



Filossilicatos sintéticos como cargas minerais para a obtenção de nanocompósitos base poliuretano.

Manoela Argenton Prado

► To cite this version:

Manoela Argenton Prado. Filossilicatos sintéticos como cargas minerais para a obtenção de nanocompósitos base poliuretano.. Earth Sciences. Université Toulouse III – Paul Sabatier; Pontificia Universidade Católica do Rio Grande do Sul - PUCRS, 2018. Portuguese. NNT: . tel-02174612

HAL Id: tel-02174612

<https://theses.hal.science/tel-02174612>

Submitted on 5 Jul 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
DOUTORADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

MANOELA ARGENTON PRADO

**FILOSSILICATOS SINTÉTICOS COMO CARGAS MINERAIS PARA OBTENÇÃO DE
NANOCOMPÓSITOS BASE POLIURETANO**

Porto Alegre

2018

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul



ESCOLA
POLITÉCNICA

Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais



**FILOSSILICATOS SINTÉTICOS COMO CARGAS MINERAIS PARA
OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS BASE POLIURETANO**

**PHYLLOSILICATES SYNTHÉTIQUES EN TANT QUE CHARGES
MINÉRALES POUR LA PRÉPARATION DE NANOCOMPOSITES
BASE POLYURÉTHANE**

MANOELA ARGENTON PRADO

QUÍMICA INDUSTRIAL E LICENCIADA

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**TESE PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

Agosto, 2018



ESCOLA
POLITÉCNICA

Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais



FILOSSILICATOS SINTÉTICOS COMO CARGAS MINERAIS PARA OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS BASE POLIURETANO

PHYLLOSILICATES SYNTHÉTIQUES EN TANT QUE CHARGES MINÉRALES POUR LA PRÉPARATION DE NANOCOMPOSITES BASE POLYURÉTHANE

MANOELA ARGENTON PRADO

QUÍMICA INDUSTRIAL E LICENCIADA

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

ORIENTADOR: PROF (a). DR (a). SANDRA EINLOFT

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. FRANÇOIS MARTIN

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

**Porto Alegre
Agosto, 2018**

Ficha Catalográfica

P896f Prado, Manoela Argenton

Filossilicatos sintéticos como cargas minerais para obtenção de nanocompósitos base poliuretano / Manoela Argenton Prado . – 2018.

140.

Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientadora: Profa. Dra. Sandra Mara de Oliveira Einloft.

Co-orientadora: Profa. Dra. François Martin.

1. Poliuretano. 2. Talco sintético. 3. Nanocompósito. 4. Mistura Física. I. Einloft, Sandra Mara de Oliveira. II. Martin, François. III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da PUCRS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Bibliotecária responsável: Salete Maria Sartori CRB-10/1363



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

FILOSSILICATOS SINTÉTICOS COMO CARGAS MINERAIS PARA OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS BASE POLIURETANO

CANDIDATO: MANOELA ARGENTON PRADO

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

DRA. SANDRA MARA OLIVEIRA EINLOFT - ORIENTADORA

DR. FRANÇOIS MARTIN - CO-ORIENTADOR

BANCA EXAMINADORA

**DRA. ANA PAULA TESTA PEZZIN IES - LABORATÓRIO DE BIOTECNOLOGIA -
UNIVERSIDADE DA REGIÃO DE JOINVILLE**

DRA. JOCELYNE BRENDLÉ - UMR CNRS - UMR CNRS

DR. FELIPE DALLA VECCHIA - PGETEMA - PUCRS

PUCRS

Campus Central
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 32 - Sala 505 - CEP: 90619-900
Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625
E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br
www.pucrs.br/politecnica

Todos somos gênios, mas se você julgar um peixe por suas habilidades de subir em árvores, ele viverá sua vida toda acreditando que é incapaz.

Albert Einstein

DEDICATÓRIA

Ao Gabriel, a Louíse Maria e a Manuella, crianças que bagunçam a minha vida de tanto amor. Razão lógica dos meus esforços para um mundo melhor. Aos meus pais, Marinês e Volmar por todo amor que me dedicam.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida e pelas oportunidades que colocou em meu caminho.

Aos meus pais, Marinês e Volmar por sempre acreditarem nos meus sonhos e em momento algum me deixaram desistir. Vocês são minha força para seguir caminhando.

Ao meu irmão Junior e minha cunhada (irmã) Tatiane por me apoiarem não importasse o motivo, sempre estiveram ao meu lado. Obrigada.

À professora Sandra Einloft por sempre me orientar, desde a iniciação científica me mostrando o caminho da pesquisa e me incentivando sempre a caminhar. Obrigada por acreditar no meu trabalho e por confiar em mim.

Ao professor François Martin por me orientar durante o período que estive na França. Obrigada por toda a gentileza, paciência e credibilidade no meu trabalho.

Ao pesquisador Christophe Le Roux que com valiosas contribuições me ensinou indiretamente uma nova forma de trabalhar e ver a pesquisa. Obrigada por gentilmente me acolher com respeito e crer que eu poderia fazer um bom trabalho.

Aos professores Ana Paula Testa Pezzin, Carlos Carone, Felipe Dalla Vecchia e Jocelyne Brendlé pela participação e contribuição na banca examinadora.

As colegas Louise Delon e Mathilda Poirier por toda a gentileza e paciência. Sei que não foi fácil, por vezes tiveram que parar os trabalhos de vocês para me dar atenção. Por todo o esforço de me entender com meu francês principiante e, principalmente pelos sorrisos compartilhados que por vezes foi o acalento do meu dia longe de casa.

À minha professora de francês, Maria Vitória Kesler, por me ensinar esta língua tão linda e dividir comigo sua experiência de vida.

Ao meu colega Guilherme Dias por sempre se dispor a ajudar. Gui, tua ajuda e esforço foram essenciais para a conclusão deste trabalho. Que nossa parceria como equipe perdure e que continuemos a produzir.

Ao meu grande amigo Leonardo Moreira, obrigada por nunca poupar esforços para me ajudar, estando perto ou longe você sempre se fez presente, com um conselho, uma conversa necessária e com muito trabalho. Obrigada pela incansável ajuda.

À minha amiga da vida Elisa Magno Nunes de Oliveira, irmã que a química me deu, que sempre soube se fazer presente e melhorar o dia. Lisa, que nossa amizade dure a eternidade.

À minha amiga Cristhiane Valente, que sempre soube proferir as palavras certas para cada momento de angústia, dividindo comigo seu tempo e me fazendo sorrir. Obrigada Cris!

Aos amigos da escola que são a válvula de escape de momentos de alto estresse. Ademar Leão, Alexandre Andrades, Carla Bruno, Carla Torresan, Claiton Oliveira, Douglas Justen, Heloísa Reis e Reginaldo Dadalt vocês são o meu café favorito, com sabor intenso e com a dose de adrenalina necessária para seguir a jornada que for. Obrigada por serem vocês. Obrigada por fazerem parte da minha vida e por viverem comigo cada etapa desse sonho.

Ao meu eterno professor Vanderlei Guerreiro, que com seu olhar doce nunca deixou de me apoiar e de me incentivar a engolir o mundo. Sor, tua amizade é uma das minhas riquezas. Sou tua eterna admiradora.

À minha ex-aluna e bolsista Nathália Noschang Mittelstaedt, nossa parceria foi curta, mas essencial. Tua dedicação e respeito pelo trabalho foram carro chefe para que parte dessa Tese se concretizasse. Obrigada pela ajuda. Tens meu eterno respeito e admiração.

À minha IC Júnior, minha inspiração, minha motivação em sala de aula, minha colega da química, minha auxiliar de laboratório, minha ex-aluna Marina Thoma Rothenback. Teu olhar curioso e nada medroso me incentiva a continuar acreditando que a educação transforma pessoas. Tua vontade de querer a química me deram a confiança de lançar meu trabalho em tuas mãos. Mãos de uma pequena em busca de algo maior. Parte de ti está nesta Tese. Obrigada pela ajuda e por me inspirar.

À diretora do Colégio Marista São Pedro, Valéria Cruxen e ao vice-diretor Irmão André Dall Agnol pela confiança, apoio e incentivo. Vocês abraçam e viveram este sonho junto comigo. Serei eternamente grata a vocês e a comunidade educativa do Colégio Marista São Pedro.

À diretora do Colégio João Paulo I, Regina Crestani pela credibilidade e incentivo. Eu não tinha nem um mês de escola e você me concedeu a liberação para fazer parte deste trabalho de pesquisa fora do Brasil. Serei eternamente grata pela confiança.

Aos amigos do LOR, Guilherme Dias, Leonardo Moreira, Wesley Monteiro, Franciele Bernard, Michele Vieira, Gabriela Messias, Rafael Duczinski, Bárbara Polesso, Daniela Manfi, Maria Helena Reis, Luisa Alban, obrigada pelo apoio e incentivo de sempre.

Às amigas queridas do Le petit comité, Cristhiane Valente, Elisa Magno, Gabriela Messias e Nattalia Luvizon. Obrigada por cada jantar, por cada momento de conversa, pelos milhares de gargalhadas. Em momentos de alto estresse nossos encontros foram essenciais para reestabelecer o equilíbrio.

Aos professores da faculdade de química que sempre me respeitaram como aluna e como professora de educação básica, vibrando junto comigo a cada passo dado. Obrigada pela formação.

Aos funcionários da Escola de Ciências, Fernando Hesler, Luciane München, Nelson Goes, Paulo Hendler e Roberto Mota, pela disponibilidade e parceria.

Aos funcionários do LABCEM, pela incansável busca das melhores imagens.

Aos funcionários do PGETEMA, Anderson Cardoso e Claudia Silva, pela disponibilidade de sempre.

À CAPES pela bolsa concedida no Brasil e pela bolsa concedida para o doutorado sanduíche na França. Vocês fizeram de um sonho uma realidade. Obrigada.

E a todos que me incentivaram e colaboraram de alguma maneira para a concretização deste trabalho.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	7
AGRADECIMENTOS.....	8
SUMÁRIO	11
LISTA DE FIGURAS	14
LISTA DE TABELAS.....	18
LISTA DE QUADROS	19
LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E UNIDADES.....	20
RESUMO.....	23
ABSTRACT.....	24
RÉSUMÉ.....	25
1. INTRODUÇÃO	28
2. OBJETIVOS	30
2.1. OBJETIVOS GERAL	30
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	30
3. REVISÃO DA LITERATURA	31
3.1. POLIURETANOS.....	31
3.1.1. Isocianatos.....	34
3.1.2. Polióis	37
3.1.3. Cadeia de poliuretano (PU).....	39
3.1.4. Dispersão aquosa de poliuretano (DPU).....	42
3.1.5. Degradação e biodegradação de poliuretano	49
3.2. FILOSSILICATOS.....	50
3.2.1. Talcos	51
3.3. COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....	54
3.3.1. Nanocompósitos de poliuretano.....	57
3.3.2. Nanocompósitos de poliuretano/talco	58
4. MATERIAIS E MÉTODOS	64
4.1. SÍNTESE DE FILOSSILICATOS SINTÉTICOS	68
4.1.1. Síntese hidrotérmica de talcos sintéticos (talco-Ni e talco-Mg).....	68

4.1.2. Síntese hidrotérmica do novo talco sintético (TSAK)	71
4.1.3. Absorção do corante biodegradável.....	73
4.2. SÍNTESE DE POLIURETANOS E NANOCOMPÓSITOS.....	74
4.2.1. Síntese de poliuretano (PU) base solvente	74
4.2.2. Síntese de nanocompósito pu/talco-Ni.....	75
4.2.3. Síntese de dispersão aquosa de poliuretano (DPU)	76
4.2.4. Síntese de nanocompósitos DPU/TSXNi	77
4.2.5. Síntese de nanocompósitos DPU/TSMg-vinho e DPU/TSAK-vinho	78
4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	78
4.3.1. Espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FTIR/UATR)	78
4.3.2. Difractometria de raios X (DRX)	79
4.3.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	79
4.3.4. Análise termogravimétrica (TGA)	80
4.3.5. Análise dinâmico mecânica (DMA)	80
4.3.6. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG)	80
4.3.7. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	81
4.3.8. Microscopia de força atômica (AFM).....	81
4.3.9. Teor de sólidos	82
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	83
5.1. TALCOS SÍNTEticos A BASE DE Ni E Mg.....	83
5.1.1. Obtenção dos talcos-Mg/Ni na forma de gel aquoso	83
5.1.2. Adsorção do corante natural extraído do vinho tinto nos talcos sintéticos TSMg E TSAK.....	84
5.2. POLIURETANO BASE SOLVENTE (PU) E NANOCOMPÓSITOS DE PU/TALCO-Ni	87
5.2.1. Espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FTIR/UATR)	88
5.2.2. Difractômetros de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET)	90
5.2.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA)	92
5.2.4. Análise dinâmico mecânica (DMA)	95
5.2.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	97

5.2.6. Microscopia de força atômica (AFM).....	99
5.2.7. Conclusões Parciais.....	100
5.3. DISPERSÕES AQUOSAS DE POLIURETANO (DPU) E NANOCOMPÓSITOS DE DPU/TSXNi – MISTURA FÍSICA A 2000 rpm	101
5.3.1. Espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FTIR/UATR)	102
5.3.2. Difratomia de raios x (drx) e microscopia eletrônica de transmissão (MET)	107
5.3.3. ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TGA)	110
5.3.4. ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA (DMA)	114
5.3.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	118
5.3.6. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)	121
5.3.7. Conclusões Parciais	123
5.4. DISPERSÕES AQUOSAS DE POLIURETANO (DPU) E NANOCOMPÓSITOS DE DPU/TSMg-vinho – MISTURA FÍSICA A 2000 rpm	124
5.4.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO DPU E DOS NANOCOMPÓSITOS DPU/TSMg-vinho (TGA).....	124
5.5. DISPERSÕES AQUOSAS DE POLIURETANO (DPU) E NANOCOMPÓSITOS DE DPU/TSK-vinho – MISTURA FÍSICA A 2000 rpm	126
5.5.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO DPU E DOS NANOCOMPÓSITOS DPU/TSK-vinho (TGA)	126
5.5.2. Conclusões Parciais.....	128
CONCLUSÕES	129
REFERÊNCIAS.....	130

