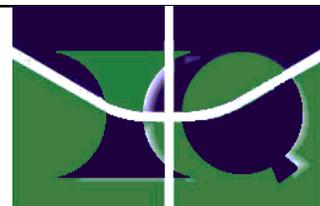


**Universidade de Brasília - UnB**  
**Instituto de Química**  
**Laboratório de Pesquisa em Polímeros**



**COMPÓSITOS POLIMÉRICOS OBTIDOS A PARTIR DO ÓLEO  
DE BARU – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**  
**ADRIANA LINHARES DRUMMOND**

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

**Brasília - 2008**

## RESUMO

Atualmente, a questão ambiental está sendo cada vez mais discutida em busca de se atingir o desenvolvimento sustentável, caracterizado por suprir as necessidades da geração atual, sem comprometer a capacidade de atender às gerações futuras. Nesse contexto, o uso de matérias-primas renováveis é uma iniciativa interessante. O óleo de baru é uma matéria-prima renovável nativa do Cerrado brasileiro, com elevado percentual de insaturação. O objetivo desse trabalho foi preparar e caracterizar materiais poliméricos obtidos a partir do óleo de baru reforçados com crisotila, um filossilicato de estrutura tubular com dimensões nanométricas. Os compósitos foram preparados nas proporções de 0,25, 0,5, 1,0 e 2,0 % de crisotila – além do polímero sem a adição de carga – por polimerização térmica *in situ* e posterior cura por polimerização oxidativa. Os materiais poliméricos obtidos foram caracterizados por ensaios de intumescimento, MEV, MFA, espectroscopia Raman, RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido, DRX, análise térmica (TG, DSC e TMA), PL e PAS. Os resultados mostraram que as duplas ligações foram largamente consumidas na cura dos materiais, conduzindo a materiais poliméricos reticulados, cujos parâmetros de solubilidade, provavelmente, se encontram entre 8,8 e 12,1  $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ . Eles absorvem na região do UV-VIS e emitem na região do VIS – vermelho – e no infravermelho próximo. As imagens por MEV e MFA indicaram que a matriz polimérica é porosa e composta por camadas. As fibras da crisotila, muitas vezes aglomeradas, estão dispostas nos três eixos no interior dessa matriz, podendo estar alinhadas. Por DSC, foi possível notar que existem frações líquidas com caráter saturado nos materiais. As análises por DRX, PAS e TG sugeriram que não houve intercalação nos compósitos, de maneira que eles são compósitos de fases separadas. Dessa forma, a adição de carga não influenciou a sua estabilidade térmica em atmosfera inerte. As propriedades mecânicas, ao contrário, foram influenciadas pela adição de carga, que promoveu um aumento no módulo de Young dos compósitos, devido ao seu caráter fibroso. Além disso, esses materiais apresentaram comportamentos frágeis sob tração.

## ABSTRACT

Nowadays, the environmental issue is being increasingly discussed in order to achieve sustainable development, characterized for supplying the needs of the current generation without compromise the capacity to assist future generations. In this context, the use of renewable raw materials is an interesting initiative. The baru oil is a native renewable raw material of the Brazilian Savanna with high proportion of insaturation. The aim of this work was to prepare and characterize polymeric materials obtained from baru oil reinforced with chrysotile, a tubular phyllosilicate with nanometric dimensions. The composites were prepared in the proportions of 0.25, 0.5, 1.0 and 2.0 % of chrysotile - besides the polymer without chrysotile – by in situ thermal polymerization and subsequent hardening by oxidative polymerization. The polymeric materials obtained were characterized by swelling tests, SEM, AFM, Raman spectroscopy,  $^{13}\text{C}$  NMR in the solid state, XRD, thermal analysis (TG, DSC and TMA), PL and PAS. The results showed that the double bonds were widely consumed in the hardening of the material, leading to cross-links in polymeric materials, whose solubility parameters are probably between 8.8 and 12.1 (cal/cm $_3$ ) $^{1/2}$ . They absorb in the UV-VIS and emit in the VIS - red - and the near infrared. The images by SEM and AFM indicated that the polymeric matrix is porous and composed of layers. The fibers of chrysotile, often lumped, are displayed in the three axes within this matrix and can be aligned. By DSC, it was possible to note that there are saturated liquid fractions within the materials. Analyses by XRD, PAS and TG suggested that there was no intercalation in the composites, hence they were phase separated composites. Thus, the addition of load did not affect their thermal stabilities under inert atmosphere. The mechanical properties, in contrast, were influenced by the addition of load, which promoted an increase in the Young modulus of the composites due to its fibrous character. Moreover, these materials showed fragile behave under traction.

# 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

## 1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO GERAL DO TRABALHO

Em virtude de sua versatilidade, os polímeros se destacaram como substitutos baratos de outros materiais, como vidro, madeira e metal. Atualmente, os polímeros ocupam lugar insubstituível na vida moderna, devido à união de algumas de suas propriedades conhecidas (resistência mecânica, leveza e durabilidade, por exemplo) com propriedades especiais, dentre elas a condutividade elétrica e a memória do material.

Comparados, entretanto, aos metais e às cerâmicas, os polímeros apresentam resistência mecânica inferior. Assim, artifícios, como a incorporação de cargas com elevado módulo de elasticidade na matriz, são usados com o intuito de produzir compósitos com resistência mecânica superior, ampliando, ainda mais, a sua área de aplicação.

Apesar da importância dos materiais poliméricos, os problemas do acúmulo de lixo e da matéria-prima não renovável que lhes dá origem – o petróleo – têm levado pesquisadores do mundo inteiro a buscar alternativas renováveis para a produção de materiais poliméricos capazes de se degradarem em condições normais.

Os óleos vegetais são alternativas naturais e renováveis conhecidas para a produção de polímeros. Eles são utilizados na produção de resinas, plastificantes, veículos oleosos, entre outros produtos.

O óleo de baru (*Dipteryx alata* Vog.) é um óleo vegetal de uma planta nativa do Cerrado. Ainda pouco estudado, esse óleo possui elevado percentual de insaturação, sugerindo a sua utilização como matéria-prima para a preparação de polímeros. Além disso, o estudo de uma espécie nativa do Cerrado brasileiro é de grande interesse, uma vez que esse Bioma, deixado de lado pelas autoridades governamentais, é devastado a uma taxa anual maior que a Amazônia.

Assim, a realização desse trabalho foi encorajada pelo desejo em contribuir com o desenvolvimento sustentável do planeta, por meio da

preparação de polímeros obtidos a partir de uma fonte renovável do Cerrado, e assim, poder voltar a atenção das autoridades competentes para a preservação do Bioma no qual se localiza o Distrito Federal.

## **1.2. OBJETIVOS DO TRABALHO**

### **1.2.1. Objetivos Gerais**

Esse trabalho tem como objetivo geral a preparação e caracterização de materiais poliméricos obtidos a partir do óleo de baru (*Dipteryx alata* Vog.) reforçados com amianto tipo crisotila. Utilizando uma fonte natural e renovável do Cerrado brasileiro para a produção de materiais poliméricos, pretende-se contribuir com a preservação do meio ambiente, especialmente, do Bioma Cerrado.

### **1.2.2. Objetivos Específicos**

- Caracterizar o óleo de baru por cromatografia em fase gasosa (CG), análises físico-químicas, espectroscopia no infravermelho (FTIR), espectroscopia Raman, ressonância magnética nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , espectroscopia fotoacústica (PAS), espectroscopia de fotoluminescência (PL), termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).
- Preparar materiais poliméricos por meio da polimerização térmica *in situ* do óleo de baru e posterior cura oxidativa do pré-polímero obtido.
- Preparar materiais poliméricos reforçados com crisotila por meio da polimerização térmica *in situ* do óleo de baru e posterior cura oxidativa do pré-polímero obtido.
- Determinar o parâmetro de solubilidade dos materiais poliméricos obtidos.

- Caracterizar os materiais poliméricos obtidos a partir do óleo de baru por FTIR, Raman, difração de raios X (DRX), RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido, TG e DTG, DSC, análise termomecânica (TMA), PAS e PL.
- Avaliar a influência da adição de crisotila ao material polimérico.

### **1.3. ESTRUTURA DO TRABALHO**

Este é o primeiro dos cinco capítulos que compõem essa dissertação de mestrado. Ele tem um caráter introdutório, expondo a contextualização geral do trabalho e seus objetivos.

O segundo capítulo consiste em uma revisão teórica sobre os principais pontos do trabalho. Ele trata de óleos vegetais, especialmente o óleo de baru; da polimerização desses óleos; de nanocompósitos poliméricos reforçados com silicatos lamelares, destacando a crisotila como reforço; e, do problema do Cerrado brasileiro.

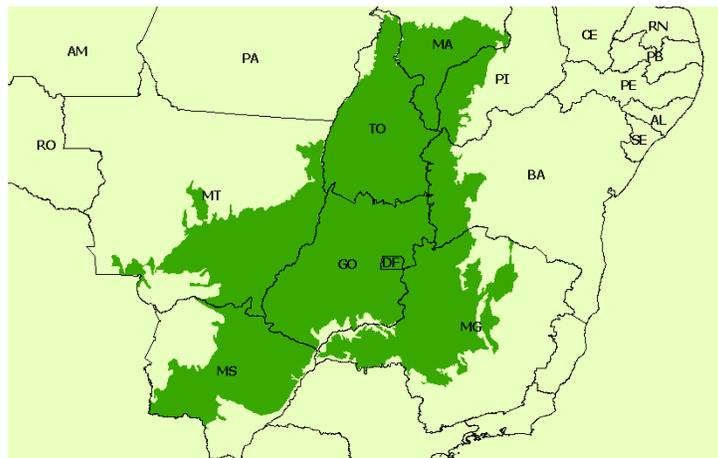
No terceiro capítulo, que apresenta a parte experimental do trabalho, estão descritas as metodologias e os materiais envolvidos na preparação dos materiais poliméricos, bem como as técnicas utilizadas para caracterizá-los.

