmons, A.; Trindade, T.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 798.
41. Vendamme, R.; Ohzono, Y.; Nakao, A.; Shimomura, M.; Kunitake, T.; *Langmuir* **2007**, *23*, 2792.
42. Guz, A. N.; Rushchitskii, Y. Y.; *Int. Appl. Mech.* **2003**, *39*, 1271.
43. Wang, H.; Bai, Y.; Liu, S.; Wu, J.; Wong, C. P.; *Acta Mater.* **2002**, *50*, 4369.
44. Rusu, G.; Rusu, E.; *High Perform. Polym.* **2006**, *18*, 355.
45. Ruan, W. H.; Zhang, M. Q.; Rong, M. Z.; Friedrich, K.; *J. Mater. Sci.* **2004**, *39*, 3475.
46. Reynaud, E.; Jouen, T.; Gauthier, C.; Vigier, G.; Varlet, J.; *Polymer* **2001**, *42*, 8759.
47. Bandyopadhyay, A.; Sarkar, M.; Bhowmick, A. K.; *J. Mater. Sci.* **2005**, *40*, 5233.
48. Cannillo, V.; Bondioli, F. ; Lusvarghi, L.; Montorsi, M.; Avella, M.; Errico. M. E.; Malinconico, M.; *Compos. Sci. Technol.* **2006**, *66*, 1030.
49. Alexandre, M.; Dubois, P.; *Mater. Sci. Eng.* **2000**, *28*, 1.
50. Ray, S. S.; Bousmina, M.; *Biodegradable polymer/layered silicate nanocomposites in Polymer Nanocomposites*, Woodhead Publishing Limited, Canadá, 2006.
51. LeBaron, P. C.; Wang, Z.; Pinnavaia, T. J.; *Appl. Clay Sci.* **1999**, *15*, 11.
52. Ray, S. S.; Okamoto, M.; *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1539.
53. Qutubuddin S.; Fu, X.; *Polymer–Clay Nanocomposites: Synthesis and Properties in Nano-Surface*, Rosoff, M.; Marcel Dekker, Nova York, 2001.
54. Uyama, H.; Kuwabara, M.; Tsujimoto, T.; Kobayashi, S.; *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 211.
55. Tsujimoto, T.; Uyama, H.; Kobayashi, S.; *Biomacromolecules* **2001**, *2*, 29.
56. Souza, M. P.; *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2005.
57. Corma, A.; *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373.
58. Beck, J. S.; Vartulli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T-W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Shlenker, J. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
59. <http://www.irishscientist.ie/2000/contents.asp?contentxml=165as.xml&contentxsl=insight3.xsl>, acessado em Março de 2008.
60. Luechinger, M.; Frunz, L.; Pirngruber, G. D.; Prins, R.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *64*, 203.
61. Cheng, C-F.; Zhou, W.; Park, D. H.; Klinowski, J.; Hargreaves, M.; Gladden, L. F. ; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*, 359.
62. Beck, J. S.; Vartulli, J. C.; *Solid Catalysts Porous Solids* **1996**, *1*, 76.
63. Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Demuth, D. G.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Firouzi, A.; Chmelka, B. F.; Schüth, F.; Stucky, G. D.; *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1176.

64. Galarneau, A.; Di Renzo, F.; Fajula, F.; Mollo, L.; Fubini, B.; Ottaviani, M. F.; *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *201*, 105.
65. Agren, P.; Lindén, M.; Rosenholm, J. B.; Schwarzenbacher, R.; Kriechbaum, M.; Amenitsch, H.; Laggner, P.; Blanchard, J.; Schüth, F.; *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 5943.
66. Patarin, J.; Lebeau, B.; Zana, R.; *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7*, 107.
67. Zana, R.; Frasch, J.; Lebeau, B.; Souldard, M.; Patarin, J.; *Langmuir* **2000**, *16*, 9049.
68. Sales, M. J. A.; Dias, S. C. L.; Dias, J. A.; Pimentel, T. A. P. F.; *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, *87*, 153.
69. He, J.; Duan, X.; Evans, D. G.; Howe, R. F.; *J. Porous Mater.* **2002**, *9*, 49.
70. Jonhson, S. A.; Khushalani, D.; Coombs, N.; Mallouk, T. E.; Ozin, G. A.; *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 13.
71. Moller, K.; Bein, T.; Fischer, R. X.; *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1841.
72. Liu, Z.; Dong, Z.; Han, B.; Zhang, J.; Zhang, J.; Hou, Z.; He, J.; Jiang, T.; *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1373.