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Esquema da cadeia de PU (Adaptado de HE, 2014).	32
Figura 3.2. Exemplos de PU (Modificado de AKINDOYO, 2016).	33
Figura 3.3. Produção mundial de PU e estimativa para 2020 (Adaptado de Akindoyo, 2016).	34
Figura 3.4. Tipos de isocianatos (1) 2,4-tolueno diisocianato (2,4-TDI); (2) 2,6-tolueno diisocianato (2,6-TDI); (3) 4,4'-fenilmetano diisocianato (4,4'-MDI); (4) 2,4'-fenilmetano diisocianato (2,4'-MDI); (5) Hexametileno diisocianato (HDI); (6) isofurona diisocianato (IPDI); (7) 4,4'-diciclohexilmetano diisocianato (4,4'-H12MDI); (8) naftaleno 1,5-diisocianato. (Modificado de SHARMIN, 2012; ENGELS, 2013).	35
Figura 3.5. Reações dos isocianatos durante uma polimerização (Modificado de MCKENNA, 2016).	36
Figura 3.6. Estruturas básicas de polioli (Adaptado de AKINFOYO, 2016).	38
Figura 3.7. Rota comum de síntese de PU (Adaptado de AKINDOYO, 2016).	40
Figura 3.8. Diagrama esquemático de micelas formadas por ionômeros de poliuretano (A) catiônicos e (B) aniônicos em água (Adaptado de CHATTOPADHYAY, 2007).	45
Figura 3.9. Representação das partículas de PU em interação com o emulsificante (Modificado de NOREEN, 2016).	46
Figura 3.10. Esquema diferenciando os processos de preparação de dispersão aquosa de poliuretano (Autor).	47
Figura 3.11. Ilustração da cadeia de PU após a dispersão aquosa (Modificado de COUTINHO, 2008).	48
Figura 3.12. Filossilicato 2:1 – Pirofilita (Adaptado de LAVIKAINEN, 2016).	51
Figura 3.13. Representação da estrutura T-O-T de um talco (Adaptado de CLEVERIE, 2018).	52
Figura 3.14. Linha do tempo de estudo de nanotalcos (Adaptado de CLEVERIE, 2018).	54

Figura 3.15. Esquema representando a morfologia de nanocompósitos poliméricos (Adaptado de TAN, 2016).....	55
Figura 3.16. Temperaturas de cristalização para os nanocompósitos de PU/talco-Ni e PU/talco-Natural (Adaptado de PRADO, 2015).....	59
Figura 3.17. Módulo de Young dos nanocompósitos PU/SSMMP 24h e PU/SSMMP 7h (Adaptado de DIAS, 2015).	60
Figura 4.1. Fluxograma com as etapas resumidas do trabalho.....	64
Figura 4.2. Exemplo de produção de proto-talco-Ni. Solução 1 (fonte de Si), solução 2 (fonte de Ni), solução 1+2 (mistura das soluções para obtenção do proto talco).	70
Figura 4.3. (A) Reator com controle de pressão utilizado nas sínteses hidrotérmicas dos talcos sintéticos; (B) Sistema de aquecimento utilizado nas sínteses hidrotérmicas dos talcos sintéticos.	71
Figura 4.4. Etapa de produção de proto-talco.	72
Figura 4.5. Talco sintético sob a forma de gel aquoso.	73
Figura 4.6. Variação da quantidade de corante em relação à quantidade de talco... ..	74
Figura 4.7. Imagem frontal do sistema utilizado na síntese de PU. (1) Reator de vidro, (2) funil de adição, (3) condensador de bolas para refluxo, (4) termopar para controle de temperatura, (5) agitador pneumático e (6) gás nitrogênio.....	75
Figura 4.8. Imagem do sistema utilizado para a dispersão do pré-polímero em água e extensor de cadeia.	77
Figura 5.1. (A) Talcos-Mg/Ni sob a forma de gel aquoso; (B) Talco-Mg sob a forma de gel aquoso.....	83
Figura 5.2. Etapas de adsorção do TSMg com corante antocianina. (A) precipitado colorido; (B) sobrenadante de cada lavagem.	85
Figura 5.3. Etapas de adsorção do TSAK com corante antocianina. (A) precipitado colorido; (B) sobrenadante de cada lavagem.	85
Figura 5.4. (A) Mistura do sobrenadante colorido e TSMg; (B) Precipitado de TSMg colorido.....	86
Figura 5.5. (A) TSMg-vinho; (B) TSMg; (C) TSAK-vinho; (D) TSAK.....	87

Figura 5.6. Espectro de infravermelho do PU puro, talco-Ni sintético e nanocompósito PU/talco-Ni.	88
Figura 5.7. (A) Difratoograma de raios-X do PU puro, talco-Ni puro e nanocompósito PU/talco-Ni. (B) Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão do nanocompósito PU/talco-Ni.	91
Figura 5.8. Histograma apresentando tamanho médio dos aglomerados de talco-Ni na matriz de PU.	92
Figura 5.8. Curva de DSC do PU puro e do nanocompósito PU/talco-Ni.	93
Figura 5.9. (A) Curva TG e (B) curva DTG do PU puro e do nanocompósito PU/talco-Ni.	94
Figura 5.10. Tensão/deformação do PU puro e do nanocompósito PU/talco-Ni.	95
Figura 5.11. Dados de tensão, deformação e módulo de Young do PU puro e do nanocompósito PU/talco-Ni.	96
Figura 5.12. Aumento de 10000x. Micrografias obtidas por MEV apresentando a microestruturas: (A) PU puro, (B) PU/talco-Ni. Micrografias apresentando a superfície fraturada: (C) PU puro e (D) PU/talco-Ni.	98
Figura 5.13. Micrografias obtidas por AFM em modo contato: (A) PU puro e (B) PU/talco-Ni.	99
Figura 5.14. Espectros de FTIR/UATR dos talcos – faixa de 10000 a 6000 cm^{-1}	102
Figura 5.15. Espectros de FTIR/UATR dos talcos – faixa de 4000 a 400 cm^{-1}	103
Figura 5.16. Espectros de FTIR/UATR dos nanocompósitos [A ao D] Transmitância; [E ao H] Absorbância.	106
Figura 5.17. Difratoograma de DRX dos talcos.	107
Figura 5.18. Difratoogramas de DRX do DPU e dos nanocompósitos. (A) nanocompósitos com adição de 1% de talcos. (B) nanocompósitos com adição de 10 % de talcos.	108
Figura 5.19. Micrografias obtidas por MET dos nanocompósitos com adição de 10% de talcos. (A) DPU/TS25Ni; (B) DPU/TS50Ni; (C) DPU/TS75Ni; (D) DPU/TS100Ni.	109
Figura 5.20. Curvas de TGA [A ao D] e de DTG [E ao H] do DPU e dos nanocompósitos.	111

- Figura 5.21. Resultados de tensão x deformação para o DPU e para os nanocompósitos. (A) Nanocompósitos com adição de 1 % de talcos. (B) Nanocompósitos com adição de 10 % de talcos. 114
- Figura 5.22. Resultados de DMA para o DPU e para os nanocompósitos. 116
- Figura 5.23. Resultados de módulo de armazenamento, módulo de perda e TanDelta para o DPU e para os nanocompósitos [A ao C] Nanocompósitos com adição de 1 % de talcos. [D ao F] Nanocompósitos com adição de 10 % de talcos. 118
- Figura 5.24. Micrografias obtidas por MEV apresentando a superfície de fratura. (A) DPU; [B ao E – adição de 1 % de talcos]. (B) DPU/TS25Ni; (C) DPU/TS50Ni; (D) DPU/TS75Ni; (E) DPU/TS100Ni. [F ao I – adição de 10 % de talcos]. (F) DPU/TS25Ni; (G) DPU/TS50Ni; (H) DPU/TS75Ni; (I) DPU/TS100Ni. 119
- Figura 5.25. Histograma apresentando o tamanho das partículas dos nanocompósitos. (A) DPU/TS25Ni 10%, (B) DPU/TS75Ni 10% e (C) DPU/TS100Ni 10%. 121
- Figura 5.26. Micrografias obtidas por AFM em modo contato. (A) DPU; [B ao E – adição de 1 % de talcos]. (B) DPU/TS25Ni; (C) DPU/TS50Ni; (D) DPU/TS75Ni; (E) DPU/TS100Ni. [F ao I – adição de 10 % de talcos]. (F) DPU/TS25Ni; (G) DPU/TS50Ni; (H) DPU/TS75Ni; (I) DPU/TS100Ni. ... 122

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Parâmetros de preparação dos nanocompósitos por mistura física.	78
Tabela 5.1. Bandas características dos grupos funcionais da cadeia de poliuretano (PU), do talco-Ni e do nanocompósito (PU/talco-Ni).	89
Tabela 5.2. Resultados térmicos por TGA do PU puro e do nanocompósito.	94
Tabela 5.3. Valores de tensão, deformação e módulo de Young para o PU puro e para o nanocompósito.	96
Tabela 5.4. Frequência das bandas de infravermelho do alongamento OH ligado aos metais das estruturas de talco Mg/Ni.	104
Tabela 5.5. Resultados de TGA para o DPU e para os nanocompósitos.	112
Tabela 5.6. Resultados de DMA para o DPU e para os nanocompósitos.	115
Tabela 5.7. Resultados de TGA para o DPU e para os nanocompósitos DPU/TSMg-vinho.	125
Tabela 5.8. Resultados de TGA para o DPU e para os nanocompósitos DPU/TSAK-vinho.	127
Tabela 5.9. Resultados de TGA para o DPU e para os nanocompósitos após a degradação em solo e por envelhecimento acelerado (EV). Erro! Indicador não def	
Tabela 5.10. Resultados de TGA para o DPU e para os nanocompósitos após a degradação após a degradação em solo e por envelhecimento acelerado (EV).	Erro! Indicador não definido.

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1. Vantagens e desvantagens de polióis de diferentes fontes.....	39
Quadro 3.2. Componentes de uma síntese de PU e motivos pelo qual devem ser empregados.	41
Quadro 3.3. Mudanças provocadas por talcos sintéticos quando aplicados como reforço em matriz de poliuretano.....	61
Quadro 4.1. Reagentes utilizados para a síntese de PU base solvente e para a preparação dos nanocompósitos por mistura física.	65
Quadro 4.2. Reagentes utilizados para a síntese de DPU e para a preparação dos nanocompósitos por mistura física.	66
Quadro 4.3. Reagentes utilizados para a síntese dos talcos sintéticos.....	67
Quadro 4.4. Fórmulas químicas dos talcos de acordo com o percentual de substituição do cátion Mg por Ni.	68
Quadro 5.1. Nomenclatura dos talcos sintéticos utilizados neste trabalho.....	84

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E UNIDADES

PU

Poliuretano

TPU

Poliuretano termoplástico

DPU

Dispersão aquosa de poliuretano

PCL

Policaprolactona

MEK

Metil etil cetona

DBTDL

Dibutil dilaurato de estanho (IV)

HDI

1,6 - hexametileno diisocianato

IPDI

Isofurona diisocianato

TDI

2,4 - 2,6 - tolueno diisocianato

MDI

4,4 - fenilmetano diisocianato

4,4'-H12MDI

Diciclohexilmetano diisocianato

DMPA

Ácido dimetil propiônico

TEA

Trietilamina

NMP

N-metilpirrolidona

NCO

Grupo uretano

OH

Hidroxila

COV

Compostos orgânicos voláteis

HCl

Ácido clorídrico

TiO₂

Óxido de titânio

SSMMP

Partículas minerais silício-metálicas

Fe₃O₄ Talco sintético modificado com partículas de Fe

MgO

Óxido de magnésio

SiO₂

Óxido de silício

CO₂

Dióxido de carbono

H₂O

Água

Ni

Níquel

Si

Silício

Mg

Magnésio

Talco-Mg

Talco sintético modificado com Mg

Talco-Ni

Talco sintético modificado com Ni

TS25Ni

Talco sintético modificado com 25% de Ni

TS50Ni

Talco sintético modificado com 50% de Ni

TS75Ni

Talco sintético modificado com 75% de Ni

TS100Ni

Talco sintético modificado com 100% de Ni

NaSiO₃.5H₂O

Metasilicato de sódio pentahidratado

CH₃COONa

Acetato de sódio

Mg(CH₃COO)₂.4H₂O

Acetato de magnésio tetrahidratado

Ni(CH₃COO)₂.4H₂O

Acetato de níquel tetrahidratado

CH₃COOH

Ácido acético

FTIR

Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês, Fourier Transform Infrared Spectrometry)

UATR

Refletância atenuada total universal (do inglês, Universal Attenuated Total Reflectance)

DRX

Difração de Raios-X

DSC

Calorimetria exploratória diferencial (do inglês, Differential Scanning Calorimetry)

TGA

Análise termogravimétrica (do inglês, Thermogravimetric Analysis)

DTG

Derivada termogravimétrica

DMA

Análise dinâmico mecânica

MEV

Microscopia eletrônica de varredura

MET

Microscopia eletrônica de transmissão

AFM

Microscopia de força atômica

T_m

Temperatura de fusão (°C)