**1. Os resultados obtidos e as discussões sobre eles estão apresentados no quarto capítulo. E, no quinto e último capítulo, estão compiladas as conclusões obtidas nessa pesquisa e algumas sugestões para trabalhos futuros.**

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. CERRADO

O Cerrado é o segundo maior bioma brasileiro abrangendo, aproximadamente, 204 milhões de hectares distribuídos, principalmente, nos Estados de Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Tocantins, Bahia, Piauí, Maranhão e Distrito Federal (Figura 2.1).<sup>1</sup> Devido à sua extensão e localização central, apresenta grande diversificação faunística e florística em suas diferentes fisionomias vegetais – possui a mais rica flora dentre as savanas do mundo, com elevado índice de endemismo. Além da biodiversidade, situam-se em suas chapadas, as nascentes dos principais rios das bacias Amazônica, Prata e São Francisco.<sup>2</sup>

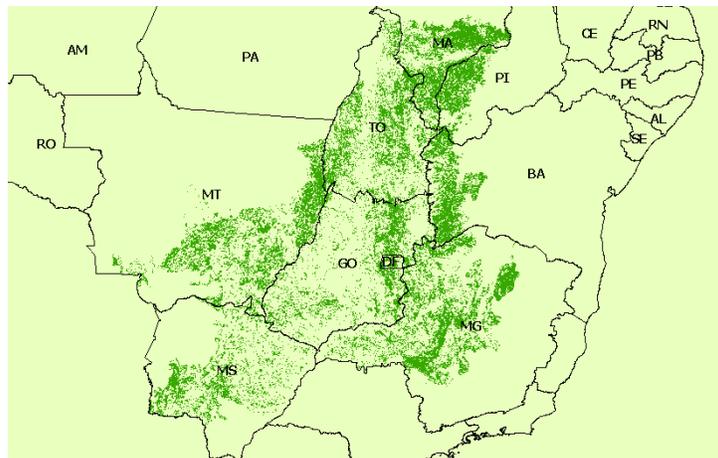


**Figura 0.1.** Área central de distribuição original do Cerrado.<sup>3</sup>

Até meados do século passado, essa região era subutilizada pela produção agrícola devido aos seus solos de baixa fertilidade, acidez elevada e baixa capacidade de armazenamento de água. Contudo, o desenvolvimento de novas tecnologias viabilizou sua utilização, de modo que se tornou um dos mais importantes pólos de produção de alimentos.<sup>1</sup>

Cerca de 55 % da área original do Cerrado – que corresponde a 880.000 km<sup>2</sup>, superior a área desmatada da Amazônia Brasileira – já foi desmatada ou

transformada pela ação humana (Figura 2.2).<sup>3</sup> Pastagens plantadas com gramíneas africanas cobrem uma área de 500.000 km<sup>2</sup>; monoculturas, principalmente de soja, são cultivadas em 100.000 km<sup>2</sup>; ao passo que a área total para conservação se restringe a insignificantes 33.000 km<sup>2</sup>.<sup>4</sup> Apesar das taxas de desmatamento no Cerrado serem historicamente superiores às que na Amazônia, o esforço de conservação do bioma é muito inferior: o Código Florestal exige que apenas 20 % da área dos estabelecimentos agrícolas sejam preservadas como reserva legal no Cerrado, enquanto nas áreas de floresta tropical na Amazônia esse percentual sobe para 80 %.



**Figura 0.2.** Vegetação nativa remanescente na área central do Cerrado em 2002.<sup>3</sup>

Esses dados alarmantes e o status de ameaça de muitas espécies desse bioma que não chegarão nem mesmo a ser conhecidas, tornaram o Cerrado um *hotspot* de biodiversidade<sup>2</sup> e têm provocado o surgimento de iniciativas de conservação por parte do governo, de organizações não governamentais (ONGs), de pesquisadores e do setor privado.

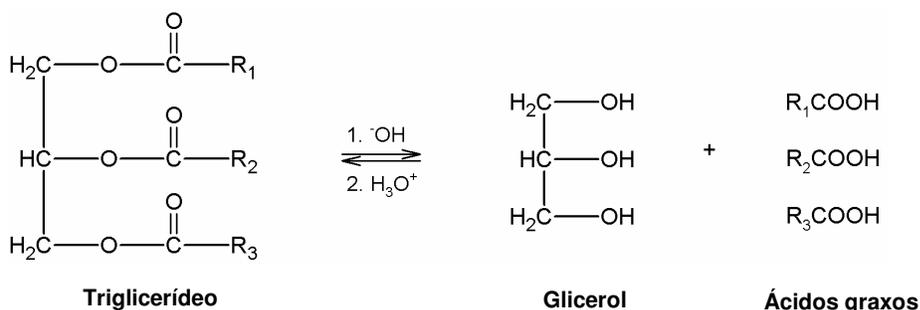
Em 2004, o Grupo de Trabalho do Bioma Cerrado, instituído pelo Ministério do Meio Ambiente (MMA), propôs um programa nacional de conservação e uso sustentável do Bioma Cerrado denominado Programa Cerrado Sustentável.<sup>5</sup> Esse programa objetivou promover a conservação, a restauração, a recuperação e o manejo sustentável de ecossistemas naturais, valorizando sua importância social, ambiental e econômica. Além disso, visou o reconhecimento e fortalecimento de suas populações tradicionais, buscando

condições para reverter os impactos socioambientais negativos no Bioma Cerrado, no qual a exploração tem sido predatória e insustentável em longo prazo.

## 2.2. ÓLEOS VEGETAIS

Os lipídeos são um grupo de biomoléculas que abrangem uma ampla classe de substâncias similares apenas pelo fato de serem pouco ou nada solúveis em água e solúveis em solventes apolares.<sup>6</sup> Essa definição baseia-se em uma propriedade física – a solubilidade – e não estrutural como as outras classes de biomoléculas. Estão incluídos nesse grupo, portanto, uma grande variedade de tipos estruturais: óleos e gorduras, ceras, fosfolipídios, prostaglandinas, esteróides, terpenos e terpenóides.<sup>6-8</sup>

Óleos vegetais e gorduras animais são lipídeos constituídos, predominantemente, de misturas de triacilgliceróis ou triglicerídeos. Essas substâncias são triésteres de glicerol com três ácidos carboxílicos de cadeia longa, denominados de ácidos graxos, e atuam como reservas de energia em plantas e animais.<sup>6</sup> A hidrólise de triglicerídeos origina glicerol e uma mistura de ácidos graxos segundo o Esquema 2.1.<sup>7</sup>



**Esquema 0.1.** Hidrólise de triglicerídeos com NaOH aquoso.<sup>7</sup>

Os ácidos graxos ocorrem na natureza como substâncias livres ou esterificadas.<sup>9</sup> Os ácidos graxos livres existentes nos óleos e gorduras são produtos da hidrólise parcial dos triglicerídeos que ocorre no processo de rancidez hidrolítica, um tipo de degradação, e podem ser determinados pelo índice de acidez. Essa propriedade revela, portanto, o estado de conservação

do óleo e é definida como o número de miligramas de KOH necessários para neutralizar os ácidos graxos livres de um grama da amostra.<sup>9</sup> Já os ácidos graxos esterificados com o glicerol chegam a representar 96 % do peso das moléculas de triglicerídeos, que são os componentes majoritários dos óleos e gorduras. Para finalidades práticas, os triglicerídeos determinam as propriedades físicas e químicas dessas substâncias.<sup>10</sup>

As características pelas quais os ácidos graxos se diferenciam são o comprimento da cadeia carbônica, o número e a posição das duplas ligações.<sup>9</sup> Em geral, apresentam cadeias não-ramificadas com número par de átomos de carbonos<sup>6,8</sup> – pois são biossintetizados a partir de unidades de dois carbonos – entre 12 e 20 átomos,<sup>7</sup> sendo que existem cadeias maiores e menores, porém são incomuns. A primeira ligação dupla, quando existente, ocorre geralmente entre C9 e C10, e as demais no C12 e C15.<sup>6,8</sup> São, portanto, isoladas, ou seja, não são conjugadas. As ligações conjugadas possuem propriedades físicas e químicas diferentes.<sup>11</sup>

As cadeias carbônicas dos ácidos graxos saturados podem adotar uma ampla variedade de conformações que tendem a ser completamente estendidas, a fim de minimizar o efeito estérico.<sup>8</sup> As fortes interações de van der Waals resultantes do empacotamento das cadeias, conduz a um elevado ponto de fusão quando comparado com os ácidos graxos insaturados. Estes possuem, geralmente, duplas ligações com configuração *cis* o que implica uma dobra rígida de 30° na cadeia, interferindo na organização cristalina.<sup>6</sup> Ácidos graxos insaturados possuem pontos de fusão mais baixos decorrentes das interações de van der Waals fracas entre as cadeias. Isso pode ser estendido aos triglicerídeos: triglicerídeos formados principalmente de ácidos graxos saturados possuem pontos de fusão mais elevados e são sólidos à temperatura ambiente – gorduras –, ao passo que triglicerídeos com grande proporção de ácidos graxos insaturados possuem pontos de fusão mais baixos e são líquidos na mesma temperatura – óleos.<sup>8</sup>

O grau de insaturação dos ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras é dado pelo índice de iodo.<sup>9,12,13</sup> Trata-se do número de gramas de iodo que reagem com 100 g de amostra. Sob determinadas condições, o iodo é adicionado quantitativamente às duplas ligações não-conjugadas das cadeias

carbônicas dos ácidos graxos. Assim, quanto maior o número de insaturações, maior será o índice de iodo. Então, os óleos vegetais são classificados, segundo seu índice de iodo, em secantes (maior que 130), semi-secantes (entre 90 e 130) e não-secantes (menor que 90).<sup>12</sup>

Os três ácidos graxos componentes dos triglicerídeos não são necessariamente idênticos, de maneira que podem existir inúmeras combinações com os diversos ácidos graxos conhecidos na natureza. O modo como esses ácidos se distribuem ainda não foi completamente esclarecido, contudo sabe-se que não é aleatório.<sup>10</sup> A Tabela 2.1 mostra os mais comuns:

**Tabela 0.1.** Ácidos graxos biológicos mais comuns.<sup>6</sup>

Símbolo <sup>a</sup>	Nome Comum	Fórmula Estrutural	T <sub>fusão</sub> (°C)
<b>Ácidos graxos saturados</b>			
12:0	láurico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH	44,2
14:0	mirístico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COOH	52,0
16:0	palmítico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH	63,1
18:0	esteárico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH	69,1
20:0	araquídico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> COOH	75,4
22:0	beênico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> COOH	81,0
24:0	lignocérico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>22</sub> COOH	84,2
<b>Ácidos graxos insaturados</b>			
16:1	palmitoléico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	-0,5
18:1	oléico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	13,2
18:2	linoléico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH	-9,0
18:3	α-linolênico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> )(CH=CHCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH	-17,0
18:3	γ-linolênico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (CH=CHCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	-
20:4	araquidônico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (CH=CHCH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	-49,5
20:5	AEP <sup>b</sup>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> (CH=CHCH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	-54,0
24:1	nervônico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>13</sub> COOH	39,0

<sup>a</sup>Número de átomos de carbono: número de ligações duplas.

<sup>b</sup>Ácido 5,8,11,14 – eicosapentaenóico.

Entretanto, não apenas de triglicerídeos são formados os óleos e gorduras. Eles são misturas complexas cujos componentes podem ser divididos em glicerídeos e não-glicerídeos.<sup>9</sup> Os glicerídeos correspondem a, aproximadamente, 96 % dos óleos e gorduras e são compostos pelos

triglicerídeos. Os não-glicerídeos estão presentes em pequena quantidade nos óleos vegetais brutos, mas podem ser removidos ou reduzidos drasticamente na refinação. Esse conjunto de processos visa remover algumas substâncias que interferem no sabor, odor e aparência dos óleos e gorduras brutos com o intuito de torná-los comestíveis.<sup>10</sup> A refinação engloba as seguintes etapas: degomagem, neutralização, branqueamento e desodorização.<sup>9</sup> Os não-glicerídeos podem ser classificados em seis grupos de acordo com Moretto *et al.* (1998)<sup>9</sup>.