73. Spange, S.; Gräser, A.; Müller, H.; Zimmermann, Y.; Rehak, P.; Jäger, C.; Fuess, H.; Baehtz, C.; *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3698.
74. Frish, H. L.; Mark, J. E.; *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1735.
75. Ostapenko, N.; Kozlova, N.; *Low Temp. Phys.* **2006**, *32*, 1035.
76. [http://rryoo.kaist.ac.kr/K\\_res-2.html](http://rryoo.kaist.ac.kr/K_res-2.html), acessado em Março de 2008.
77. He, J.; Shen, Y.; Yang, J.; Evans, D. G.; Duan, X. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3894.
78. Ji, X.; Hampsey, J. E.; Hu, Q.; He, J.; Yang, Z.; Lu, Y.; *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3656.
79. Wang, N.; Li, M.; Zhang, J.; *Mater. Lett.* **2005**, *59*, 2685.
80. Park, I.; Peng, H.; Gidley, D. W.; Xue, S.; Pinnavaia, T. J.; *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 650.
81. Park, J. H.; Kim, T-H.; Yu, J-W.; Kim, J. K.; Kim, Y. C.; Park O. O.; *Synth. Met.* **2005**, *154*, 145.
82. American Oil Chemistry Society. Official methods and recommended practices, 4th ed., Champaign: 1990. v. 2.
83. <http://www2.shimadzu.com/applications/thermal/T131.pdf>, acessado em Maio de 2008.
84. Costa, T. L.; *Dissertação de Mestrado*, Centro de Ciência e Tecnologia de Recursos Naturais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2006.
85. Derksen, J. T. P.; Cuperus, F. P.; Kolster, P.; *Prog. Org. Coat.* **1996**, *27*, 45.
86. Ahmad, S.; Ashraf, S. M.; Kumar, G. S.; Hasnat, A.; Sharmin, E.; *Prog. Org. Coat.* **2006**, *56*, 207.
87. Araújo, J. B.; Severino, L. S.; Lucena, A. M. A.; Freire, M. A. O.; Guimarães, M. M. B.; Beltrão, N. E. M.; *Resumo expandido do 2º Congresso Brasileiro de Mamona*, Aracajú, Brasil, 2006.
88. <http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=18829&word=>, acessado em Março de 2008.
89. Jain, J. P.; Sokolsky, M.; Kumar, N.; Domb, A. J.; *Polym. Rev.* **2008**, *48*, 156.
90. Hosseinian, F. S.; Rowland, G. G.; Bhirud, P. R.; Dyck, J. H.; Tyler, R. T.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2004**, *81*, 185.

91. Oliveira, J. A.; *Dissertação de Mestrado*, Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2005.
92. Choo, W-S.; Birch, J.; Dufour, J-P.; *J. Food Composition Anal.* **2007**, *20*, 202.
93. Blayo, A.; Gandini, A.; Nest, J-F. L.; *Ind. Crops Prod.* **2001**, *14*, 155.
94. Guillén, M. D.; Ruiz, A.; Cabo, N.; Chirinos, R.; Pascual, G.; *J. Am Oil Chem. Soc.* **2003**, *80*, 755.
95. Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 5th ed.; trad. Alencastro, R. B.; Guanabara Koogan: Rio de Janeiro, 1994.
96. Oyman, Z. O.; Ming, W.; van der Linde, R.; *Prog. Org. Coat.* **2005**, *54*, 198.
97. Yildiz, G.; Wehling, R. L.; Cuppett, S. L.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2001**, *78*, 495.
98. Muik, B.; Lendl, B.; Molina-Díaz, A.; Ayora-Cañada, M.; *Chem. Phys. Lipids* **2005**, *134*, 173.
99. Muik, B.; Lendl, B.; Molina-Díaz, A.; Valcarcel, M.; *Anal. Chim. Acta* **2007**, *593*, 54.
100. Barthus, R. C.; Poppi, R. J.; *Vib. Spectrosc.* **2001**, *26*, 99.
101. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; *Princípios de Análise Instrumental*, 5th ed.; trad. Caracelli, I.; Isolani, P. C.; Santos, R. H. A.; Francisco, R. H. P.; Bookman: Porto Alegre, 2002.
102. Dweck, J.; Sampaio, C. M. S.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2004**, *75*, 385.
103. Lucas, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E.; *Caracterização de Polímeros*, E-papers: Rio de Janeiro, 2001.
104. Faria, E. A.; Leles, M. I. G.; Ionashiro, M.; Zuppa, T. O.; Antoniosi Filho, N. R.; *Ecl. Quím.* **2002**, *27*, 111.