T_c

Temperatura de cristalização (°C)

T_g

Temperatura de transição vítrea

°C

Graus Celsius

K

Graus Kelvin

2θ

2theta

Å

Anstrons

E'

Módulo de armazenamento

E''

Módulo de perda

MPa

Mega pascal

mm

milímetros

nm

nanômetros

µm

micrômetros

%

Porcentagem

h

Hora

min

Minuto

rpm

Rotações

por

minuto

RESUMO

ARGENTON PRADO, Manoela. **Filossilicatos sintéticos como cargas minerais para a obtenção de nanocompósitos base poliuretano**. Porto Alegre. 2018. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

A pesquisa em torno de nanocompósitos poliméricos visa a obtenção de novos materiais com propriedades distintas dos já existentes. Neste contexto, este campo de pesquisa está em constante crescimento. Filossilicatos lamelares do tipo talcos, vêm sendo aplicados como reforço para preparação de nanocompósitos poliméricos, resultando em melhorias significativas nestas matrizes. Os poliuretanos (PUs) são polímeros utilizados como matriz para a preparação de nanocompósitos. O objetivo deste trabalho foi desenvolver nanocompósitos preparados com PU, base solvente e base aquosa (DPU), pelo método de mistura física, utilizando como reforço novos talcos-Ni sintéticos com proporção de Ni diferentes (TS25Ni, TS50Ni, TS75Ni e TS100Ni), na forma de pó e em gel. Também foram obtidos dois novos talcos sintéticos a base de Mg com corante natural proveniente do vinho tinto adsorvido nestes nanotalcos-Mg. Os talcos foram incorporados em diferentes quantidades em relação a massa de PU base solvente (3%) e base aquosa (1% a 10%). Nas amostras produzidas com PU base solvente, o talco-Ni (em pó) foi bem incorporado na matriz de forma intercalada. Esses nanocompósitos apresentaram baixa estabilidade térmica quando comparados a matriz pura e bons resultados de tensão e deformação devido a interação talco/PU via ligações de hidrogênio. Os nanocompósitos produzidos com talco-Ni (em gel) foram sintetizados utilizando TS25Ni, TS50Ni, TS75Ni e TS100Ni como carga. A dispersão da carga ocorreu de forma intercalada e esfoliada com melhor estabilidade térmica e mecânica para TS25Ni e TS50Ni, mostrando que a quantidade de Ni influencia as propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos produzidos. A adição de talco/corante na matriz polimérica mostrou que com 10% de talco a resistência térmica é melhorada. Esses materiais complementam o mercado de polímeros funcionalizados.

Palavras-Chaves: Poliuretanos, talco sintético, nanocompósitos, mistura física

ABSTRACT

ARGENTON PRADO, Manoela. **Synthetic fillossicates as mineral fillers for obtainnement of polyurethane based nanocomposites**. Porto Alegre. 2018. Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The research on polymeric nanocomposites aims to obtain new materials with different properties when compared to the already existing. In this context, this research field are constantly growing. Lamellar phyllosilicates like talcs have been applied as reinforcement for polymeric nanocomposites preparation and achieved significant improvements in these matrices. Polyurethanes are polymers used as matrix for nanocomposites preparation. This work presents the comparison of nanocomposites prepared with solvent based polyurethane and aqueous based polyurethane by the physical mixing method, using as filler new synthetic Ni-talcs with different Ni ratios (ST25Ni, ST50Ni, ST75Ni and ST100Ni) as powder and in gel form. Experiments have also been made with magnesium-based synthetic talc with wine natural dyes adsorbed on these Mg nanotalcs. The talcs were incorporated in relation to the weight of the solvent based polyurethane (3 wt.%) and aqueous based polyurethane (WPU) (1 wt.% to 10 wt.%). In samples produced with solvent based polyurethane Ni-talc (powder) was well incorporated into the polymeric matrix in an intercalated form. These nanocomposites presented low thermal stability when compared to the pure matrix and good results in tension and deformation tests due to the talc/PU interaction by hydrogen bonds. Nanocomposites produced with Ni-talc (gel) were synthesized with ST25Ni, ST50Ni, ST75Ni and ST100Ni as filler. Filler dispersion occurred in an intercalated and exfoliated way with better thermal and mechanical stability for ST25Ni and ST50Ni. Results evidenced that the Ni amount in the filler has an influence in thermal and mechanic properties of the produced nanocomposites. The addition of talc/dye to the polymeric matrix showed that at 10% talc the thermal resistance is improved. These new materials that complement the functionalized polymers market.

Key-words: Polyurethanes, synthetic talc, nanocomposites, physical mixing.

RÉSUMÉ

ARGENTON PRADO, Manoela. **Phyllosilicates synthétiques en tant que charges minérales pour la préparation de nanocomposites base polyuréthane**. Porto Alegre. 2018. Thèse. Programme d'études supérieures en ingénierie des matériaux et technologie, UNIVERSITÉ PONTIFICALE CATÓLICA RIO GRANDE DO SUL.

La recherche sur les nanocomposites polymères vise à obtenir de nouveaux matériaux aux propriétés différentes de celles déjà existantes. Dans ce contexte, ce domaine de recherche ne cesse de croître. Les phyllosilicates lamellaires de type talc sont utilisés comme renfort pour la préparation de nanocomposites polymériques conduisant à des améliorations significatives des propriétés de ces matrices. Les polyuréthanes sont une classe de polymères utilisés comme matrice pour la préparation de nanocomposites. Ce travail présente la comparaison de nanocomposites polyuréthane base solvant et base aqueuse (DPU) préparés par la méthode de mélange physique en utilisant comme charge de nouveaux Ni-talcs synthétiques avec différents rapports Ni (TS25Ni (25% Ni), TS50Ni (50% Ni), TS75Ni (75% Ni) et TS100Ni (100% Ni)), sous forme de poudre et de gel. Des expériences ont aussi été faites avec des talc synthétiques à base de magnésium avec les colorants naturels du vin adsorbés sur ces nanotalcs Mg. L'adsorption du colorant est destinée à rendre les talcs synthétiques biodégradables et aussi pour modifier ses propriétés thermiques et mécaniques. Ces nouveaux talc synthétiques à base de magnésium avec colorant naturel sont talcs-Mg (TSMg-vin et TSAK-vin). Dans les échantillons produits avec du polyuréthane base solvant, le talc-Ni (poudre, 3% en poids) a été parfaitement dispersés dans la matrice. L'incorporation du talc dans la matrice a été mise en évidence par infrarouge (FTIR), où dans le spectre du nanocomposite PU/talco-Ni, il était possible d'observer l'apparence de la bande à 1044cm^{-1} , caractéristique de la liaison Si-O-Si du Talc-Ni. Le résultat de DRX a montré pour le nanocomposite la présence du pic à 9° référant au plan cristallin (001) du talc pur, caractérisant l'incorporation en la forme intercalée. Le nanocomposite a montré une diminution de l'intensité du pic à 20° , étant cette caractéristique de la matrice du PU pure, qui peut également témoigner la bonne interaction du talc avec la DPU. L'image obtenu par TEM évidence une bonne dispersion du talc dans la matrice, mais aussi la formation d'agglomérats. Le nanocomposite présente une faible stabilité thermique par rapport à la matrice du PU pure, avec une réduction de

la température de dégradation égale à 23°C. Les résultats de traction et de déformation de PU/talc-Ni ont montré une augmentation du module de Young pour les nanocomposites, ce qui représente que l'interaction de la charge avec la matrice était satisfaisante. L'interaction de la charge avec la matrice de PU peut se produire par des liaisons hydrogène entre les hydroxyles du talc (OH) au niveau des bords des feuilles et la matrice de PU. La morphologie de l'échantillon a montré la formation de sphérulites pour PU/talc-Ni par MEV et AFM, tandis que la micrographie de la matrice pure a présenté un aspect plus lisse. Les nanocomposites produits avec du talc-Ni (gel) ont été synthétisés en utilisant TS25Ni, TS50Ni, TS75Ni et TS100Ni comme charge minérale. La quantité de talc utilisé pour préparer les nanocomposites était de 1% et 10% en poids. L'incorporation du talc dans la matrice a été mise en évidence par FTIR en raison de la présence des bandes 1630 cm^{-1} et 1020 cm^{-1} caractéristiques du talc pur. Le résultat DRX a montré pour tous les nanocomposites, préparés avec 1% et 10% d'addition de talc TS100Ni, la présence du pic à 9° , caractéristique du plan cristallin (001) des talcs synthétiques. Les échantillons préparés avec une addition de 10% des talcs ont également montré la présence du pic à 60° , caractéristique du plan cristallin (060). Avec l'addition de 1% des talcs, la présence des pics dans les régions 30° et 40° ont été observée, représentant les plans cristallins (003) et (004) du talc pur. La dispersion de la charge s'est produite sous une forme intercalée et exfoliée. Le talc TS100Ni, pour les deux pourcentages d'addition, a présenté la distribution dans la matrice sous la forme intercalée. Les talcs TS25Ni, TS50Ni et TS75Ni présentaient une distribution exfoliée ne montrant aucun pic pour le talc dans les analyses DRX. La stabilité thermique était plus élevée pour les nanocomposites préparés avec TS25Ni et TS50Ni, tandis que les nanocomposites préparés avec TS75Ni et TS100Ni présentaient une diminution de la stabilité thermique par rapport à la matrice DPU pure. Ce comportement indique que la quantité de Ni dans la composition de talc influence la stabilité thermique des nanocomposites. Les valeurs du module d'Young étaient plus élevées dans tous les nanocomposites que dans la matrice DPU pure. Les résultats de la tension et de la déformation ont montré des valeurs de tension plus élevées pour les nanocomposites préparés avec l'addition de 10% des talcs. Ceci est lié à la dispersion homogène de la charge dans la matrice, fondamentale pour améliorer les propriétés mécaniques de ces matériaux. Le module de conservation était plus élevé

que le DPU pour les deux pourcentages d'addition de talc, étant plus accentué pour les nanocomposites préparés avec l'addition de 10% de talc. La Tg était inférieure à la matrice polymère pour les nanocomposites préparés avec l'addition de 1% de talc. Avec l'addition de 10%, la Tg était plus élevée, en raison de l'interaction talc-talc plus forte, ce qui entraîne une augmentation de la mobilité des chaînes de polymère. Les analyses morphologiques ont montré une bonne dispersion des talcs dans la matrice, certains échantillons ayant la formation d'agglomérats. Les talcs-Mg ont été incorporés en quantités de 1, 3, 5 et 10% par rapport à la masse du polyuréthane de base aqueux. Les nanocomposites préparés avec le talc TSMg-vin ont montré des résultats similaires par à barrette thermique DPU 10% et une augmentation de la résistance thermique. Après l'essai de vieillissement accéléré, programmé dans le cycle de 720h uniques, les nanocomposites préparés avec addition de 1, 3 et 5% TSMg-vin ont montré une diminution de la température de dégradation, ce qui démontre l'amélioration de la dégradation par rapport à la DPU et non nanocomposites exposé au test de vieillissement. Le nanocomposite à 10% TSMg-vin était résistant à la chaleur par rapport à la DPU et les échantillons de nanocomposites qui ont passé le test de vieillissement accéléré et moins résistant que l'échantillon DPU/TSMg-vin 10% qui n'a pas été exposé à le vieillissement. Le TSAK-vin a montré une poudre qui interfère avec la stabilité thermique de la DPU, comme pour tous les ajouts testés il y avait une augmentation de la température de dégradation initiale, ce qui est plus marquée augmentation de 10% TSAK-vin. Les nanomatériaux composites fabriqués pendant cette thèse sont des nouveaux matériaux venant compléter le marché des polymères fonctionnalisés.

Mots clés: Polyuréthanes, talc synthétique, nanocomposites, mélange physique.

1. INTRODUÇÃO

Os poliuretanos (PUs) são polímeros que possuem um vasto campo de aplicações, como por exemplo, espumas flexíveis e rígidas, materiais termoplásticos e dispersões aquosas para revestimentos e adesivos (ESFTATHIOU, 2011; AKINDOYO, 2016). As propriedades dos PUs podem ser variadas de acordo com os reagentes utilizados na sua síntese. Os principais reagentes utilizados são o poliol e o isocianato. O tipo de poliol garante propriedades de flexibilidade enquanto que o isocianato fornece propriedades de rigidez ao PU que se deseja produzir (ZIA, 2007). Além de flexibilidade e rigidez, a escolha dos materiais de partida auxilia nas propriedades térmicas, mecânicas, químicas e de barreira do polímero formado (ZIA, 2007). Nas últimas décadas, é crescente o interesse de pesquisadores e da indústria na preparação de materiais menos agressivos ao meio ambiente. Nesta linha, PUs são preparados em meio aquoso, minimizando o uso de solvente orgânico durante a síntese, produzindo materiais que ao se degradarem no ambiente liberam baixa ou nula quantidade de compostos tóxicos (COUTINHO, 2008; ZHOU, 2015). Sistemas que utilizam água como solvente trazem ganhos como baixo custo e não toxicidade, além de aumentar a possibilidade de novas reações orgânicas (NOREEN, 2016).