1. Não-glicerídeos de principal ocorrência nos óleos brutos: os principais representantes são os fosfatídeos, presentes em todos os óleos e gorduras brutos. Essas moléculas são anfífilas, podendo ser facilmente removidas quando hidratadas, uma vez que se precipitam (degomagem). As gomas, resíduos desse processo, possuem grande valor industrial, pois são fontes de lecitina comercial.
2. Não-glicerídeos de menor importância para as características dos óleos e gorduras: os principais representantes são os esteróis, as ceras e os hidrocarbonetos incolores. São ditos de menor importância por não conferirem nenhuma propriedade organoléptica aos óleos. Importante olhar deve ser dado aos esteróis que compreendem, na maioria das vezes, a maior parte da chamada “matéria insaponificável”. Esta é constituída principalmente por esteróis, hidrocarbonetos, alcoóis graxos, tocoferóis e pigmentos extraíveis com éter etílico de gorduras previamente saponificadas.
3. Não-glicerídeos que afetam a aparência das gorduras: correspondem às substâncias que conferem coloração aos óleos e gorduras. Os seus principais representantes são os carotenóides e a clorofila.
4. Não-glicerídeos que afetam a estabilidade dos óleos e gorduras: as insaturações presentes nos ácidos graxos são os sítios aonde ocorrem os processos degradativos. As gorduras, a despeito de serem menos insaturadas, são mais susceptíveis a esse processo que os óleos. Isso ocorre devido à presença de tocoferóis ou vitamina E, que são antioxidantes naturais presentes nos óleos. Nas etapas de neutralização, branqueamento e desodorização, há uma perda de até 6 % dessas substâncias.

5. Não-glicerídeos que afetam o sabor e o odor de óleos e gorduras: poucas substâncias são conhecidas exceto na manteiga onde identificaram lactonas e metilcetonas responsáveis por essas características. Elas são exaustivamente removidas durante a etapa de desodorização.
6. Não-glicerídeos de importância nutricional: constituem importantes fontes de vitaminas A, D, E e K.

### 2.3. ÓLEO DE BARU

A espécie *Dipteryx alata* Vog. (Figura 2.3) é uma árvore do cerrado pertencente à família Leguminosae (Papilionoideae).<sup>14</sup> É conhecida por diversos nomes populares dependendo da região na qual é encontrada, sendo chamada de baru nos Estados de Goiás, Tocantins, Minas Gerais e Distrito Federal, e cumaru ou cumbaru em São Paulo, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul.<sup>15,16</sup> Outros nomes que incluem diferentes espécies são: barujó, castanha-de-burro, castanha-de-ferro, coco-feijão, cumaru-da-folha-grande, cumaru-verdadeiro, cumaru-roxo, cumarurana, cumbary, emburena-brava, feijão-coco, fruta-de-macaco, meriparagé, pau-cumaru.<sup>15-18</sup> No exterior, o baru é conhecido como *tonka beans*.<sup>15</sup>



**Figura 0.3.** Barueiro.

Essa espécie ocorre freqüentemente no cerrado tipo Cerradão e Mata Seca e, eventualmente, na fitofisionomia Cerrado Sentido Restrito.<sup>1,15,18,19</sup> Tem preferência por solos areno-argilosos de fertilidade média (solos mesotróficos), pH ácido,<sup>19</sup> podendo ser considerada fracamente calcífila.<sup>20</sup> Sua distribuição é ampla no Brasil, abrangendo os Estados de Goiás, Minas Gerais, São Paulo, Tocantins, Mato Grosso do Sul e Mato Grosso estendendo-se até a costa atlântica do Maranhão.<sup>15,16,18,21</sup> Além disso, o barueiro pode ser encontrado no Paraguai e nas cercanias do complexo do Pantanal.<sup>15,18</sup>

Possui altura média de 15 m podendo atingir 25 m em solos mais férteis.<sup>15,18,19</sup> A copa pode ser alongada ou larga, de 6 a 11 m de diâmetro. As flores são hermafroditas e têm comprimento de, aproximadamente, 0,8 cm, com três dentes diminutos e dois maiores, de cor creme com mancha carmin. O fruto do tipo drupa, com comprimento variando, em geral, de 1,5 a 5 cm, é marrom-claro, ovóide, levemente achatado. A semente possui formato elipsóide com comprimento e largura variando de 1 a 3,5 cm e de 0,9 a 1,3 cm, respectivamente. Há apenas uma semente em cada fruto. A cor brilhante do tegumento varia de marrom-amarelada ou avermelhada a quase preta (Figura 2.4).<sup>14</sup>



**Figura 0.4.** Fruto e sementes do barueiro.

Os períodos de floração e frutificação do barueiro variam dependendo da localidade. A floração ocorre, geralmente, de novembro a fevereiro<sup>15,18</sup> e a formação dos frutos, a partir de dezembro.<sup>18</sup> Frutos maduros podem ser

encontrados quando a árvore se encontra praticamente sem folhas – espécie brevemente caducifólia – no período de julho a outubro que compreende a época seca no Cerrado.<sup>15,18</sup> Dessa forma, constitui fonte de nutrientes para o gado e animais silvestres e domésticos nessa estação, na qual a disponibilidade de forragem natural é pequena.<sup>15,18,22</sup> A produção de frutos por planta pode atingir 6.000 frutos,<sup>23</sup> contudo é importante salientar que o barueiro é uma planta silvestre, com alta variabilidade,<sup>15,23,24</sup> e ocorre em diferentes regiões, sujeito a diferentes condições climáticas e edáficas que afetam o período de frutificação e a quantidade de frutos produzidos. Silva *et al.* (1994)<sup>1</sup> citam em *Frutas Nativas dos Cerrados* que a média de frutos por planta é de 1.000 a 3.000, e em *Coleta de sementes, produção de mudas e plantio de espécies frutíferas nativas dos Cerrados: informações exploratórias*,<sup>23</sup> os mesmos autores dizem que está em torno de 2.000 a 6.000 frutos.

Almeida *et al.* (1987)<sup>22</sup> fizeram uma estimativa a respeito da produtividade do baru em área de Cerrado na região de Padre Bernardo, GO. Eles observaram que 90 % dos frutos coletados apresentavam amêndoas sadias. Além disso, obtiveram as seguintes médias: tamanho – 4x5 cm; peso da polpa – 14,0 g; peso do fruto inteiro – 29,6 g; peso do caroço sem amêndoas – 13,7 g; amêndoa – 1,5 g. Analisando esses dados, observaram que a amêndoa representa 5 % do rendimento em relação ao fruto inteiro e que, uma vez que a polpa serve de alimento para os bovinos, o rendimento aproveitável do fruto ultrapassa 50 %. Por meio de uma estimativa visual, verificaram 1.500 frutos por árvore. Dessa forma, estabeleceram as seguintes relações:

- Uma amêndoa sadia = 1,5 g;
- Uma árvore fornece em média 1.350 amêndoas sadias;
- 1.350 amêndoas sadias x 1,5 g = 2.025 g ou 2 kg de amêndoas sadias por árvore;
- Um fruto = 16 g de polpa;
- 1.500 frutos x 14 g = 21.000 g ou 21 kg de polpa por árvore.

Supondo que a espécie fosse cultivada em um hectare com espaçamento de 10 x 10 m, seriam obtidos os seguintes resultados:

- 100 árvores x 1.500 frutos = 150.000 frutos ou 135.000 amêndoas sadias ou 202.500 g ou 202 kg de amêndoas sadias por hectare;
- Um fruto = 16 g de polpa;
- 150.000 frutos x 14 g = 2.100.000 g ou 2.100 kg de polpa por hectare (que pode ser usada como ração animal).

O barueiro é uma planta que possui diversas finalidades, dentre elas a utilização como forrageira. Sua presença é benéfica nas pastagens, pois proporciona abrigo – na sombra de sua copa frondosa – e alimento ao gado e mantém a qualidade do pasto.<sup>15,18</sup> Na seca, torna-se importante fonte de calorias em pastagens naturais ou degradadas, visto que o gado e outros animais domésticos e silvestres se alimentam da polpa do fruto, com alto teor de carboidratos, potássio, fósforo e cálcio.<sup>25</sup> Ela também proporciona o enriquecimento de nutrientes no solo em virtude do processo de ciclagem na queda das folhas ou dos excrementos deixados pelo gado.<sup>15</sup>

Devido à sua copa larga, de folhagem verde-clara a verde-escura com flores carmim na floração, levemente caducifólia ao final da estação seca, o barueiro é uma planta ornamental, podendo ser usada no paisagismo.<sup>15,16,18</sup> Além disso, a sua alta taxa de sobrevivência<sup>26</sup> aliada a um bom crescimento, baixa exigência de adubação e manutenção e alta produção de massa foliar, tornam o barueiro indicado para recuperação de áreas degradadas.<sup>15</sup>

Sua madeira é compacta, de cor clara, alta densidade (1,1 g/cm<sup>3</sup>) e durabilidade e elevada resistência ao apodrecimento, sendo indicada para estacas, postes, moirões, dormentes, construção civil e para a fabricação de carrocerias e implementos agrícolas.<sup>16,27</sup>

O barueiro também possui importância medicinal. Da casca do tronco, usada na cura de dores de coluna, foram extraídos três triterpenos pentacíclicos: lupeol, lupen-3 e betulina. A *Ichimaru Pharcos Inc.* solicitou patente, em 2002, ao obter uma substância que inibe a formação de melanina, a partir de extrato etanólico da planta.<sup>14,15</sup> Do fruto, foram extraídas algumas substâncias farmacológicas,<sup>28</sup> além de ser isolado o betafarneseno de ação inibidora sobre atividades mediadas por acetilcolina em animais.<sup>29</sup> Na medicina

popular, o óleo de baru é utilizado como anti-reumático, aromatizante de fumo<sup>30</sup> e regulador da menstruação.<sup>31</sup>

A sua utilização mais comum, entretanto, é a alimentícia – tanto a polpa quanto a amêndoa do baru são apropriadas ao consumo humano. A polpa, levemente adocicada, é consumida *in natura* ou na forma de doces.<sup>32</sup> Porém, o que torna essa leguminosa tão atraente é a sua amêndoa (semente), de sabor agradável e similar ao amendoim. Takemoto *et al.* (2001)<sup>33</sup> verificaram a presença de elevados teores de lipídeos (38,3 %), proteínas (23,9 %), além de alguns minerais (Tabela 2.2) nas sementes de baru, indicando que constitui significativa fonte nutricional e sugerindo sua utilização na alimentação humana e animal, desde que comprovada a inexistência de compostos tóxicos ou alergênicos.

**Tabela 0.2.** Teores de minerais (mg/100g) da semente de baru<sup>a</sup>.<sup>33</sup>

Elementos	Valores
Cálcio	140 ± 4,00
Cobre	1,45 ± 0,06
Ferro	4,24 ± 0,08
Fósforo	358 ± 6,00
Magnésio	178 ± 3,00
Manganês	4,9 ± 0,30
Potássio	827 ± 46,00
Zinco	4,1 ± 0,10

<sup>a</sup>Média de sete determinações

Togashi *et al.* (1994)<sup>32</sup> constataram alta atividade antitripsina na semente crua (38,60 UTI/mg amostra) que afeta indiretamente a absorção dos aminoácidos essenciais, porém mostraram que com o tratamento térmico aplicado no preparo das sementes torradas, essa atividade caiu para 0,63 UTI/mg de amostra, ou seja, praticamente inativou o inibidor. Dessa forma, as sementes são indicadas para o consumo desde que torradas. Existem diversas receitas que utilizam as sementes de baru: paçoquinha, pé-de-moleque, rapadurinha, tira-gosto, bombom, licor, entre outras.<sup>1,22</sup>

A semente do baru produz ainda, um óleo fino e com elevado grau de insaturação.<sup>25,32</sup> A farinha de baru, remanescente da extração desse óleo, foi introduzida pela Prefeitura de Goiânia no cardápio da merenda escolar das escolas municipais desde 2001<sup>34</sup> e Soares Júnior *et al.* (2007)<sup>35</sup> constataram que a farinha de baru pode ser utilizada na formulação de biscoitos sem perdas de qualidade e elevando os seus valores nutricionais.