105. Rudnik, E.; Szczucinska, A.; Gwardiak, H.; Szulc, A.; Winiarska, A.; *Thermochim. Acta* **2001**, *370*, 135.
106. Eychenne, V.; Mouloungui, Z.; Gaset, A.; *Thermochim. Acta* **1998**, *320*, 201.
107. Lazzari, M.; Chiantore, O.; *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, *65*, 303.
108. Tan, C. P.; Che Man, Y. B.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2000**, *77*, 143.
109. Loisela, C.; Keller, G.; Lecq, G.; Bourgaux, C.; Ollivon, M.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1998**, *75*, 425.
110. Adhvaryu, A.; Erhan, S.Z.; Perez, J.M.; *Thermochim. Acta* **2003**, *395*, 191.
111. Szydłowska-Czerniak, A.; Karlovits, G.; Lach, M.; Szlyk, E.; *Food Chem.* **2005**, *92*, 133.
112. Cardelli, C.; Salvetti, G.; Tombari, E.; *Thermochim. Acta* **2000**, *364*, 1.
113. Sato, K.; *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56*, 2255.
114. Jin, Q.; Zhang, T.; Shan, L.; Liu, Y.; Wang, X.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2008**, *85*, 23.
115. Tan, C. P.; Che Man, Y. B.; *Food Chem.* **2002**, *76*, 89.
116. Ferrari, C.; Angiuli, M.; Tombari, E.; Righetti, M. C.; Matteoli, E.; Salvetti, G.; *Thermochim. Acta* **2007**, *459*, 58.
117. Zhao, L.; Yu, J.; Cheng, B.; Yu, C.; *J. Non-Cryst. Solids* **2005**, *351*, 3593.
118. Chen, X.; Huang, L.; Li, Q.; *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 8460.
119. Corma, A.; Fornés, V.; Navarro, M. T.; Pérez-Pariante, J.; *J. Catal.* **1994**, *148*, 569.
120. Calabro, D. C.; Valyocsik, E. W.; Ryan, F. X.; *Microporous Mater.* **1996**, *7*, 243.
121. Silva, P. B.; *Dissertação de Mestrado*, Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2004.
122. Prado, A. G. S.; Faria, E. A.; Padilha, P. M. *Quim. Nova* **2005**, *28*, 544.

123. [http://www.spq.pt/boletim/docs/BoletimSPQ\\_085\\_069\\_11.pdf](http://www.spq.pt/boletim/docs/BoletimSPQ_085_069_11.pdf), acessado em Maio de 2008.
124. Araújo, A. S.; Souza, M. J. B.; Silva, A. O. S.; Pedrosa, A. M. G.; Aquino, J. M. F. B.; Coutinho, A. C. S. L. S.; *Adsorption* **2005**, *11*, 181.
125. Das, D. P.; Parida, K. M.; Mishra, B. K.; *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 3942.
126. Albuquerque, M. L. S.; Guedes, I.; Alcantara Jr., P.; Moreira, S. G. C.; Barbosa Neto, N. M.; Correa, D. S.; Zilio, S. C.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 1113.
127. Sikorska, E.; Romaniuk, A.; Khmelinskii, V.; Herance, R.; Bourdelande, J. L.; Sikorski, M.; Koziol, J.; *J. Fluoresc.* **2004**, *14*, 25.
128. Poulli, K. I.; Mousdis, G. A.; Georgiou, C. A.; *Anal. Chim. Acta* **2005**, *542*, 151.
129. Mano, E. B.; Mendes, L. C.; *Introdução a Polímeros*, 2ª ed., Edgard Blücher: São Paulo, 2004.
130. Akcelrud, L.; *Fundamentos da ciência dos polímeros*, Manole: São Paulo, 2007.
131. Jayadas, N. H.; Nair, K. P.; *Tribol. Int.* **2006**, *39*, 873.
132. Bockhorn, H.; Hornung, A.; Hornung, U.; *J. Anal. Appl. Pyrol.* **1999**, *50*, 77.
133. Singh, B.; Sharma, N.; *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, *93*, 561.
134. Gugumus, F.; *Polym. Degrad. Stab.* **1996**, *53*, 161.
135. Atkins, P.; Jones, L.; *Princípios de Química*, Bookman: Porto Alegre, 2001.
136. Bento, M. S.; *Tese de Mestrado*, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2004.
137. Lage, L. G.; Kawano, Y.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **1999**, Jul/Set, 82.
138. Ozawa, T.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1965**, *38*, 1881.
139. Chan, J. H.; Balke, S. T.; *Polym. Degrad. Stab.* **1997**, *57*, 135.
140. Canevarolo Jr., S. V.; *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, Artliber: São Paulo, 2004.