Os PUs, sejam preparados em meio aquoso ou em solvente orgânico, são utilizados como matrizes poliméricas na preparação de nanocompósitos poliméricos. Esse conjunto de materiais é constituído de duas fases, uma contínua (matriz polimérica) e uma variável (carga ou reforço), onde a variável tem como propósito melhorar as propriedades térmicas, mecânicas e de barreira da fase contínua. Se a carga ou reforço for de escala nanométrica, então estes materiais são denominados nanocompósitos (KOO, 2013; MITTAL, 2014). As cargas ou reforços utilizados na síntese de nanocompósitos tem morfologia variável, podendo ser partículas, fibras ou materiais em camadas, como filossilicatos (HUSSAIN, 2006). Os filossilicatos são materiais que possuem estruturas diferentes, podendo estar organizados em

configuração T-O, T-O-T ou T-O-T-O. Essa configuração indica o empilhamento dos folhetos das camadas tetraédrica (T) e octaédrica (O) (BAILY, 2003; LÈBRE, 2007). Talcos são filossilicatos que vem sendo estudados para aplicação em nanocompósitos de matriz polimérica. Sua aplicação como carga de enchimento melhora propriedades térmicas, mecânicas e de barreira do polímero puro utilizado como matriz (YOUSFI, 2013; BAJISIC, 2012; CASTILO, 2012; YU, 2012). Os talcos podem ser usados na sua forma natural ou sintética. Talcos sintéticos apresentam vantagens em relação ao seu homólogo natural, como menor tamanho de partícula, cristalinidade controlada e hidrofiliabilidade, o que possibilita um campo maior de aplicações (DUMAS, 2013a, DUMAS, 2013b).

Nanocompósitos de PU/talco sintético tem apresentado melhorias nas propriedades da matriz, seja ela base solvente ou base aquosa. Nesta linha, novos nanocompósitos vêm sendo produzidos utilizando talcos com diferentes metais na sua composição, trazendo ganhos térmicos, mecânicos e magnéticos para a matriz polimérica (DIAS, 2016; DOS SANTOS, 2015; DOS SANTOS, 2017; DIAS, 2018).

Dentro deste contexto, este trabalho abordou o uso de matrizes de PU base aquosa e base solvente para a preparação de nanocompósitos por mistura física, utilizando novos talcos sintéticos, com diferentes metais na sua composição, como cargas, visando melhorias na matriz polimérica. Os novos talcos sintéticos foram sintetizados por síntese hidrotérmica e possuem Mg e Ni na sua composição. Os talcos a base Mg foram sintetizados por dois protocolos diferentes, sendo um deles completamente novo e produzido exclusivamente para a síntese de um novo talco sintético. Os talcos sintéticos à base de Mg passaram por um processo de adsorção de um corante natural, proveniente do vinho tinto. Esses talcos coloridos, quando aplicados como carga reforçante em matriz polimérica, originam materiais com maior degradabilidade quando comparados à matriz polimérica pura. Os novos nanocompósitos foram caracterizados térmica, mecânica e morfologicamente.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVOS GERAL

O objetivo deste trabalho é obter novos nanocompósitos de poliuretano base aquosa (DPU) e melhorar as propriedades mecânicas e térmicas com adição de nanotalcos sintéticos.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter talco-Ni sintético variando a proporção de Ni na composição do talco;
- Obter talco-Mg sintético, por dois protocolos de síntese diferentes;
- Testar a adsorção de corante natural extraído do vinho tinto nos talcos sintéticos à base de Mg;
- Caracterizar os talcos sintéticos quanto à composição, tamanho de partícula, área superficial e cristalinidade;
- Sintetizar nanocompósitos de poliuretano/talco-Ni sintético, por mistura física, comparando poliuretano base solvente (PU) e base aquosa (Dispersão aquosa de poliuretano - DPU);
- Sintetizar nanocompósitos de poliuretano/talco-Mg sintéticos;
- Caracterizar os filmes dos nanocompósitos de PU e DPU térmica, mecânica e morfologicamente;

3. REVISÃO DA LITERATURA

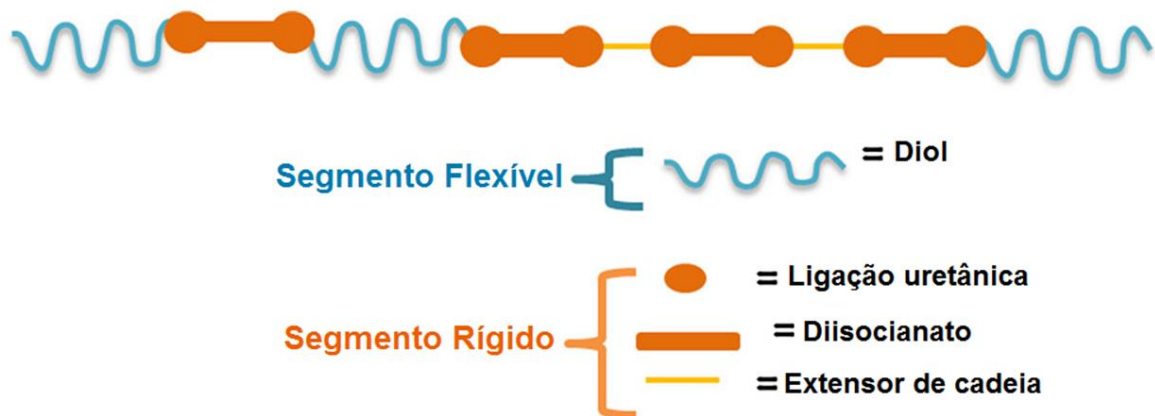
3.1. POLIURETANOS

Em 1937, Otto Bayer e colaboradores, trabalhando em um laboratório na Alemanha, descobriram que a reação de um diisocianato, em presença de um diol e de um catalisador, reagiram formando o polímero chamado de poliuretano (PU) (ROKICKI, 2002; UBAGHS, 2004). Por razão desta descoberta, Otto Bayer ficou conhecido como “pai” do poliuretano (JOSHI, 2009; EFSTATHIOU, 2011; SHARMIN, 2012). Os poliuretanos passaram a ser comerciais por volta de 1954, com a produção de espumas flexíveis a base de tolueno diisocianato (TDI) e poliois poliéster (JOSHI, 2009; EFSTATHIOU, 2011). Mais tarde esses produtos foram usados para produzir espuma rígida, goma de borracha e elastômeros. O primeiro poliol poliéter comercial foi introduzido no mercado no ano de 1956, pela DuPont. Em 1957, a BASF e a Dow Chemical apresentaram os primeiros polialquenosglicóis. Esses poliois poliéteres ofereceram vantagens técnicas e comerciais como, por exemplo, baixo custo, facilidade de manuseio e melhor estabilidade hidrolítica. Assim, os poliuretanos passaram a ser produzidos por poliéster e por poliéter (JOSHI, 2009; EFSTATHIOU, 2011).

Os poliuretanos (PUs) são uma classe de polímeros que abrange uma ampla gama de aplicações como espumas flexíveis e rígidas, dispositivos médicos, calçados, revestimentos, adesivos, selantes e interiores de automóveis (VERSTEEGEN, 1999; UBAGHS, 2004; ZIA, 2007). Essa versatilidade está relacionada às suas propriedades mecânicas, térmicas e químicas, pois estas podem ser alteradas de acordo com o tipo e/ou a quantidade de diisocianato e de poliol utilizado na sua preparação (ZIA, 2007). Os PUs são sintetizados por reação

química envolvendo um diisocianato, um polioli, um catalisador e um extensor de cadeia, tendo em sua estrutura o grupo uretano, que caracteriza a rigidez da molécula de PU. O polioli utilizado fornece características de flexibilidade na cadeia polimérica (EFSTATHIOU, 2011; SHARMIN, 2012). Na Figura 3.1. está representado o esquema de uma cadeia de poliuretano.

Figura 3.1. Esquema da cadeia de PU.



Fonte: Adaptado de HE, 2014.

Os PUs combinam a durabilidade e a dureza dos metais com a elasticidade das borrachas, tendo assim a capacidade de substituir diversos produtos de engenharia (AKINDOYO, 2016). Existe uma grande variedade de fontes dos precursores de diisocianatos e de poliois, o que expande as áreas de aplicações específicas dos PUs, podendo ser agrupados por classes de acordo com as propriedades desejadas, como propriedades de rigidez, flexibilidade, termoplásticas, à base água, pastas, revestimentos, entre outras (AKINDOYO, 2016). Na Figura 3.2. são mostrados alguns tipos PU.

Figura 3.2. Exemplos de PU.



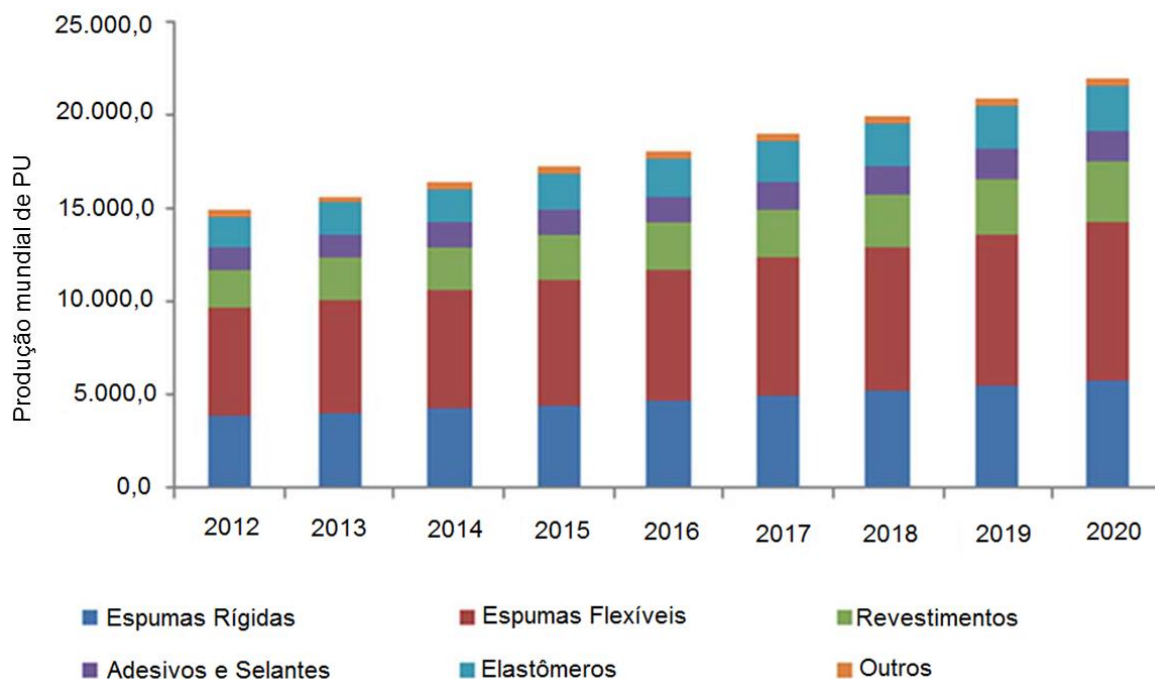
Fonte: Modificado de AKINDOYO, 2016.

Os poliuretanos termoplásticos (TPU) oferecem uma ampla gama de aplicações por serem elásticos, flexíveis, resistentes à abrasão, ao impacto e ao clima. Podem ser usados para revestir cabos elétricos, painéis de veículos e interiores de aeronaves, mangueiras, engrenagens e sola de sapatos (JOSHI, 2009). As espumas flexíveis apresentam diferentes aplicações por serem leves, duráveis e confortáveis. Podem ser usadas em colchões, estofados de veículos, estofados de aeronaves e móveis, artigos industriais e isolamento acústico (EFSTATHIOU, 2011). As espumas rígidas têm como característica que a sua preparação pode ocorrer sem aquecimento, possuem aderência a diferentes materiais como madeira e aço, podem ter diferentes densidades e são resistentes a solventes não polares (EFSTATHIOU, 2011). Podem ser aplicadas em isolamento térmico dentro de paredes de metais ou plásticos nas áreas de construção, em refrigeradores e freezers, para-choques e para-lamas de automóveis, construção de navios e embalagens, equipamentos esportivos e tecnologia solar. As dispersões aquosas de PU oferecem a preparação de materiais específicos e podem ser usadas como adesivos para calçados e vestuário, processamento de plásticos, produção de embalagens, indústrias automotivas e de construção (ENGELS, 2013). Os revestimentos e selantes de PU oferecem maior durabilidade aos materiais podendo ser utilizados em indústrias têxteis, em revestimento de papéis e couro sintético (JOSHI, 2009; EFSTATHIOU, 2011; ENGELS, 2013, AKINDOYO, 2016).

Os PUs, com esse grande ramo de aplicações, acabam por movimentar o mercado de materiais ao longo dos anos, tendo uma produção anual de 12 milhões de toneladas em 2007 (BEHRENDT, 2009), \$33 bilhões em 2010 e \$55 bilhões em 2016 (MCKENNA, 2016). Dentre os tantos produtos de PU, o mais utilizado é a

espuma rígida, atingindo cerca de 50% de toda a produção mundial de espumas. Na Figura 3.3. é mostrada a produção mundial de PU estimada até 2020 (AKINDOYO, 2016).

Figura 3.3. Produção mundial de PU e estimativa para 2020.



Fonte: Adaptado de Akindoyo, 2016.