Diversos estudos foram realizados a fim de caracterizar o óleo de baru. Nos estudos que citaram a forma como o óleo foi adquirido, isso ocorreu por extração contínua de sementes cruas e moídas por extrator Soxhlet utilizando hexano<sup>32,36</sup> ou éter etílico<sup>33</sup> como solvente. Garcia *et al.* (2007)<sup>36</sup> obtiveram um rendimento de 37,6 % de óleo de baru em 6 horas de extração com hexano. Os resultados obtidos das caracterizações diferiram pouco entre si devido aos locais onde foram coletados os frutos e aos seus estados de maturação. A Tabela 2.3 mostra os resultados obtidos da cromatografia em fase gasosa (CG) dos ésteres metílicos dos ácidos graxos e da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) do óleo.

**Tabela 0.3.** Composição em ácidos graxos (% p/p de metilésteres) e em tocoferóis (mg/100g) do óleo da semente de baru.

<b>Ácidos graxos e tocoferóis</b>	<b>Vallilo <i>et al.</i><sup>25</sup></b>	<b>Togashi <i>et al.</i><sup>32</sup></b>	<b>Takemoto <i>et al.</i><sup>33</sup></b>	<b>Garcia <i>et al.</i><sup>36</sup></b>
C <sub>16:0</sub> (palmítico)	7,40	7,16	7,6 ± 0,30	7,8
C <sub>16:1</sub> (palmitoleico)	-	-	-	0,1
C <sub>17:0</sub> (margárico)	-	-	-	0,1
C <sub>18:0</sub> (esteárico)	3,12	5,33	5,4 ± 0,30	6,2
C <sub>18:1</sub> (oléico)	50,17	44,53	50,4 ± 0,60	46,8
C <sub>18:1</sub> (vacênico)	-	-	-	0,1
C <sub>18:2</sub> (linoléico)	30,70	31,70	28,0 ± 0,90	24,3
C <sub>18:3</sub> (linolênico)	-	2,22	-	0,1
C <sub>20:0</sub> (araquídico)	0,82	1,40	1,07 ± 0,03	1,6
C <sub>20:1</sub> (gadoléico)	-	-	2,7 ± 0,10	3,1
C <sub>22:0</sub> (behênico)	2,12	3,19	2,6 ± 0,10	4,5
C <sub>22:1</sub> (erúcico)	-	-	-	0,4
C <sub>24:0</sub> (lignocérico)	-	3,93	2,1 ± 0,30	4,8
N.I. <sup>b</sup>	4,94	-	-	-
AGS <sup>c</sup>	13,46	21,01	18,80	25,1

AGI <sup>d</sup>	80,87	78,45	81,20	74,9
α-tocoferol	-	-	5,0 ± 0,20	-
γ-tocoferol	-	-	4,3 ± 0,70	-
tocoferóis totais	-	13,62	9,30	-

<sup>a</sup>Média de cinco determinações ± DP

<sup>b</sup>N.I. = não identificados

<sup>c</sup>AGS = ácidos graxos saturados

<sup>d</sup>AGI = ácidos graxos insaturados

Tanto na composição em ácidos graxos, como no teor de tocoferóis totais, o óleo de baru foi comparado em alguns estudos ao óleo de amendoim. Vallilo *et al.* (1990)<sup>25</sup> concluíram que o alto teor de óleo na semente, bem como sua composição em ácidos graxos, torna-o economicamente viável, sugerindo a sua possível utilização como óleo vegetal ou gordura hidrogenada para a alimentação humana, bem como matéria-prima na indústria químico-farmacêutica.

Vallilo *et al.* (1990)<sup>25</sup> realizaram algumas caracterizações físico-químicas do óleo (Tabela 2.4).

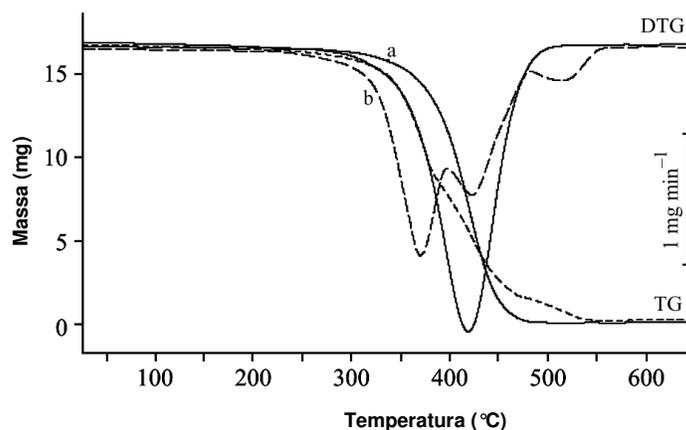
**Tabela 0.4.** Características físico-químicas do óleo da semente de baru.

Características físico-químicas	Vallilo <i>et al.</i> <sup>25</sup>	Togashi <i>et al.</i> <sup>32</sup>
Acidez, em ácido oléico (%)	0,85	-
Índice de iodo (mg I/100g)	84,80	91,6
Índice de saponificação (mg KOH/grama)	180,60	190,0
Índice de refração a 40 °C	1,4610	-
Prova de Halphen-Gastald	negativo	-

Os autores argumentam que o valor de acidez encontrado foi baixo e ainda pode diminuir após refino do óleo, de modo que ele se enquadre no limite de 0,30 % que impõe a legislação vigente para óleos comestíveis. A prova de Halphen-Gastald comprovou a ausência de ácido com anel ciclopropênico entre seus componentes, indicando que pode ser usado para fins alimentícios. Os índices de saponificação e de iodo podem ser considerados semelhantes aos encontrados por Togashi *et al.* (1994),<sup>32</sup> que afirmaram que o índice de saponificação revelou que o óleo é composto, principalmente, de ácidos graxos

de cadeias longas, e que o índice de iodo está de acordo com o seu grau de saturação.

Garcia *et al.* (2007)<sup>36</sup> estudaram a estabilidade térmica dos óleos de algumas plantas do Cerrado por termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG). Eles verificaram que em atmosfera inerte todos os óleos estudados se comportam de maneira semelhante, apresentando apenas uma etapa de perda de massa entre 280-500°C, atribuída à decomposição térmica dos óleos. Já em atmosfera oxidativa, a decomposição ocorreu em três etapas entre 250-600°C, atribuídas à oxidação dos ácidos graxos insaturados (250-410°C), à oxidação dos ácidos graxos saturados (410-480°C) e à decomposição dos polímeros formados durante os processos de oxidação (480-600°C). A Figura 2.5 mostra as curvas TG/DTG para o óleo de baru em atmosfera inerte e oxidativa, nas quais a perda de massa se inicia em 342°C e 290°C, respectivamente.



**Figura 0.5.** Curvas TG/DTG do óleo de baru: (a) em fluxo de N<sub>2</sub>; (b) em fluxo de ar sintético.<sup>36</sup>

## 2.4. POLÍMEROS BASEADOS EM ÓLEOS VEGETAIS

As discussões sobre o futuro do planeta, em função da ação destrutiva do homem no meio ambiente, ganharam enormes proporções nos últimos anos, culminando na entrega do Prêmio Nobel da Paz de 2007 ao ex-vice-presidente americano Al Gore e ao Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas, IPCC, pelos esforços em conscientizar a população mundial sobre

as alterações climáticas, provocadas pela atividade humana, e em propor a criação de condições necessárias para enfrentar essas alterações.

A mudança do modelo de desenvolvimento em voga para um desenvolvimento sustentável é a medida mais aceita para diminuir esses efeitos e muitos outros provenientes do uso inadequado dos recursos naturais. Segundo a Comissão Internacional de Meio Ambiente e Desenvolvimento,<sup>37</sup> “desenvolvimento sustentável é aquele capaz de suprir as necessidades da geração atual, sem comprometer a capacidade de atender as necessidades das gerações futuras”. É uma maneira de conciliar o desenvolvimento econômico e a conservação ambiental. O uso de matérias-primas renováveis, nesse contexto, é um grande passo a caminho desse desenvolvimento.

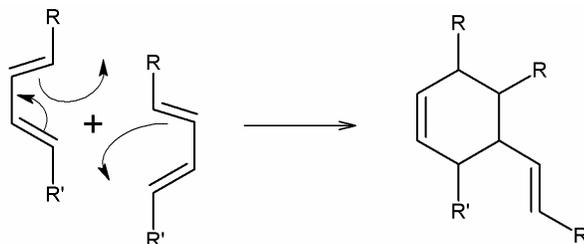
Os óleos vegetais são matérias-primas renováveis muito usadas pela indústria na fabricação de surfactantes e cosméticos.<sup>38</sup> Além disso, eles são utilizados há décadas como monômeros na síntese de novos produtos de elevado peso molecular, como resinas, plásticos, plastificantes, revestimentos de piso e superfícies, lubrificantes, veículos oleosos, entre outros.<sup>38,39</sup> O linóleo talvez seja o material mais conhecido. Obtido a partir do óleo de linhaça, ele é um substituto durável e ecológico aos revestimentos de poli(cloreto de vinila) (PVC).<sup>10,38</sup>

Para que uma reação de polimerização ocorra, é necessário que o monômero possua funcionalidade pelo menos igual a 2, ou seja, uma molécula de baixo peso molecular deve possuir no mínimo dois sítios suscetíveis para permitir o crescimento da cadeia.<sup>40,41</sup> No caso dos ácidos graxos constituintes dos óleos vegetais, os sítios podem ser as duplas ligações, as hidroxilas, as carbonilas<sup>42</sup> e outro grupo funcional eventualmente presente, como o epóxi no ácido vernólico.<sup>39</sup> A polimerização pode ocorrer por condensação ou adição.<sup>42</sup>

Na polimerização por condensação, há reação de dois grupos funcionais com a eliminação de uma molécula de baixo peso molecular, como água na síntese das resinas alquídicas.<sup>43</sup>

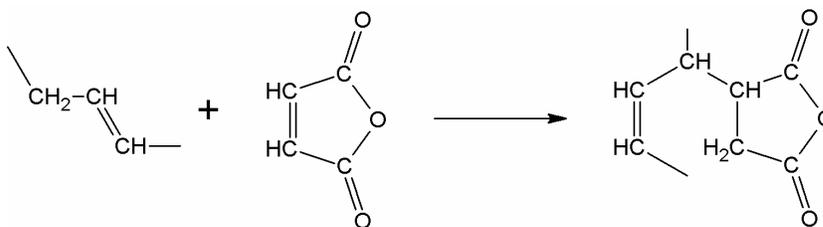
A polimerização térmica de ácidos graxos insaturados é um tipo de reação de adição, cujos produtos são polímeros de baixo peso molecular denominados *stand-oils*.<sup>39</sup> Eles são aplicados na indústria de revestimento em

veículos oleosos e resinas alquídicas.<sup>44</sup> Se há presença de duplas ligações conjugadas, então ocorre uma reação Diels-Alder (Esquema 2.2).<sup>11,42</sup>