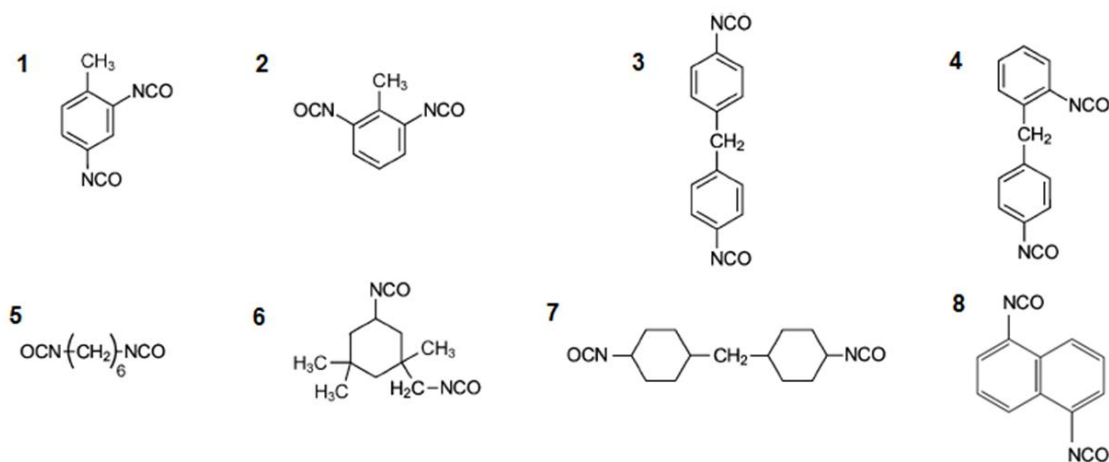
A demanda mundial de PU está em 95% nos mercados da América do Norte, da Ásia e da Europa, com expectativa de aumento na Europa Ocidental e América de Sul nos próximos 10-15 anos (MCKENNA, 2016).

3.1.1. Isocianatos

Os isocianatos são essenciais para a preparação de poliuretanos, pois o grupo funcional uretano ($R-NCO$) que fornece características de rigidez aos PUs, é

proveniente desta classe de compostos (SHARMIN, 2012). Os isocianatos podem ser aromáticos ou alifáticos, conforme mostrado na Figura 3.4.

Figura 3.4. Tipos de isocianatos (1) 2,4-tolueno diisocianato (2,4-TDI); (2) 2,6-tolueno diisocianato (2,6-TDI); (3) 4,4'-fenilmetano diisocianato (4,4'-MDI); (4) 2,4'-fenilmetano diisocianato (2,4'-MDI); (5) Hexametileno diisocianato (HDI); (6) isofurona diisocianato (IPDI); (7) 4,4'-d ciclohexilmetano diisocianato (4,4'-H12MDI); (8) naftaleno 1,5-diisocianato. .



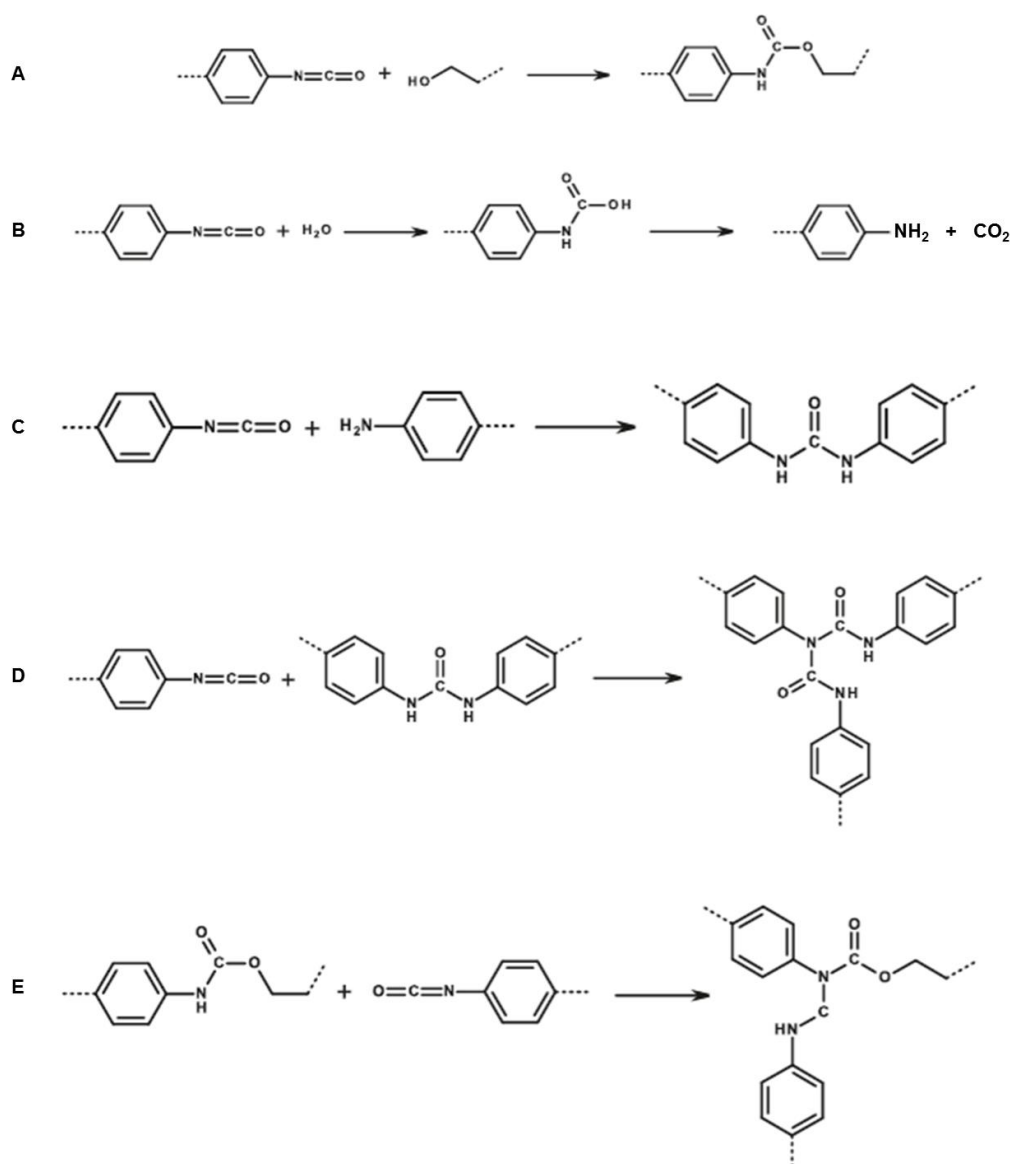
Fonte: Modificado de SHARMIN, 2012; ENGELS, 2013.

Os isocianatos aromáticos são utilizados em maior escala que os alifáticos e os cicloalifáticos, devido a maior reatividade e menor custo. Quando há uma necessidade específica do produto, como estabilidade à luz, resistência à hidrólise e à degradação térmica, os alifáticos são recomendados ao uso (EFSTATHIOU, 2011; HE, 2014). Existem diferenças entre os segmentos rígidos aromáticos e alifáticos, do ponto de vista termodinâmico, a separação de fases é mais completa com isocianatos aromáticos devido ao aumento de temperatura causada pela incompatibilidade entre o segmento rígido e o flexível. Já do ponto de vista cinético, a separação de fases ocorre melhor com isocianatos alifáticos devido a sua maior mobilidade. Esses aspectos têm sido amplamente estudados nos últimos anos (HE, 2014).

Durante a polimerização, os isocianatos passam por muitas reações distintas, como mostrado na Figura 3.5. Isocianatos podem reagir com álcoois (A) para produzir ligações de uretano no polímero. Pode ocorrer reação entre o

isocianato e água (B), resultando em um grupo instável de ácido carbâmico que se decompõem em amina e dióxido de carbono. Esta amina pode continuar reagindo com outros grupos isocianatos e produzir ureia (C). O dióxido de carbono liberado pode agir como agente de expansão na produção de espuma de PU. A ureia pode reagir com isocianato (D) e produzir um composto chamado de biureto e, um isocianato pode reagir com um grupo uretano (E) e produzir um composto chamado de alofanato (SHARMIN, 2012; MCKENNA, 2016).

Figura 3.5. Reações dos isocianatos durante uma polimerização.

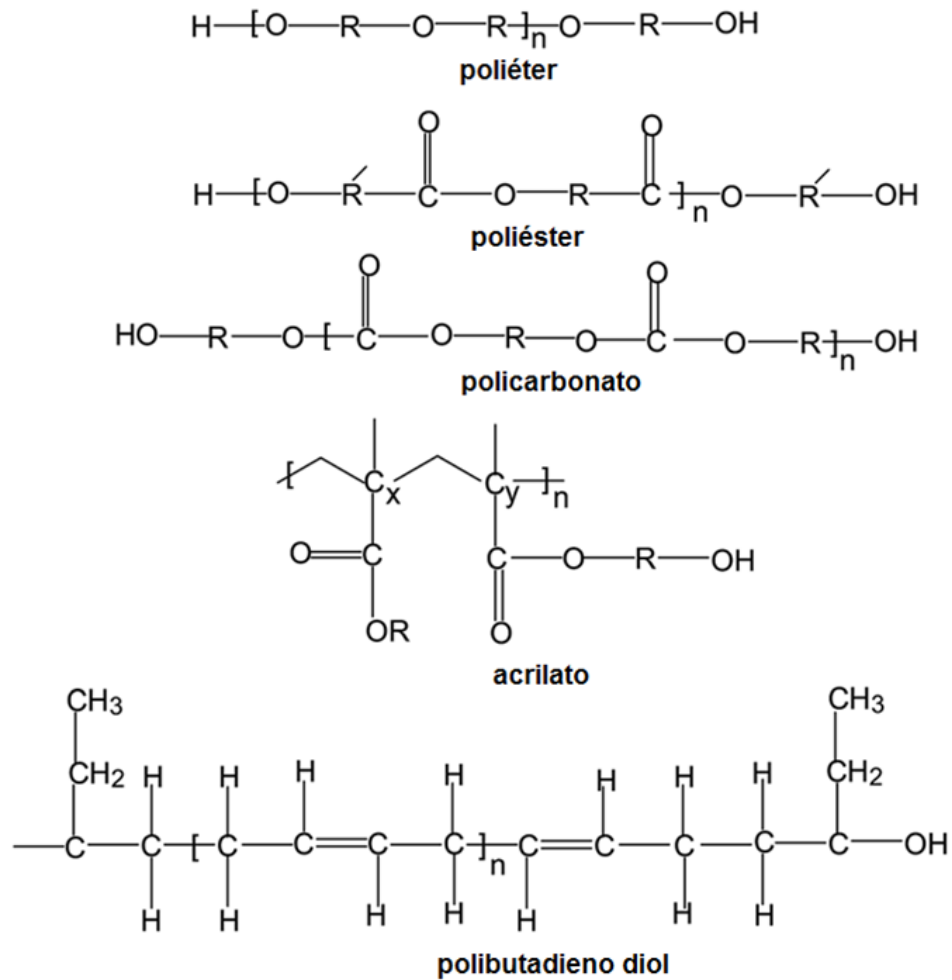


Essas reações constituem a base química de um PU e podem ser usadas para adaptar o polímero a diferentes propriedades (MCKENNA, 2016).

3.1.2. Polióis

Os poliois são os responsáveis pelo segmento flexível das cadeias de PU, são conhecidos como compostos polihidroxílicos, pois apresentam mais de um grupo funcional OH. As principais classes de poliois utilizadas na preparação de PUs são os poliésteres e os poliéteres (EFSTATHIOU, 2011). Os poliois são os principais grupos que reagem com os isocianatos para formar a estrutura de um PU. O poliol oriundo de poliéter é mais resistente à hidrólise e menos resistente à oxidação, enquanto que os provenientes de poliéster têm comportamento contrário (MCKENNA, 2016). Os poliois são os precursores de uma reação de formação de PU e tem grande importância em relação ao PU que se deseja sintetizar. A massa molar dos poliois e a funcionalidade (presença de grupos OH) destas moléculas estão diretamente relacionadas ao PU formado, pois o tamanho da cadeia do poliol e a quantidade de grupos hidroxila presentes influenciam na rigidez da cadeia de PU. Por exemplo, para formar cadeias flexíveis de PU são utilizados poliois de alta massa molecular (a partir de 1000 Daltons) e baixa funcionalidade (2 grupos OH na estrutura), enquanto que para formar PUs de cadeia rígida, utiliza-se poliois de baixa massa molar (abaixo de 1000 Daltons) e alta funcionalidade (de 3 a 12 grupos OH na estrutura). As cadeias curtas com alta funcionalidade resultam em PU reticulados, que são características das espumas rígidas (EFSTATHIOU, 2011; AKINDOYO, 2016; MCKENNA, 2016). Na Figura 3.6. são mostradas as estruturas mais comuns de poliois utilizados na síntese de PUs.

Figura 3.6. Estruturas básicas de poliols.



Fonte: Adaptado de AKINFOYO, 2016.

No Quadro 3.1. são apresentados alguns tipos de poliols, comparando suas vantagens e desvantagens frente ao uso como precursor de uma reação de síntese de PU.

Quadro 3.1. Vantagens e desvantagens de polióis de diferentes fontes.

Tipo de Polioli	Vantagens	Desvantagens
Polioli poliéter a base de óxido de propileno e óxido de etileno	Estabilidade hidrolítica, custo, viscosidade, flexibilidade.	Estabilidade oxidativa, instabilidade térmica e flamabilidade.
Polioli poliéster alifático	Estabilidade oxidativa.	Viscosidade, estabilidade hidrolítica.
Polioli poliéster aromático	Retardante de chama.	Viscosidade, baixa flexibilidade.
Polioli poliéter a base de tetrahidrofurano	Estabilidade hidrolítica.	Estabilidade oxidativa, viscosidade e custo.
Polioli policarbonato	Estabilidade hidrolítica e estabilidade oxidativa.	Viscosidade e custo.
Polioli acrilato	Estabilidade hidrolítica, estabilidade oxidativa, dureza.	Viscosidade, custo, baixa flexibilidade.
Polioli polibutadieno	Flexibilidade a baixa temperatura e resistência a solventes.	Viscosidade, oxidável termicamente (a menos que hidrogenado), custo.