**Esquema 0.2.** Adição Diels-Alder de um dieno conjugado.<sup>42</sup>

Contudo, se as ligações duplas são isoladas, como no caso dos óleos vegetais, então elas devem ser deslocadas da configuração não-conjugada para conjugada, a fim de que esse tipo de oligomerização ocorra. Em meio ácido, a primeira adição pode ser por uma reação *Ene*. Um exemplo dessa reação é mostrada no Esquema 2.3.<sup>39</sup>



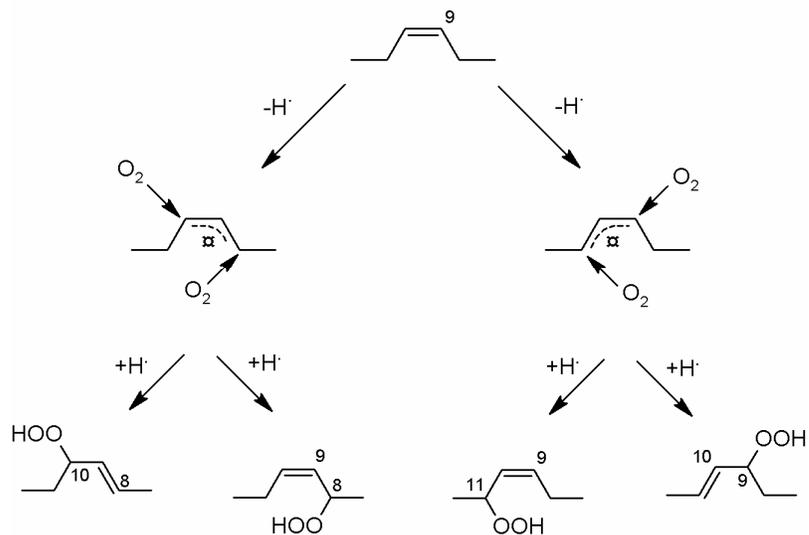
**Esquema 0.3.** Reação Ene.<sup>39</sup>

Conseqüentemente, as duplas se tornam conjugadas podendo, posteriormente, ocorrer uma reação Diels-Alder. Ou então, os ácidos graxos podem passar por um processo de isomerização, que inclui um rearranjo das duplas ligações, a fim de se tornarem conjugadas.<sup>42</sup> Essa reação é usada para melhorar as propriedades secantes dos óleos. A isomerização pode ocorrer quando o dieno é submetido a elevadas temperaturas, durante a autoxidação, com uso de catalisadores como o níquel ou em meio fortemente alcalino.<sup>42,45,46</sup>

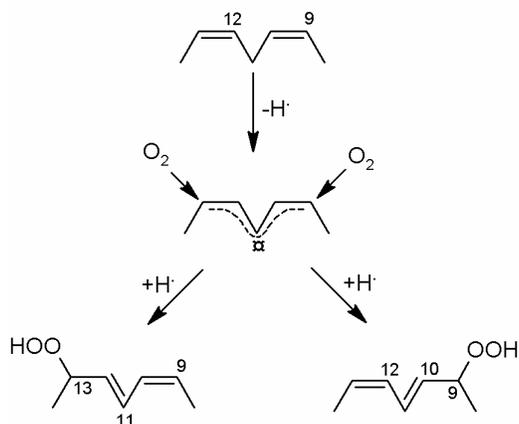
Um dos mecanismos de reticulação (cura) do pré-polímero obtido na etapa da polimerização térmica é produzido por polimerização oxidativa ou

autoxidação.<sup>39</sup> Nesse processo, os polímeros de baixo peso molecular obtidos são convertidos em polímeros altamente reticulados. Essa oxidação é uma reação radicalar em cadeia que pode ser descrita em etapas de iniciação, propagação e terminação.<sup>47</sup>

A iniciação ocorre pela abstração de um hidrogênio radicalar de um grupo metileno na posição  $\alpha$  às duplas ligações na presença de traços de metal, luz ou calor. O radical lipídico formado reage, então, com oxigênio para formar radicais peróxidos. Na etapa de propagação, esses radicais reagem com outras cadeias de ácidos graxos insaturados originando hidroperóxidos, que são os produtos primários da autoxidação (Esquemas 2.4 e 2.5). Pela sua reação com o oxigênio, formam-se os produtos secundários, tais como epoxihidroperóxidos, cetohidroperóxidos, entre outros. Na terminação, essas espécies podem se decompor originando produtos voláteis, ou se combinar originando dímeros e polímeros, ou seja, a reticulação.

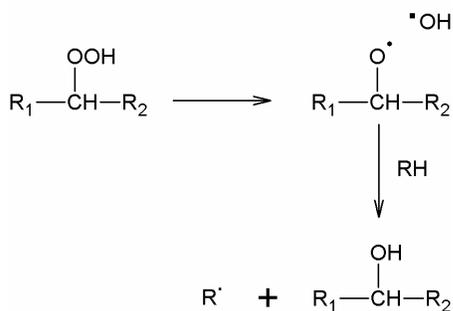


**Esquema 0.4.** Mecanismo de autoxidação do oleato.<sup>47</sup>

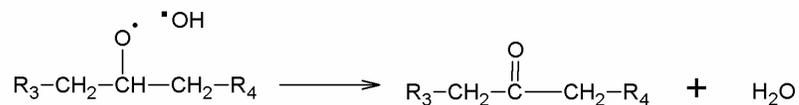
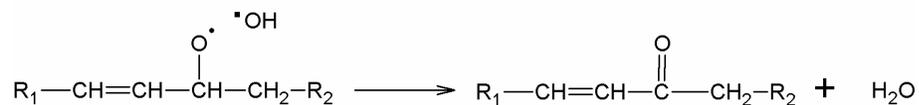


**Esquema 0.5.** Mecanismo de autoxidação do linoleato.<sup>47</sup>

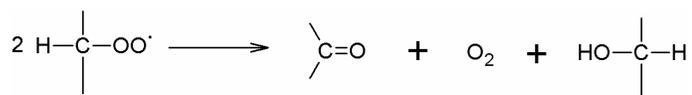
Malléjol *et al.* (1999)<sup>48</sup> identificaram os produtos obtidos na cura oxidativa de óleos secantes e seus mecanismos de formação. Eles observaram que os produtos secundários da oxidação do ácido linoléico envolviam radicais alcóxi e hidróxi que podem se combinar de várias formas originando alcoóis, cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos, epóxidos, entre outras espécies. Os diversos radicais formados nesse processo podem, também, se recombinar levando à reticulação das cadeias responsável pela cura do polímero (Esquemas 2.6 – 2.11).



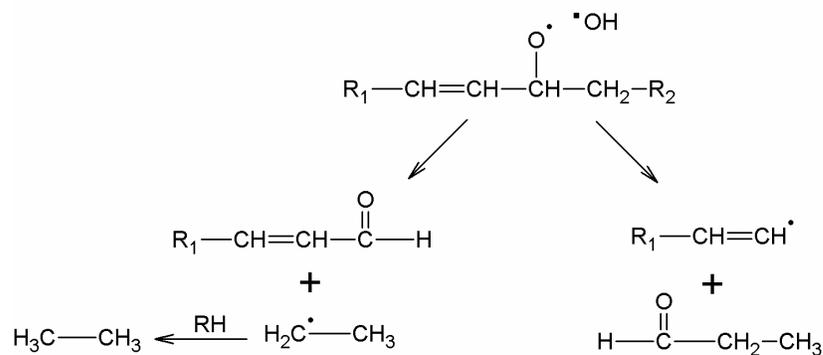
**Esquema 0.6.** Formação de alcoóis.<sup>48</sup>



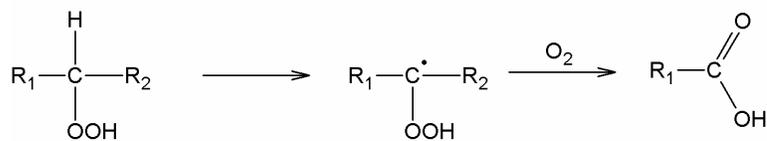
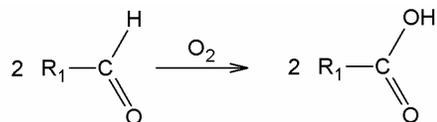
**Esquema 0.7.** Formação de cetonas.<sup>48</sup>



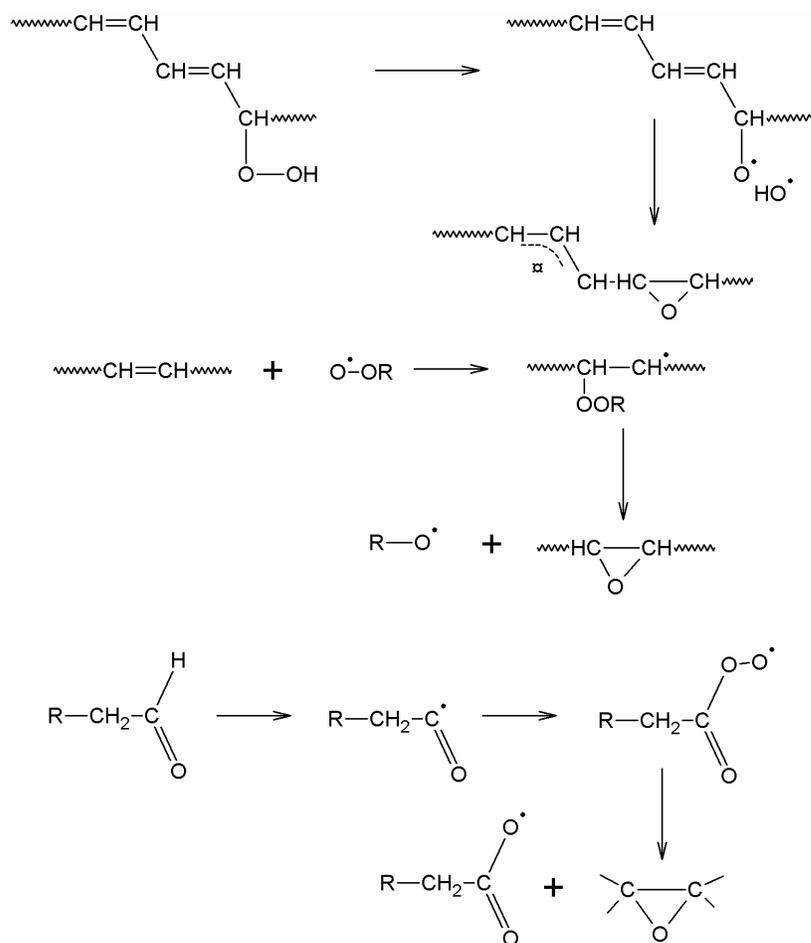
**Esquema 0.8.** Reação de terminação na qual são formadas cetona, álcool e oxigênio.<sup>48</sup>



**Esquema 0.9.** Formação de etano e propanal.<sup>48</sup>



**Esquema 0.10.** Formação de ácidos carboxílicos.<sup>48</sup>



**Esquema 0.11.** Formação de epóxidos.<sup>48</sup>

Shogren *et al.* (2004)<sup>49</sup> estudaram a biodegradabilidade de certos polímeros baseados em óleos vegetais, visto que essa é uma propriedade importante uma vez que muitos deles estão sendo comercializados. Dentre os polímeros estudados, estavam os preparados a partir da polimerização oxidativa do óleo de soja, de linhaça e de tungue. Apesar da natureza não-degradável das ligações cruzadas C-C e C-O, as taxas de biodegradação dos polímeros de óleo de soja e óleo de linhaça foram relativamente rápidas. Este fato pode ser atribuído à baixa densidade de ligações cruzadas aliada à presença de grupos susceptíveis à biodegradação, tais como ácidos carboxílicos ou alcoóis nas caudas das cadeias oxidadas dentro da rede tridimensional. Esses grupos podem ser prontamente degradados pelas enzimas microbianas que não encontram dificuldades para se aproximar visto a baixa densidade de ligações cruzadas.

Já o polímero do óleo de tungue, apresentou uma taxa de biodegradação muito inferior. Esse óleo possui um sistema de três ligações duplas conjugadas que originam um polímero altamente reticulado. As ligações cruzadas impedem as enzimas de se ligarem e degradarem a rede polimérica. Dessa forma, é importante notar que a biodegradabilidade não é uma propriedade inerente aos polímeros baseados em óleos vegetais. Apesar de oriundos de matéria-prima natural e renovável, podem se formar ligações que não são hidrolisadas pelas enzimas microbianas, conduzindo a um material com longa vida.

## **2.5. NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM SILICATOS LAMELARES**

A síntese de novos polímeros bem como a modificação de polímeros já existentes tem ampliado a área de aplicação dos materiais poliméricos. A incorporação de aditivos e a preparação de misturas poliméricas (blendas) e compósitos são formas de agregar propriedades especiais a um polímero conhecido.

Compósitos são materiais heterogêneos, multifásicos, compostos por uma fase contínua (matriz) e uma descontínua (componente estrutural, reforço ou carga).<sup>41</sup> A matriz, geralmente o polímero em compósitos poliméricos, é responsável por formar uma estrutura na qual o reforço está unido, protegendo-os dos agentes externos; e, pela transferência e distribuição da carga aplicada ao reforço.<sup>50</sup> Corresponde ao componente presente em maior quantidade e deve apresentar propriedades coerentes com o produto final. O material obtido é um híbrido cujas propriedades não podem ser alcançadas por nenhum dos constituintes isoladamente.<sup>50</sup> Dentre os compósitos mais conhecidos está o *Fiberglass®* que consiste em uma matriz de poliéster insaturado reforçada com fibra de vidro formando estruturas reforçadas e leves.<sup>51</sup>

Nos compósitos poliméricos, a matriz e o componente estrutural estão unidos por fracas interações intermoleculares. Entretanto, se a carga se dispersar em escala nanométrica e ligações químicas forem formadas entre as

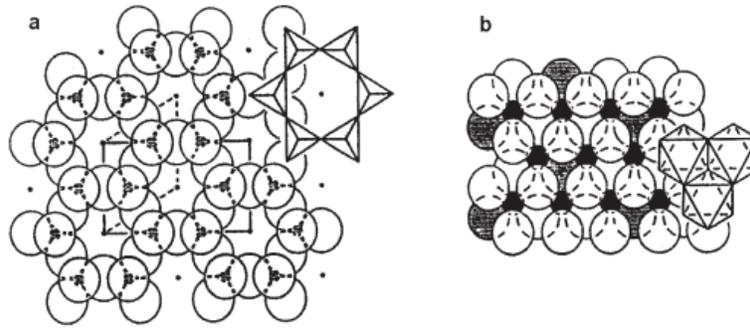
duas fases, então, além de uma melhora significativa das propriedades existentes, podem surgir outras, novas e inesperadas.<sup>52</sup> Dentre elas, melhora nas propriedades térmicas, na rigidez e resistência mecânica, nas propriedades de barreira e na resistência à chama. Esse é o principal objetivo dos estudos de nanocompósitos poliméricos.<sup>53</sup>

Os nanocompósitos são uma nova classe de compósitos na qual a carga tem ao menos uma dimensão nanométrica (1-100 nm).<sup>53</sup> Como a sua dispersão se dá em nível nanométrico, pequenas quantidades de carga ( $\leq 5$  % p/p) resultam em elevada área superficial, ou seja, os sistemas consistem inteiramente de interfaces, em contraste com os compósitos convencionais, que necessitam de uma alta quantidade de reforço (40-50 % p/p), para atingir as propriedades desejadas em função dessa baixa interação.<sup>54</sup> A elevada quantidade de carga atrapalha o processamento, aumenta a densidade e diminui a tenacidade do material.<sup>55</sup> Os nanoreforços mais estudados são os silicatos, em virtude de sua alta disponibilidade, baixo custo e apelo ecológico.<sup>54</sup>

Os silicatos fazem parte de uma classe de minerais que possuem uma estrutura muito estável formada por unidades tetraédricas de  $\text{SiO}_4$ . Dependendo do arranjo dessas unidades, eles podem ser classificados em nesossilicatos (isolados), sorossilicatos (duplos), ciclossilicatos (anéis), inossilicatos (cadeias simples ou duplas), filossilicatos (folhas) e tectossilicatos (estruturas tridimensionais).<sup>56</sup>

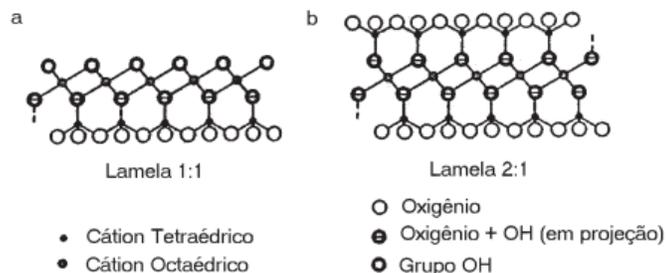
Dentro da classe dos filossilicatos se encontram os argilominerais que são muito estudados como nanoreforços. Eles são silicatos de alumínio ou magnésio hidratados (podendo conter outros elementos, como Fe, Ca, Na, K e outros) de estrutura lamelar ou fibrosa.<sup>57</sup>

Essa estrutura é composta por grupos tetraédricos  $\text{SiO}_4$  unidos entre si para formar uma camada tetraédrica. Os grupos se unem pelos oxigênios dos vértices, que possuem valências livres apontando no mesmo sentido, originando hexágonos constituídos por seis tetraedros, como mostra a Figura 2.6.



**Figura 0.6.** Constituintes dos filossilicatos: (a) visão planar de uma camada tetraédrica hexagonal ideal e (b) camada octaédrica com grupos hidroxila no interior.<sup>56</sup>

A camada tetraédrica pode unir-se a outra, geralmente composta de unidades octaédricas de hidróxidos metálicos com valências livres apontando em sentido contrário em relação à camada tetraédrica, originando uma estrutura do tipo 1:1. Uma estrutura do tipo 2:1 pode ser obtida pelo arranjo das camadas tetraédricas em sanduíche com uma octaédrica. Essas camadas se unem por oxigênios comuns a ambas. Os cátions octaédricos mais comuns nesses compostos são  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ . A Figura 2.7 ilustra os dois tipos de estruturas.



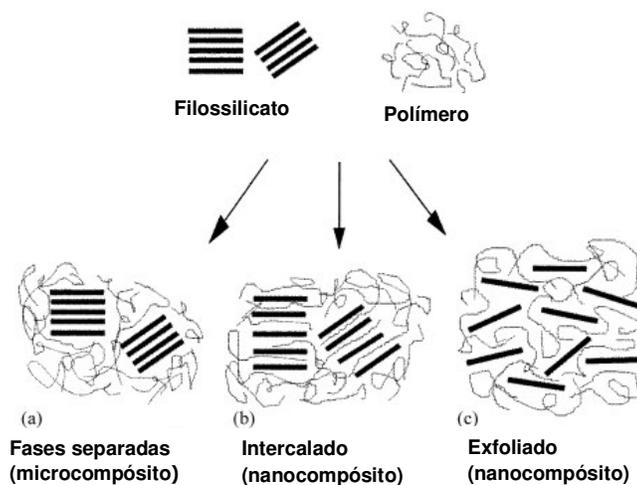
**Figura 0.7.** Representação dos arranjos de filossilicatos do tipo (a) 1:1 e (b) 2:1.<sup>56</sup>

As lamelas se agrupam regularmente formando montes. À lacuna formada entre as lamelas, mantida por forças de van der Waals, dá-se o nome de galeria ou espaço interlamelar. A ocorrência de substituições isomórficas dentro das camadas (por exemplo,  $Mg^{2+}$  ou  $Fe^{2+}$  substituindo  $Al^{3+}$ ) gera cargas negativas que são neutralizadas por cátions alcalinos ou alcalinos terrosos

situados no espaço interlamelar.<sup>54,56</sup> Como as forças que unem as lamelas são fracas, a intercalação de pequenas moléculas entre elas é um processo simples.

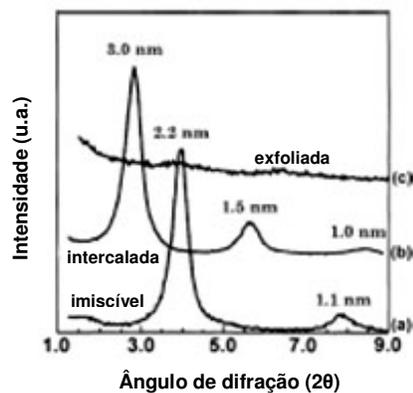
A fim de tornar esses filossilicatos hidrofílicos um pouco mais organofílicos, os cátions da galeria podem ser trocados por surfactantes catiônicos como o alquilamônio ou alquilfosfônio, expandindo o espaço interlamelar. O silicato organofílico preparado é mais compatível com os polímeros orgânicos de modo que eles podem se intercalar entre as lamelas.<sup>54</sup>

Dependendo do método de preparação e da natureza dos constituintes envolvidos, três tipos de compósitos com estruturas diferentes podem ser obtidos quando um silicato lamelar é associado a um polímero.<sup>53</sup> Quando o polímero não está intercalado entre as lamelas forma-se um compósito de fases separadas (Figura 2.8 (a)), cujas propriedades estão na mesma faixa dos microcompósitos convencionais. Uma estrutura intercalada (Figura 2.8 (b)) é obtida quando uma cadeia polimérica (ou mais de uma) é intercalada entre as lamelas do silicato, originando uma estrutura organizada em multicamadas na qual uma camada de silicato se alterna com uma camada de polímero. Quando as lamelas do silicato estão completas e uniformemente dispersas em uma matriz polimérica, uma estrutura exfoliada ou delaminada é obtida (Figura 2.8 (c)).



**Figura 0.8.** Esquema dos tipos de compósitos originados da interação entre os silicatos lamelares e os polímeros: (a) microcompósito de fases separadas, (b) nanocompósito de estrutura intercalada e (c) nanocompósito de estrutura exfoliada.<sup>53</sup>

Para identificar a estrutura dos compósitos obtidos, duas técnicas complementares são utilizadas: difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM).<sup>53,54</sup> Em nanocompósitos intercalados, a estrutura repetitiva das lamelas é mantida, permitindo que o espaço interlamelar seja determinado. Além disso, esse espaço é ampliado em função da intercalação das cadeias poliméricas fazendo com que o pico de difração se desloque para ângulos menores. Já em nanocompósitos exfoliados, o difratograma de raios X não mostra pico nenhum devido ou ao espaço interlamelar ser muito grande ou, a inexistência de ordem (Figura 2.9). Nesse caso, a TEM é usada para caracterizar a estrutura do nanocompósito.