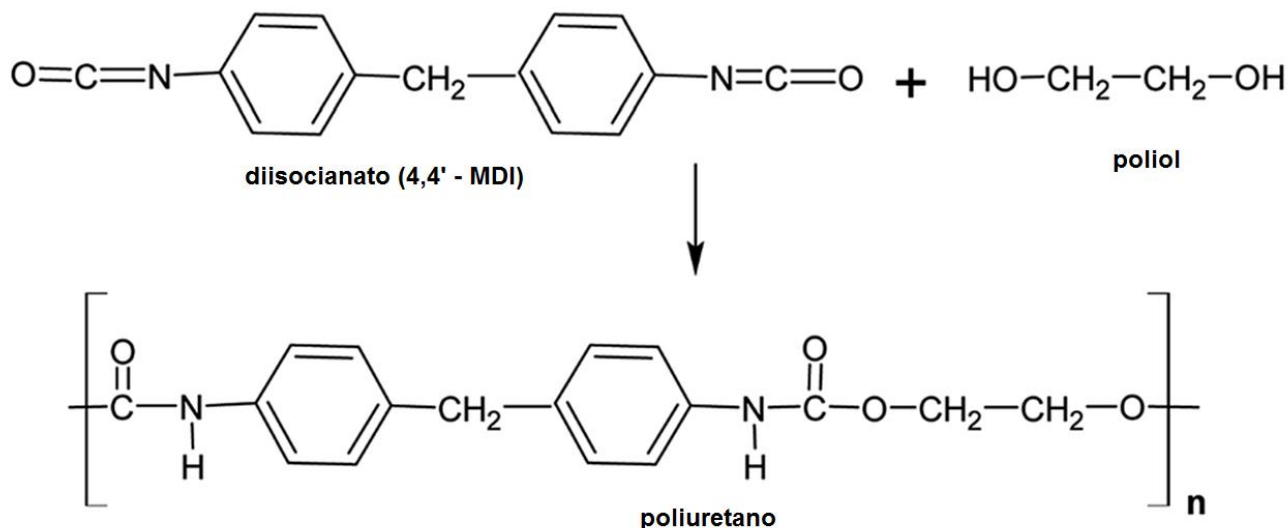
Fonte: Modificado de AKINDOYO, 2016.

Os poliéteres podem ter sua massa molar e funcionalidades amplamente variadas, sendo muito utilizados na produção de diversos tipos de PU como, por exemplo, as espumas, os elastômeros e as resinas, tendo também maior resistência oxidativa que os poliésteres (AKINDOYO, 2016).

3.1.3. Cadeia de poliuretano (PU)

Os PUs podem ser produzidos por diferentes métodos, sendo que o mais utilizado é o que reage um polioli com um diisocianato. Na Figura 3.7. é ilustrado uma típica reação de PU.

Figura 3.7. Rota comum de síntese de PU.



Fonte: Adaptado de AKINDOYO, 2016.

Outros aditivos podem ser acrescentados durante a reação promovendo novas características ao produto final, tais como: catalisadores, retardantes de chama, reticuladores, pigmentos, cargas, agentes de expansão (extensores de cadeia), plastificantes e surfactantes (AKINDOYO, 2016). A variação entre o tipo de poliol, o tipo de diisocianato e os aditivos traz ao PU características específicas como dureza e flexibilidade. No Quadro 3.2. estão apresentados os motivos pelos quais é necessário a adição dos componentes em uma síntese de PU. A síntese de PUs pode ocorrer por dois métodos, o de uma etapa ou o de duas etapas (pré-polímero). No método de uma etapa, todos os reagentes (poliol, diisocianato e extensor de cadeia) são colocados em reação de uma só vez (HE, 2014). Este método provoca um rápido e elevado aumento da temperatura do sistema. O poliol e o extensor de cadeia geralmente apresentam reatividades diferentes e tem a tendência de reagir com o isocianato, o que pode ocasionar uma competição durante a polimerização. Os extensores de cadeia são moléculas de baixa massa molecular, porém muito reativas em comparação com os polióis, por isso pode ocorrer de o extensor de cadeia reagir primeiro com o isocianato, formando segmentos rígidos de tamanhos diferentes dispersos na cadeia de PU. Não há

controle para essa formação, o que acaba originando PUs com propriedades inferiores aos que são sintetizados pelo método do pré-polímero (HE, 2014).

Quadro 3.2. Componentes da síntese de PU e motivos pelo qual devem ser empregados.

Aditivo	Motivos para o uso
Isocianato	Características de rigidez ao PU.
Poliol	Características de flexibilidade ao PU.
Catalisador	Acelera a reação entre o isocianato e o poliol e permite a reação sob baixa temperatura.
Plastificante	Reduz a dureza do material.
Pigmento	Quando se deseja obter material colorido.
Extensor de cadeia	Modifica a estrutura do PU e oferece maior suporte mecânico.
Surfactante	Auxilia a produção de espumas de PU e ajuda a controlar a formação de bolhas durante a síntese.
Cargas	Ajuda a melhorar propriedades como rigidez e resistência a tração.
Retardante de chama	Reduz a flamabilidade do material.
Retardante de fumaça	Ajuda a reduzir a geração de fumaça caso o material seja queimado.

Fonte: Modificado de AKINDOYO, 2016.

O método do pré-polímero ocorre em duas etapas e é o mais utilizado comercialmente. Neste processo, a primeira etapa da reação ocorre entre o poliol e o diisocianato em excesso, formando assim um pré-polímero com grupos NCO livres. A segunda etapa consiste na adição do extensor de cadeia que irá reagir com os grupos NCO livres da cadeia de pré-polímero formada anteriormente. Os PUs formados pelo método do pré-polímero apresentam alta massa molar e uma melhor

distribuição dos segmentos rígidos na cadeia (HE, 2014). O método do pré-polímero precisa ser realizado em um sistema em que a mistura dos reagentes ocorra de forma completa e segura, para que assim se alcance as propriedades desejadas (SHARMIN, 2012).

O tipo de PU formado e suas propriedades são determinadas pela escolha dos precursores de reação, diisocianato, poliol e demais aditivos que vão garantir as características de rigidez ou flexibilidade adequadas para cada tipo de aplicação (EFSTATHIOU, 2011; SHARMIN, 2012). Portanto, a natureza química dos reagentes e a relação estequiométrica entre diisocianato e poliol (NCO/OH) determinam o tipo de polímero que será sintetizado. A escolha dos catalisadores determina a seletividade da reação, os demais aditivos como, por exemplo, antioxidantes e retardantes de chama, são importantes para determinar propriedades específicas do PU desejado (SHARMIN, 2012).

3.1.4. Dispersão aquosa de poliuretano (DPU)

O conceito de química verde tornou-se uma ferramenta para promover o desenvolvimento sustentável em laboratórios e na indústria (TOBISZEWSKI, 2015). A química verde está preocupada com a prevenção da poluição por meio da minimização de resíduos, substâncias tóxicas e perigosas na produção e aplicação de produtos químicos (TOBISZEWSKI, 2015; SHELDON, 2016; VERMA, 2018). O grande desafio da indústria química é continuar fornecendo aplicações e vantagens socioeconômicas de uma maneira ambientalmente amigável (VERMA, 2018). A química verde está estruturada em doze princípios:

- Prevenção: prevenir os desperdícios antes do que tratar os resíduos gerados;
- Economia de átomos: métodos sintéticos projetados para a incorporação total dos reagentes utilizados;
- Segurança na síntese química: uso e obtenção de materiais com baixa ou nenhuma toxicidade para os seres humanos e para o meio ambiente;

- Produtos químicos mais seguros: produtos químicos com toxicidade diminuída, mas sem perder a qualidade de aplicação;
- Solventes seguros: uso de solventes que não provoquem danos ao ser humano e ao meio ambiente;
- Eficiência energética: economia no uso de recursos energéticos por meio da redução de temperatura e pressão durante os processos sintéticos;
- Uso de reagentes em estoque: uso de reagentes de origem renovável, assim evitando o estoque de materiais que podem provocar poluição;
- Redução de derivados: evitar ou diminuir o uso de reagentes derivados em reações, pois estes podem gerar desperdícios;
- Catálise: reagentes catalíticos devem ser usados acima da estequiometria da reação;
- Design de degradação: os produtos químicos devem ser pensados de forma que sejam degradáveis após a sua utilização/função, sem causar danos ao meio ambiente;
- Análise em tempo real da prevenção de poluição: monitoramento em tempo real do progresso de uma reação visando a prevenção da formação de substâncias perigosas;
- Prevenção de acidentes: a escolha das substâncias e da forma de como serão utilizadas devem ser pensadas antes com o intuito de diminuir os possíveis acidentes químicos como lançamentos, explosões e incêndios.

Os doze princípios da química verde são a base para quem quer seguir uma linha de produção ecológica, tendo uma ampla aplicação em síntese orgânica, engenharia química, química analítica e indústria farmacêutica (TOBISZEWSKI, 2015; SHELDON, 2016; VERMA, 2018).

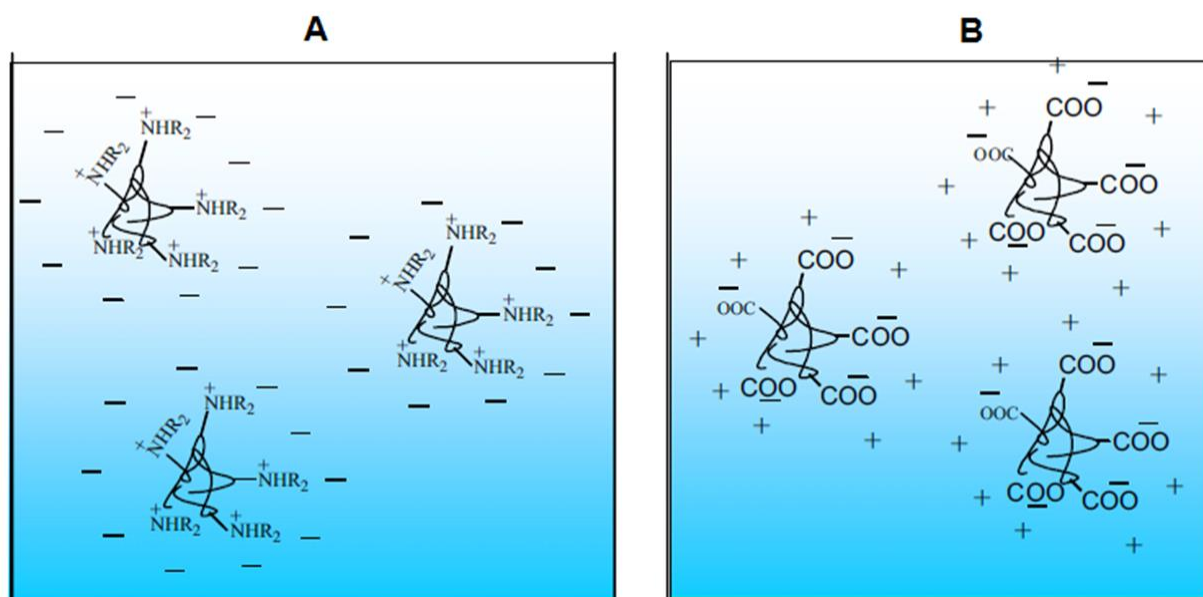
De acordo com mudanças em legislações de todo o mundo sobre materiais que liberam ao meio ambiente compostos orgânicos voláteis (COV), o uso da água como solvente passou a ser fortemente estudado como substituinte de

solventes orgânicos na síntese de diversos produtos, trazendo menores custos de produção e com o objetivo de manter a qualidade dos materiais (LUMIÑANA, 2005; COUTINHO, 2008; SULTAN, 2015; ZHOU, 2015; LIU, 2015; NOREEN, 2016). Os sistemas a base de água têm como característica, além do baixo custo, a não toxicidade e a possibilidade de aumentar a eficácia de uma variedade de reações orgânicas (NOREEN, 2016). Os sistemas de poliuretano disperso em água estão no mercado desde a década de 60 e vem deste então estimulando a pesquisa e o desenvolvimento de novos métodos de síntese e aplicações (KIM, 1996; SULTAN, 2015). De uma maneira geral, os sistemas de dispersão de poliuretano são aplicados como revestimentos e adesivos e tem como características ser não tóxico, flexível à baixa temperatura, boa resistência à abrasão, resistência ao impacto, resistência química, inflamabilidade reduzida, baixa viscosidade, boas propriedades mecânicas e físicas, zero ou baixa liberação de COV (KIM, 1996; SULTAN, 2015; LIU, 2015; NOREEN, 2016). Uma vantagem atribuída às dispersões aquosas é que a viscosidade é independente da massa molecular do polímero, podendo ser preparada com auto teor de sólidos, com massa molecular elevada o suficiente para formar filmes por evaporação de água a temperatura ambiente (KIM, 1996; NOREEN, 2016).

A dispersão aquosa de poliuretano (DPU) é um sistema coloidal binário em que as partículas de PU são dispersas em um meio aquoso contínuo (KIM, 1996; CHATTOPADHYAY, 2007; MUNTAZ, 2013; NOREEN, 2016). Os poliuretanos não são dispersáveis em água devido à presença de isocianato hidrofóbico, enquanto que as DPUs são dispersáveis em água por conterem grupos iônicos hidrofílicos (ionômeros de poliuretano) como “espinha dorsal” da estrutura de uma DPU (CHATTOPADHYAY, 2007; MUNTAZ, 2013; SULTAN, 2015; NOREEN, 2016). Um ionômero é uma molécula com grupos ácidos orgânicos que aparece repetidamente na estrutura do polímero. Esses grupos ácidos podem ser totalmente ou parcialmente neutralizados para formar sais e são considerados emulsificantes internos. Podem ser emulsificantes os grupos catiônicos de amônio quaternário, grupos aniônicos carboxilados ou sulfatados ou não iônicos como poliois com terminais de óxido de etileno (CHATTOPADHYAY, 2007; MUNTAZ, 2013; NOREEN, 2016). Na Figura 3.8. é mostrado um diagrama esquemático das micelas formadas por emulsificantes catiônicos e aniônicos. A escolha do poliol, do diisocianato e do

emulsificante são fatores importantes que influenciam o desempenho das DPUs resultantes (NOREEN, 2016).