**Figura 0.9.** Difratograma de DRX para (a) microcompósito de fases separadas, (b) nanocompósito intercalado e (c) nanocompósito exfoliado.<sup>53</sup>

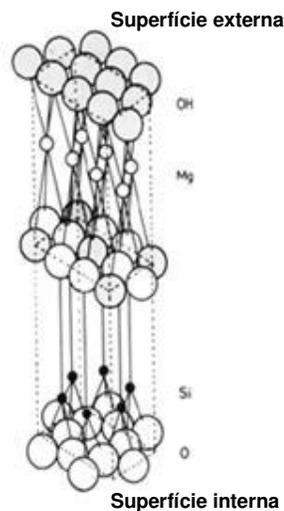
As técnicas que têm sido usadas para preparar os nanocompósitos poliméricos reforçados com silicatos lamelares podem ser divididas em três grupos:<sup>54</sup>

- Intercalação de polímero e pré-polímero em solução: consiste em um sistema composto de um solvente no qual o polímero ou pré-polímero são solúveis e a argila é inchada. Quando os componentes são misturados, as cadeias poliméricas se intercalam nas galerias interlamelares e deslocam o solvente, que posteriormente é removido por vácuo.

- Intercalação por polimerização *in situ*: o silicato é inchado no monômero ou em uma solução do monômero. Dessa forma, a polimerização pode ocorrer entre as lamelas.
- Intercalação por fusão: consiste no aquecimento de uma mistura do polímero e do silicato a uma temperatura superior ao ponto de fusão para polímeros semicristalinos, ou superior à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), no caso dos polímeros amorfos. Acima dessas temperaturas, as cadeias têm mobilidade suficiente para se difundir para o interior das lamelas.

## 2.6. CRISOTILA

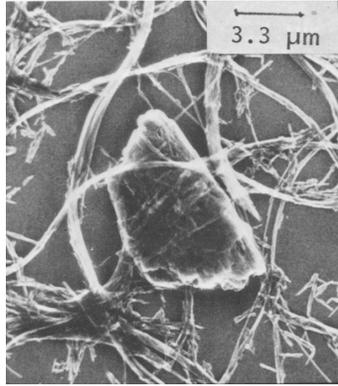
A crisotila ou amianto branco ( $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ ) é um filossilicato lamelar fibroso extraído de uma rocha serpentina com estrutura lamelar do tipo 1:1.<sup>56</sup> Ela consiste de camadas tetraédricas de  $SiO_4$  ligadas a camadas octaédricas de  $Mg(OH)_2$  por meio de oxigênios apicais (Figura 2.10).



**Figura 0.10.** Estrutura esquemática da crisotila.<sup>58</sup>

A estrutura formada consiste em um tubo com a cavidade interna vazia, composto externamente pelas camadas de  $Mg(OH)_2$  e internamente, pelas camadas de  $SiO_4$  (Figura 2.11). O diâmetro externo desse tubo está na faixa de

20 a 50 nm e o interno, varia de 2 a 15 nm.<sup>59</sup> A curvatura das camadas ocorre para liberar a tensão interna provocada pela mau ajuste das camadas tetraédricas de sílica e octaédricas de magnésio no cristal (as camadas de sílica são menores).

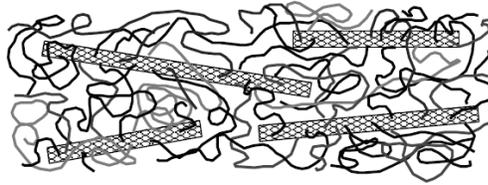


**Figura 0.11.** Micrografia eletrônica de varredura da crisotila; fibras curtas presas a uma partícula magnética.<sup>60</sup>

Dentre suas características interessantes, podem ser citadas: elevada resistência à tração, ao calor, à umidade e a corrosão; alta flexibilidade; não é combustível; boa capacidade de filtragem e de isolamento acústico; elevada resistência dielétrica; facilidade em ser tecido ou fiado; etc. Em virtude dessas características, é aplicada na fabricação de centenas de produtos que podem ser divididos em nove grupos: fibrocimento, produtos de fricção, produtos têxteis, filtros, papéis e papelões, produtos de vedação, isolantes térmicos, revestimentos de piso e produtos químicos.<sup>61</sup>

Os nanotubos são estruturas muito estudadas em virtude das suas propriedades únicas originadas da combinação de sua elevada área superficial e razão comprimento/largura. Além das propriedades mecânicas, os nanotubos são visados devido às suas propriedades eletrônicas.<sup>62</sup>

A condutividade intrínseca dessas estruturas tubulares os torna uma alternativa para a produção de polímeros condutores.<sup>63</sup> Desse modo, compósitos poliméricos reforçados com essas cargas (Figura 2.12) são produzidos com o intuito de melhorar suas propriedades elétricas.

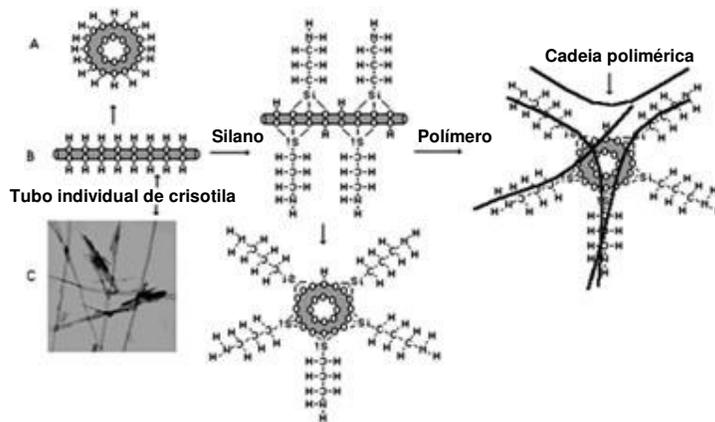


**Figura 0.12.** Nanotubos ligados a uma matriz polimérica.<sup>65</sup>

Em virtude de sua elevada razão comprimento/espessura, os nanotubos possuem a vantagem de atingir a percolação mesmo com pequenas quantidades quando comparados às cargas esféricas. A percolação descreve a composição na qual a condutividade cresce drasticamente devido à formação de uma rede tridimensional de cargas criando uma trajetória condutiva. Esse estado pode ser atingido com menos de 1 % (p/p) de carga, o que justifica o seu uso mesmo a custos elevados.<sup>63-65</sup>

Os nanotubos de carbono são as estruturas tubulares mais estudadas em virtude de sua larga aplicação na indústria eletrônica, automotiva e aeroespacial além da biomedicina.<sup>66</sup> Entretanto, um entrave ao uso dessas estruturas é o alto custo, que limita as suas aplicações. Wypych *et al.* (2005)<sup>67</sup> reportaram que um quilo de nanotubos de carbono custa US\$ 100,00, com poucos fabricantes no mundo.

A crisotila é um nanotubo natural do grupo do amianto abundante no Brasil e no mundo de modo que sua elevada disponibilidade a torna uma carga de baixo custo (US\$ 0,27 por quilo)<sup>68</sup> para a produção de nanocompósitos poliméricos. Wypych *et al.* (2005)<sup>67</sup> sugeriram alternativas para a produção desses materiais utilizando como reforço fibras diferentes dos nanotubos de carbono visando à produção de materiais com propriedades semelhantes a preços mais acessíveis. Um dos componentes estruturais estudados foi a crisotila. O esquema 2.13 mostra a provável intercalação da crisotila funcionalizada com silanos em uma matriz polimérica.



**Figura 0.13.** Representação esquemática de um silano ligado a uma fibra de crisotila e sua reação com o polímero. (a) vista superior; (b) vista lateral; (c) imagem de MET.<sup>67</sup>

Os compósitos obtidos pelas metodologias expostas tendem a possuir propriedades semelhantes aos reforçados com nanotubos de carbono, visto que a funcionalização da superfície permite uma distribuição uniforme da carga na matriz com boa interação, permitindo a transferência de esforço e melhorando significativamente as propriedades mecânicas. São materiais produzidos a baixo custo com alto desempenho.

A crisotila é também matéria-prima viável para a obtenção de sílica. A lixiviação ácida desse filossilicato remove a camada externa de  $Mg(OH)_2$ , originando uma sílica amorfa porosa com elevada área superficial, estrutura tubular e resíduos de Mg.<sup>60</sup> Esse tipo de sílica pode ser usada em diversas aplicações, dentre elas como matéria-prima para catalisadores ou zeólitas.<sup>69</sup> Wang *et al.* (2006)<sup>70</sup> obtiveram uma sílica mesoporosa (poros na faixa de 2,3 a 6 nm) tubular com diâmetro de 20-30 nm a partir da reação da crisotila com ácido clorídrico. Fonseca *et al.* (2001)<sup>71</sup> imobilizaram alcoxisilanos na superfície de uma sílica oriunda desse processo e constataram que o número de grupos silanóis na superfície dessa sílica é superior ao da sílica cromatográfica, de modo que a funcionalização é mais efetiva.

Além disso, a crisotila é um mineral apropriado para a produção de fios nanométricos (*nanowires*) quando sua cavidade interna é preenchida com o material adequado.<sup>72</sup> Os feixes de crisotila funcionam como matrizes ou *templates* em virtude da grande separação entre as cavidades internas que

previne a interação entre as partículas ali hospedadas, atuando como uma barreira. Possuem transparência óptica, estabilidade térmica e rigidez mecânica. Uma vantagem adicional ao seu uso é o seu comprimento na ordem de cm que permite que as amostras sejam manuseadas. Romanov *et al.* (1997)<sup>73</sup> preencheram as cavidades internas da crisotila com fosfeto de índio (InP), originando fios semicondutores com propriedades ópticas. Outros materiais como certos metais fundidos, semimetais e outros semicondutores também já foram utilizados.<sup>72</sup>

Apesar das diversas aplicações tecnológicas possíveis, a crisotila é mais conhecida nos dias de hoje devido aos riscos associados à sua exposição. A inalação das fibras do amianto está associada à doenças como asbestose, mesotelioma e câncer de pulmão. Todavia, os mecanismos pelos quais as fibras atuam ainda não são claros.<sup>74</sup> Existem diversas discussões no mundo acerca da proibição ou limitação de seu uso. Nos Estados Unidos e em diversos outros países, ele foi limitado ou proibido, ao passo que em certos países em desenvolvimento, seu uso ainda é crescente. No Brasil, apesar das discussões, a utilização do amianto tipo crisotila é permitido, porém controlado.<sup>61</sup>

A crisotila sintetizada hidrotermicamente é usada como referência para investigar quais são os fatores responsáveis pelo desenvolvimento das doenças associadas à inalação das fibras deste tipo de amianto.<sup>72</sup> Ela também é sintetizada para uso tecnológico, visto que a crisotila natural apresenta uma série de impurezas.<sup>75</sup> A presença de elementos estranhos, tais como Fe, Ni, Al, Ti, Mn, Zn, Co e Cr, a desordem estrutural e heterogeneidade afetam a interação do mineral com o sistema biológico. A sua toxicidade e patogenicidade são dependentes da combinação das propriedades mecânico-dimensionais e químicas das fibras.<sup>76</sup> Devido à sua inocuidade e ao seu elevado grau de pureza, a crisotila sintética é uma candidata promissora a nanotubos inorgânicos.<sup>72</sup>