Figura 3.8. Diagrama esquemático de micelas formadas por ionômeros de poliuretano (A) catiônicos e (B) aniônicos em água.

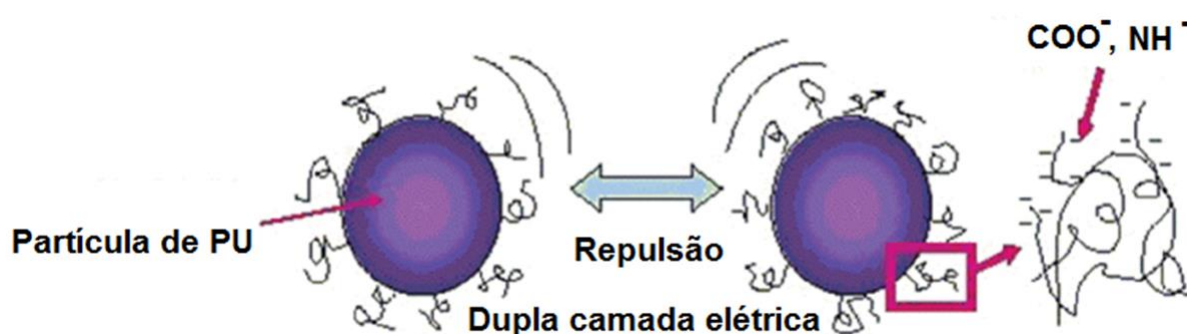


Fonte: Adaptado de CHATTOPADHYAY, 2007.

Dependendo do tipo de emulsificante, um mínimo é necessário para a estabilidade da dispersão. Esta estabilidade está associada à interação íon-dipolo do emulsificante e do meio onde está ocorrendo a dispersão, ou seja, a água. Emulsificantes catiônicos são estabilizados em água devido à formação de uma dupla camada elétrica. O segmento flexível do emulsificante é hidrofóbico enquanto que o segmento rígido com NHR_2 é mais hidrofílico, portanto as cadeias formam micelas que podem se auto organizar com os grupos hidrofílicos carregados positivamente na superfície e grupos hidrofóbicos concentrados no interior da micela, originando a dupla camada elétrica ao redor da micela. Ao mesmo tempo ocorrem ligações de hidrogênio entre os grupos hidrofílicos e as moléculas de água formando uma rede de solvatação que dificulta a agregação de partículas. O ácido dimetilpropiónico (DMPA) é o emulsificante aniônico mais utilizado. O DMPA apresenta o íon carboxílico hidrofílico como centro aniônico ficando na superfície das

micelas e causando repulsão entre as partículas de polímero, resultando numa distribuição de tamanho de partícula uniforme na fase aquosa. Devido à hidrofilicidade elevada, a quantidade de DMPA utilizada deve ser bem calculada, pois esta pode influenciar no tamanho de partícula, na estabilidade da dispersão e na hidrofobicidade dos revestimentos formados (CHATTOPADHYAY, 2007). Na Figura 3.9. é ilustrada uma partícula de polímero em interação com o emulsificante.

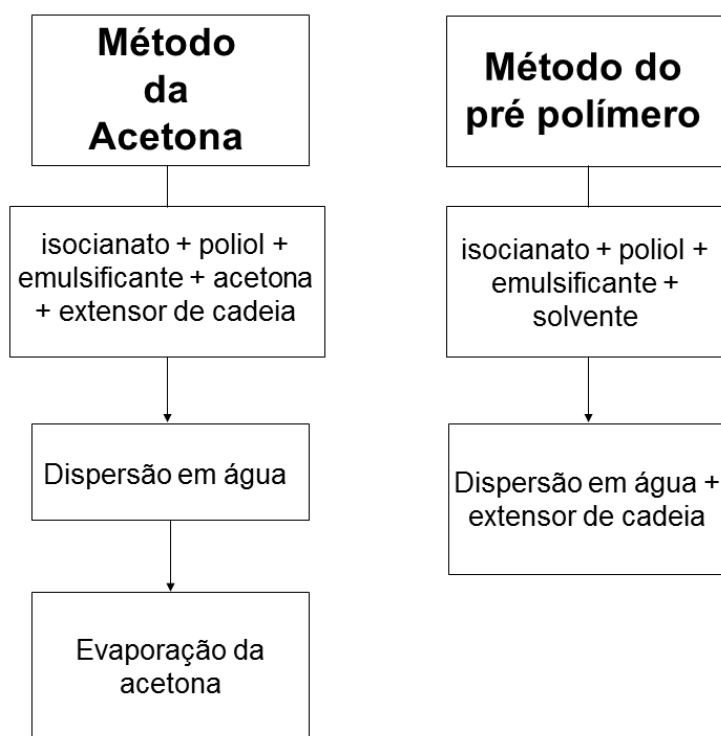
Figura 3.9. Representação das partículas de PU em interação com o emulsificante.



Fonte: Modificado de NOREEN, 2016.

As DPUs podem ser produzidas por alguns métodos que apresentam em comum a preparação inicial de um pré-polímero terminados em moléculas de NCO. O pré-polímero é formado pela reação de um diol ou poliol com o diisocianato em presença do emulsificante interno. A etapa que difere os processos é a de extensão de cadeia em água, que geralmente é feita em presença de diaminas ou diois. Esta etapa exige um extremo controle de reação, pois a interação do NCO com a diamina ou o diol ocorre de forma muito rápida, aumentando a viscosidade do sistema (KIM, 1996; MUNTAAZ, 2013). Os métodos mais comuns e largamente utilizados para a preparação de DPU incluem o processo da acetona e o processo de mistura de pré-polímero (NOBLE, 1997; ZHOU, 2015; MUNTAAZ, 2013; NOREEN, 2016). Na Figura 3.10. é mostrado um esquema diferenciando os dois processos. Nos dois métodos ocorre a preparação de um pré-polímero de PU com terminações NCO, que irão reagir com o extensor de cadeia na etapa de dispersão com a finalidade de obter produtos com alta massa molecular (MUNTAAZ, 2013).

Figura 3.10. Esquema diferenciando os processos de preparação de dispersão aquosa de poliuretano.



Fonte: O autor.

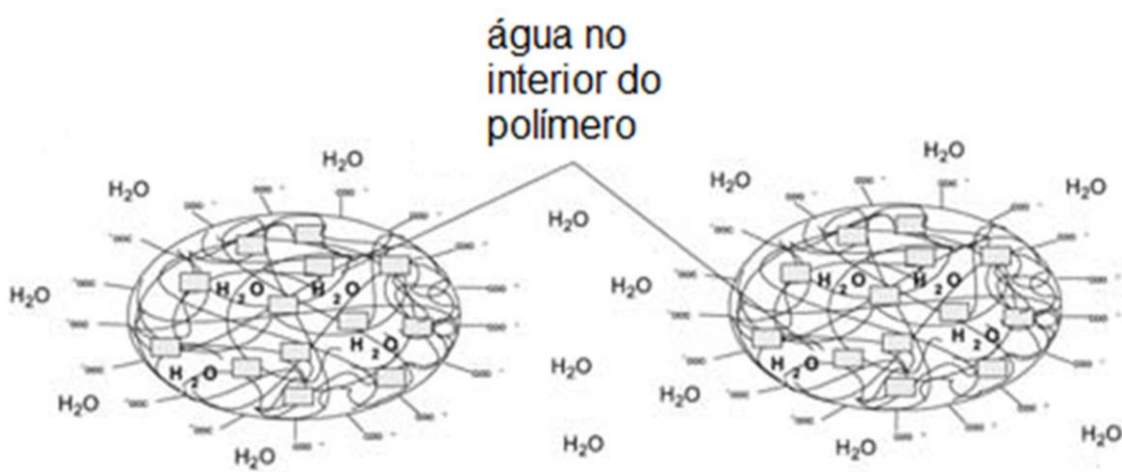
No método da acetona, os componentes diisocianato, polioli, emulsificante e extensor de cadeia são solubilizados em uma quantidade expressiva de acetona e água. A acetona é um bom solvente para esta síntese, pois é inerte a reações de PU, miscível em água, com baixo ponto de ebulição e diminui a reatividade entre o NCO e NH (presente no emulsificante). O excesso de acetona no meio reacional ajuda a controlar a viscosidade durante a extensão de cadeia. Este processo possui vantagens como a qualidade dos produtos finais e a confiabilidade, porém o PU obtido é predominantemente linear e solúvel em acetona. A etapa de destilação acaba aumentando o custo do processo, pois a quantidade de acetona adicionada é geralmente grande (KIM, 1996; SHARDON, 2011; NOREEN, 2016).

O método do pré-polímero evita o uso em demasia de solvente. Na primeira etapa de reação, o diisocianato, polioli e emulsificante são solubilizados em

N-metilpirrolidona em quantidade bem baixa. Este solvente apresenta miscibilidade com água e alto ponto de ebulição. A adição deste solvente serve para manter a viscosidade da mistura adequada, por mais que esta seja bem alta. Isso exige um controle cauteloso de reação. A extensão ocorre na etapa final, na qual o pré-polímero é disperso em água na presença do extensor de cadeia. É necessário que esta ocorra a baixas temperaturas para evitar reações entre o NCO presente no pré-polímero e a água. Por isso, diisocianatos cícloalifáticos são utilizados devido à sua baixa reatividade. De uma maneira geral, as propriedades dos PU produzidos pelo método do pré-polímero são inferiores aos produzidos pelo método da acetona (KIM, 1996; NOREEN, 2016).

Nos dois processos citados, antes da etapa de dispersão, ocorre a adição de um neutralizante, geralmente uma amina ou sal de amônio quaternário, que tem como principal função neutralizar os grupos iônicos oriundos da reação entre o emulsificante e o PU (KIM, 1996; NOREEN, 2016). Para ambos os processos é controlada a razão molar NCO/OH e extensor de cadeia, e é esse controle que difere um processo de outro na etapa de extensão (MUNTAZ, 2013). Na Figura 3.11. é ilustrado comportamento da cadeia de PU após a dispersão aquosa.

Figura 3.11. Ilustração da cadeia de PU após a dispersão aquosa.



Fonte: Modificado de COUTINHO, 2008.

As propriedades do PU preparado por dispersão aquosa podem variar de acordo com os reagentes utilizados. De acordo com MUNTAZ (2013), a variação da massa molecular do poliol utilizado interfere na hidrofiliidade do PU, sendo essa elevada quanto maior for a massa do poliol precursor. O mesmo foi observado por Ebrahimi (2006), que também concluiu que quanto maior a massa molecular do poliol diminuem a dureza e resistência à tração, aumentando a estabilidade térmica do PU. Liu (2015) confirma que a variação de massa molecular do poliol provoca alterações nas propriedades térmicas e mecânicas do PU formado, aumento da estabilidade térmica, cristalinidade e da flexibilidade a baixas temperaturas. O uso de diferentes diisocianatos também trazem alterações nas propriedades do PU. De acordo com Du (2008), razões molares maiores de diisocianatos melhoram a viscosidade e a estabilidade térmica do PU, porém com perda nas propriedades mecânicas. A quantidade de emulsificante interno influencia no PU obtido, pois o aumento da quantidade de emulsificante tende a diminuir o tamanho médio de partícula, o que influencia na viscosidade e no tempo de armazenamento do produto (LIMIÑANA, 2005; LEI, 2014a). A escolha do extensor de cadeia, bem como a quantidade utilizada pode provocar aumento da massa molecular do PU conforme ocorre a extensão, o que pode diminuir a cristalinidade do produto (LEI, 2014b).

3.1.5. Degradação e biodegradação de poliuretano

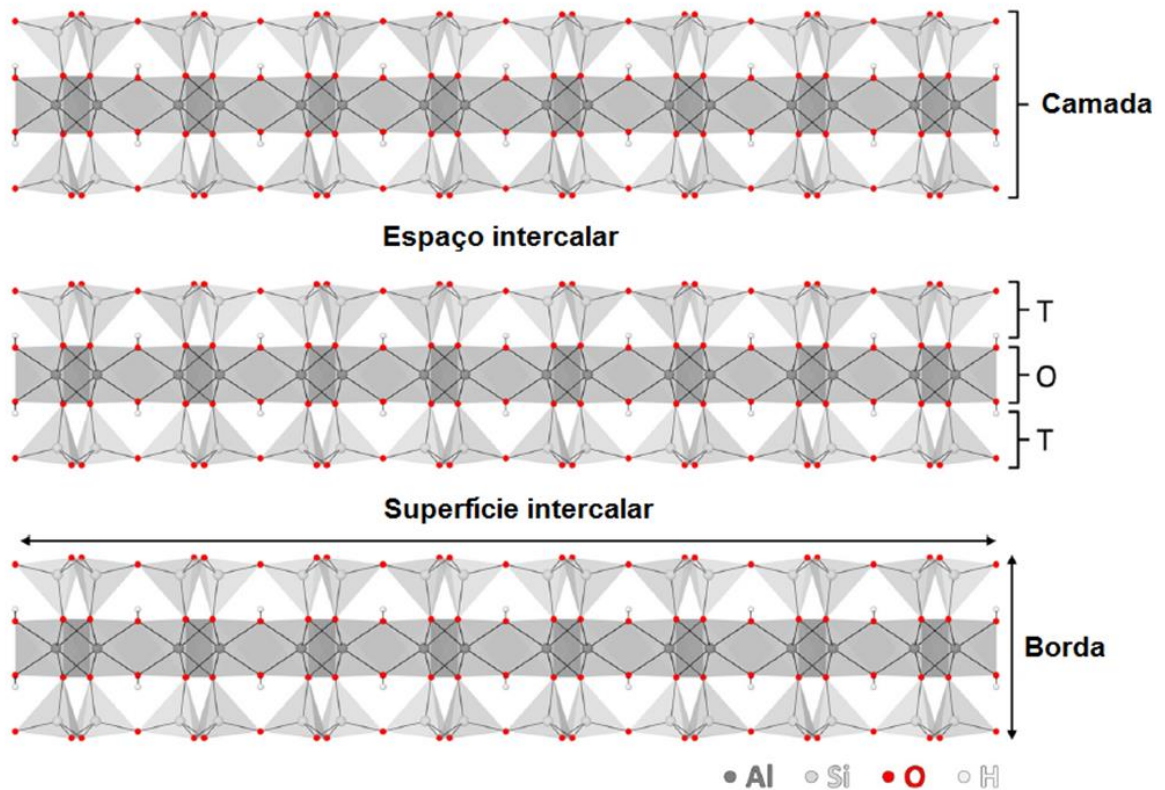
Polímeros biodegradáveis são aqueles que sofrem degradação pela ação de microrganismos como bactérias, algas e fungos (MEI, 2017). A degradação de polímeros é um fenômeno comum que leva a alterações nas propriedades químicas, físicas e mecânicas do polímero (LIU, 2013). A iniciação de um processo de degradação sempre se dá pela cisão de ligações químicas da cadeia principal ou em laterais, o que gera espécies reativas responsáveis pela propagação do processo. Os processos de degradação podem ser: térmico, fotoquímico, mecânico, radiação de alta energia, químico e biológico (ROSA, 2003).