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Silva, J. A.; Silva, D. B.; Junqueira, N. T. V., Andrade, L. R. M.; *Frutas Nativas dos Cerrados*, Embrapa-CPAC: Planaltina, 1994.
2. <http://www.conservation.org.br>, acessado em Janeiro de 2008.
3. Machado, R. B.; Ramos Neto, M. B.; Pereira, P.; Caldas, E.; Gonçalves, D.; Santos, N.; Tabor, K.; Steininger, M.; 2004. Estimativas de perda de área do Cerrado brasileiro. Relatório técnico não publicado. Conservação Internacional, Brasília, DF.
4. Klink, C. A.; Machado, R. B.; *Megadiversidade* **2005**, 1, 147.
5. BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Secretaria de Biodiversidade e Florestas. Núcleo dos Biomas Cerrado e Pantanal. Programa Nacional de Conservação e Uso Sustentável do Bioma Cerrado – Programa Cerrado Sustentável. Brasília, 2004. 49p.
6. Voet, D.; Voet, J. G.; Pratt, C. W.; *Fundamentos de Bioquímica*, trad. Fett Neto, A. G. *et al.*; Artmed Editora: Porto Alegre, 2000.
7. McMurry, J.; *Química Orgânica*, 4ª ed., trad. Santos, J. P. C. *et al.*; LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.: Rio de Janeiro, 1997.
8. Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. B.; *Química Orgânica*, v. 2, 7ª ed., trad. Lin, W. O.; LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.: Rio de Janeiro, 2002.
9. Moretto, E.; Fett, R.; *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos*, Varela Editora e Livraria Ltda: São Paulo, 1998.
10. Devine, J.; Williams, P. N.; *The Chemistry and Technology of Edible Oils and Fats*, Pergamon Press Ltd: Grã Bretanha, 1961.
11. Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S.; Wothers, P.; *Organic Chemistry*, 1ª ed., Oxford University Press Inc: Nova Iorque, 2001.
12. Güner, F. S.; Yagci, Y.; Erciyas, A. T.; *Prog. Polym. Sci.* **2006**, 31, 633.
13. Tooley, P.; *Fats, Oils and Waxes*, John Murray Ltd: Londres, 1971.
14. Almeida, S. P. de; Proença, C. E. B.; Sano, S. M.; Ribeiro, J. F.; *Cerrado: espécies vegetais úteis*, Embrapa-CPAC: Planaltina, 1998.
15. Sano, S. M.; Ribeiro, J. F.; Brito, M. A.; *Baru: biologia e uso*, Embrapa-CPAC: Planaltina, 2004. (Documentos, 116).
16. Correa, M. P.; *Dicionário de Plantas Úteis do Brasil e das Exóticas Cultivadas*, v. 2, Ministério da Agricultura: Rio de Janeiro, 1931.
17. Ferreira, M. B.; *Inf. Agropec.* **1980**, 6, 9.
18. Ribeiro, J. F.; Sano, S. M.; Brito, M. A.; Fonseca, C. E. L.; *Baru (Dipteryx alata Vog.)*, Funep: Jaboticabal, 2000.
19. Filgueiras, T. S.; Silva, E.; *Brasil Flor.* **1975**, 6, 33.
20. Ratter, J. A.; Askem, G. P.; Montgomery, R. F.; Gifford, D. R.; *Rev. Bras. Bot.* **1978**, 1, 47.
21. Melhem, T. S.; *Hoehnea* **1975**, 5, 91.
22. Almeida, S. P. de; Silva, J. A. da, Ribeiro, J. F.; *Aproveitamento alimentar de espécies nativas dos Cerrados: araticum, baru, cagaita e jatobá*, Embrapa-CPAC: Planaltina, 1987. (Documentos, 26).
23. Silva, J. A.; Silva, D. B.; Junqueira, N. T. V.; Andrade, L. R. M.; *Coleta de sementes, produção de mudas e plantio de espécies frutíferas nativas dos Cerrados: informações exploratórias*, Embrapa-CPAC: Planaltina, 1992. (Documentos, 44).

24. Sano, S. M.; Vivaldi, L. J.; Spehar, C. R.; *Pesq. Agropec. Bras.* **1999**, *34*, 513.
25. Vallilo, M. I.; Tavares, M.; Aued, S.; *Rev. Inst. Flor.* **1990**, *2*, 115.
26. Sano, S. M.; Fonseca, C. E. L.; *Taxa de sobrevivência e frutificação de espécies nativas do Cerrado*, Embrapa-CPAC: Planaltina, 2003. (Boletim de pesquisa e desenvolvimento, 83).
27. Lorenzi, H.; *Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil*, v. 1, 4ª ed., Instituto Plantarum de Estudos da Flora Ltda.: Nova Odessa, 2002.
28. Fonteles, M. C.; Gadelha, M. G. T.; Souza, N. R.; Alencar, V. H. M.; Matos, F. J. A.; *Acta Amaz.* **1988**, *18*, 113.
29. Matos, F. J. A.; Craveiro, A. A.; Mendes, F. N. P.; Fonteles, E. M. C.; *Acta Amaz.* **1988**, *18*, 349.
30. Ferreira, M. B.; *Inf. Agropec.* **1980**, *6*, 19.
31. Silva, S. R.; Silva, A. P.; Munhoz, C. B.; Silva Jr., M. C.; Medeiros, M. B.; *Guia de plantas do Cerrado utilizadas na Chapada dos Veadeiros*, 1ª ed., WWF – Brasil: Brasília, 2001.
32. Togashi, M.; Sgarbieri, V.C.; *Ciênc. Tecnol. Aliment.* **1994**, *14*, 85.
33. Takemoto, E.; Okada, I. A.; Garbelotti, M. L.; Tavares, M.; Aued-Pimentel, S.; *Rev. Inst. Adolfo Lutz* **2001**, *60*, 113.
34. Silva, A. K.; Egito, M.; *Agriculturas* **2005**, *2*, 14.
35. Soares Júnior, M. S.; Caliari, M.; Torres, M. C. L.; Vera, R.; Teixeira, J. S.; Alves, L.C.; *Pesq. Agropec. Trop.* **2007**, *37*, 51.
36. Garcia, C.C.; Franco, P. I. B. M.; Zuppa, T. O.; Antoniosi Filho, N. R.; Leles, M. I. G.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, *87*, 645.
37. <http://www.wwf.org.br/index.cfm>, acessado em Dezembro de 2007.
38. Meier, M. A. R.; Metzger, J. O.; Schubert, U. S.; *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1788.
39. Lambourne, R.; Strivens, T. A.; *Paint and surface coatings theory and practice*, 2ª ed., Woodhead Publishing Ltd.: Cambridge, 1999.
40. Canevarolo Jr., S. V.; *Ciência dos Polímeros*, Artliber Editora Ltda: São Paulo, 2002.
41. Mano, E. B.; Mendes, L. C.; *Introdução a Polímeros*, 2ª ed.; Editora Edgard Blücher Ltda: São Paulo, 1999.
42. *Fatty Acids Their Chemistry, Properties, Production, and Uses*, 2ª ed., Interscience Publishers, Inc.: Nova Iorque, 1961.
43. Mano, E. B.; Dias, M. L.; Oliveira, C. M. F.; *Química Experimental de Polímeros*, 1ª ed., Editora Edgard Blücher Ltda: São Paulo, 2004.
44. Erhan, E. Z.; Bagby, M. O.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1994**, *71*, 1223.
45. Farmer, E. H.; Koch, H. P.; Sutton, D. A.; *J. Chem. Soc.* **1943**, 541.
46. Bolland, J. L.; Koch, H. P.; *J. Chem. Soc.* **1945**, 445.
47. Frankel, E. N.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, *61*, 1908.
48. Mallécol, J.; Gardette, J.; Lemaire, J.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1999**, *76*, 967.
49. Shogren, R. L.; Petrovic, Z.; Liu, Z.; Erhan, S. Z.; *J. Polym. Environ.* **2004**, *12*, 173.
50. Gibson, R. F.; *Principles of Composite Materials Mechaniscs*, McGraw Hill: Nova Iorque, 1994.
51. Fried, J. R.; *Polymer Science and Technology*. Prentice-Hall: New Jersey, 1995.

52. Kato, M.; Usuki, A. In *Polymer nanocomposites*, Woodhead Publishing Ltd: Cambridge, 2006, ch. 1.
53. Alexandre, M.; Dubois, P.; *Mat. Sci. Eng.* **2000**, *28*, 1.
54. Ray, S. S.; Bousmina, M.; *Prog. Mat. Sci.* **2005**, *50*, 962.
55. Park, C. I.; Park, O. O.; Lim, J. G.; Kim, H. J.; *Polymer* **2001**, *42*, 7465.
56. Fonseca, M. G.; Airoldi, C.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 699.
57. Pergher, S. B. C.; Corma, A.; Fornes, V.; *Quim. Nova* **1999**, *22*, 693.
58. Ozeki, S.; Masuda, Y.; Sano, H.; Seki, H.; Ooi, K.; *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6309.
59. Romanov, S. G.; Sotomayor Torres, C. M.; Yates, H. M.; Pemble, M. E.; Butko, V.; Tretijakov, V.; *J. Appl. Phys.* **1997**, *82*, 380.
60. Suquet, H.; *Clays Clay Miner.* **1989**, *37*, 439.
61. <http://www.crisotilabrasil.org.br>, acessado em Dezembro de 2007.
62. Kiricsi, I.; Fudala, Á.; Méhn, D.; Kukovecz, Á.; Kónya, Z.; Hodos, M.; Horváth, E.; Urbán, M.; Kanyo, T.; Molnár, É.; Smajda, R.; *Curr. Appl. Phys.* **2006**, *6*, 212.
63. Barrera, E. V.; Shofner, M. L.; Corral, E. L. In *Carbon Nanotubes: Science and Applications*; Meyyappan, M., ed.; CRC Press: Florida, 2005.
64. Kilbride, B. E.; *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 4024.
65. Barrera, E. V.; *J. Mater.* **2000**, *52*, 38.
66. Mamalis, A. G.; Vogtländer, L. O. G.; Markopoulos, A.; *Precision Eng.* **2004**, *28*, 16.
67. Wypych, F.; Satyanarayana, K. G.; *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *285*, 532.
68. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/asbestos/070302.pdf>, acessado em Janeiro de 2008.
69. Mao, R. L. V.; Kipkemboi, P.; Lévesque, P.; *Zeolites* **1989**, *9*, 405.
70. Wang, L.; Lu, A.; Wang, C.; Zheng, X.; Zhao, D.; Liu, R.; *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *295*, 436.
71. Fonseca, M. G.; Oliveira, A. S.; Airoldi, C.; *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *240*, 533.
72. Roveri, N.; Falini, G.; Foresti, E.; Fracasso, G.; Lesci, I. G.; Sabatino, P.; *J. Mater. Res.* **2006**, *21*, 2711.
73. Romanov, S. G.; Sotomayor Torres, C. M.; Yates, H. M.; Pemble, M. E.; Butko, V.; Tretijakov, V.; *J. Appl. Phys.* **1997**, *82*, 380.
74. Manning, C. B.; Vallyathan, V.; Mossman, B. T.; *Int. Immunopharmacol.* **2002**, *2*, 191.
75. Xu, J.; Li, X.; Zhou, W.; Ding, L.; Jin, Z.; Li, Y.; *J. Porous Mater.* **2006**, *13*, 275.
76. Falini, G.; Foresti, E.; Lesci, G.; Roveri, N.; *Chem. Commun.* **2002**, 1512.