Os poliuretanos (PUs) são polímeros susceptíveis à biodegradação de forma natural pela ação de microrganismos. A dificuldade de eliminar a umidade associada na mistura dos reagentes precursores é um fator que facilita a biodegradação em poliuretanos (HOWARD, 2002). A escolha do segmento flexível para a síntese de PUs pode determinar o tempo de degradação em semanas ou anos. O segmento flexível degrada mais rápido que o segmento rígido, por meio de degradação hidrolítica (TATAI, 2007). O tamanho do segmento rígido pode influenciar a biodegradação, diminuindo esta com o aumento do segmento rígido. Uma grande quantidade de segmentos rígidos aumenta o número de ligações de hidrogênio estáveis nos microdomínios destes segmentos ao longo da cadeia fornecendo proteção aos grupos funcionais hidrolisáveis (SANTERRE, 2005).

3.2. FILOSSILICATOS

Os filossilicatos, ou silicatos em folhas, são um importante grupo de minerais que incluem as micas, cloritas, serpentitas, talcos e argilas. A estrutura dos filossilicatos está organizada na forma de folhetos empilhados, como uma camada contínua bidimensional (BAILLY, 2003; LÈBRE, 2007). A camada tetraédrica (T) é formada por uma rede de tetraedros de oxigênio, a camada octaédrica (O) é paralela a anterior e possui oxigênios e hidroxilas na sua composição (BAILLY, 2003). As camadas de um filossilicato apresentam tetraedros ligados aos seus vizinhos octaédricos por meio de compartilhamento de ligações formando um plano basal de simetria hexagonal (LÈBRE, 2007). Os arranjos das folhas T e O dão origem as estruturas conhecidas por T-O (1:1), T-O-T (2:1), T-O-T-O (2:1:1) (BAILY, 2003; LÈBRE, 2007). Na Figura 3.12. é representado um filossilicato 2:1 da família das argilas.

Figura 3.12. Filossilicato 2:1 – Pirofilita.



Fonte: Adaptado de LAVIKAINEN, 2016.

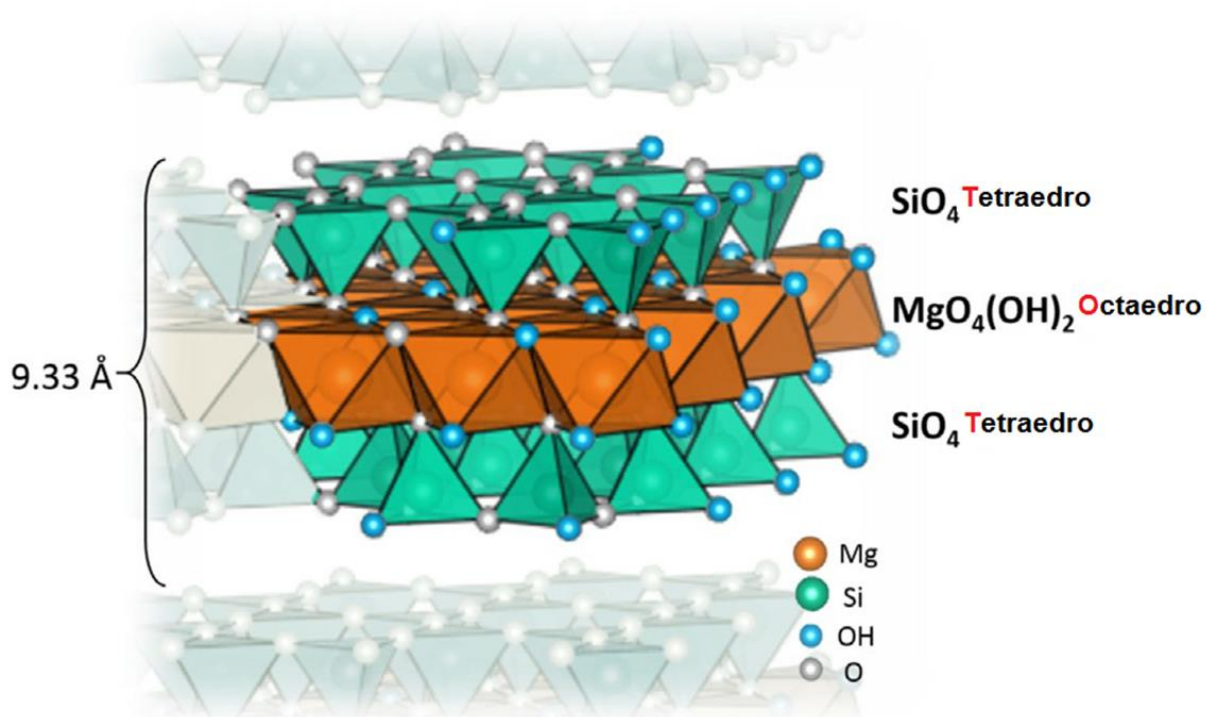
Os filossilicatos argilosos são utilizados para muitas aplicações industriais que incluem cerâmicas, cosméticos, produtos farmacêuticos, compósitos, entre outros (LAVIKAINEN, 2016).

3.2.1. Talcos

Os depósitos de talco são o resultado da transformação de rochas magnesianas preexistentes (dolomita, serpentita, magnesita) por circulação de MgO , SiO_2 , CO_2 e H_2O que transportam os componentes necessários para a formação do mineral. As condições para a sua formação são de um metamorfismo de baixa intensidade, ou seja, a temperaturas de 350°C , o que caracteriza um grande depósito de talco em todo o mundo (CLEVERIE, 2018).

O talco é um filossilicato natural T-O-T (2:1) muito utilizado em aplicações industriais, apresentando uma elevada hidrofobicidade. A característica hidrofóbica dos talcos está nas camadas de silício da sua estrutura, enquanto que as hidroxilas presentes nas bordas das folhas apresentam hidrofiliabilidade (MICHOT, 1994; SCHOSSELER, 1998; WHILTON, 1998). Dentre os filossilicatos com estrutura T-O-T, o talco é o menos complexo e apresenta a fórmula química $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (MICHOT, 1994). A estrutura de um talco está representada na Figura 3.13.

Figura 3.13. Representação da estrutura T-O-T de um talco.



Fonte: Adaptado de CLEVERIE, 2018.

As camadas T-O-T da estrutura de um talco são unidas por ligações de Van der Waals tendo uma distância interlamelar de 9,33 Å (CLEVERIE, 2018). O talco natural não pode ser moído homogeneamente abaixo de 1 µm, pois tem sua estrutura destruída. Essa característica limita as aplicações do talco natural (DUMAS, 2013a; DUMAS, 2013b) mesmo estando inserido em diversas áreas

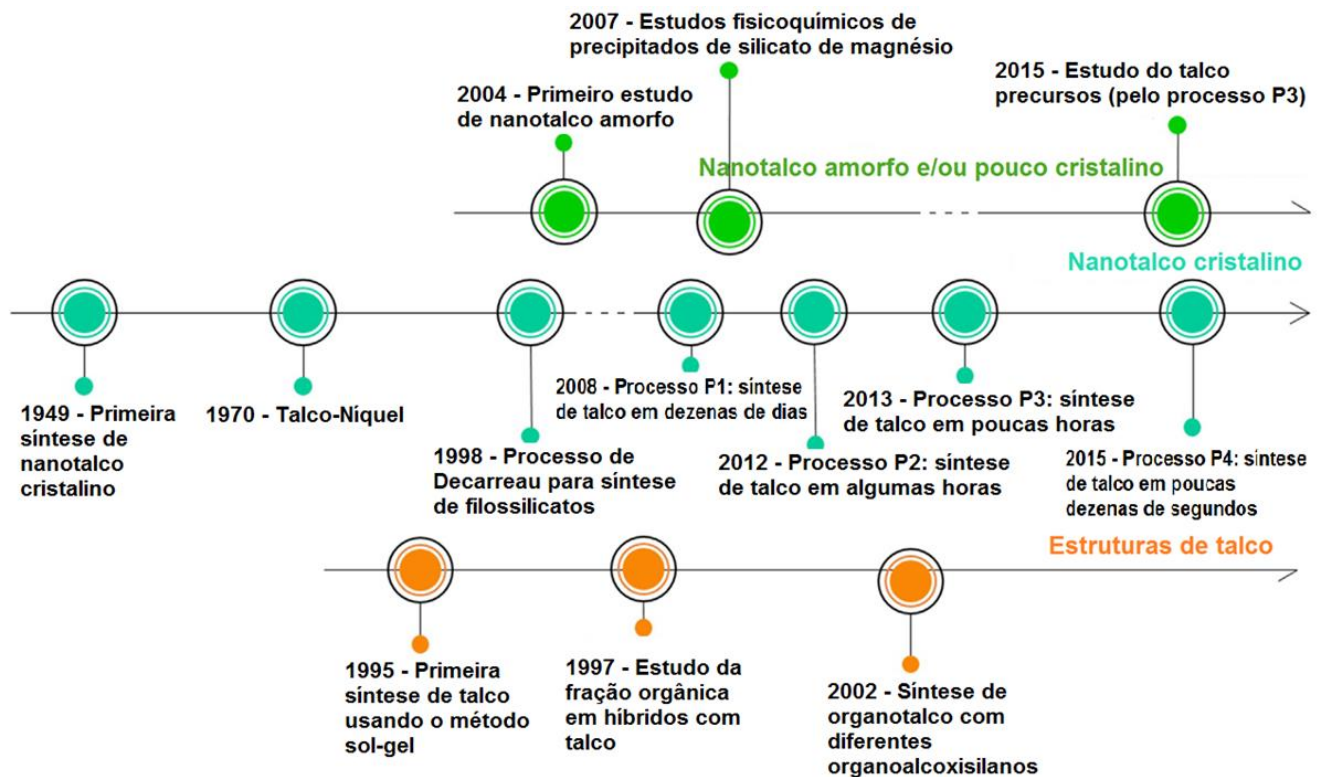
industriais como a de papel (36 %), tintas e revestimentos (13 %), alimentos de animais (12 %), cerâmicas (7 %), fertilizantes (6 %), cosméticos, farmácia e alimentos de humanos (3 %), borracha (2 %) e outros (5 %) (CLEVERIE, 2018). O uso industrial de talco reduz custo de produção e pode fornecer novas propriedades físicas e químicas aos produtos, pois apresenta como características estabilidade térmica e mecânica, efeitos de barreira e propriedades lubrificantes até 900 °C (DUMAS, 2013a; DUMAS, 2013b, CLEVERIE, 2018). No entanto, com a demanda de aplicações foram aparecendo novas limitações como a obtenção de talco puro, a necessidade de dispersar o talco em meio aquoso, o uso de partículas de talco submicrométricas. Neste contexto, o objetivo das pesquisas foi encontrar métodos para desenvolver talcos com elevada pureza, em escala nanométrica, sem destruição de sua estrutura (CLEVERIE, 2018). Assim surgiram os estudos de síntese hidrotérmica de talcos, que consiste num processo onde é necessário controle da pressão e da temperatura do sistema (DUMAS, 2013a, DUMAS, 2013b).

No final da década de 80, Decarreau (1989) usou tratamento hidrotérmico de baixa temperatura (80 – 240 °C) e conseguiu obter stevencita, querolite e talco. O material inicial era um gel com razão molar Mg/Si idêntica a de um talco (3/4), concluindo que a estabilidade de mineral dependia da temperatura de síntese. Depois disso, passaram a considerar fatores como custo de reagentes, tempo de reação e gasto de energia para que o processo de síntese hidrotérmica fosse implementado industrialmente (DUMAS, 2013b).

Numa síntese hidrotérmica é possível obter partículas de talco sintético em tamanho micrométrico após meses de reação. No entanto, ao diminuir o tempo de reação para algumas horas, o tamanho de partícula dos talcos obtidos é de ordem nanométrica, podendo assim ser aplicado em diversos setores industriais (DUMAS, 2015; DUMAS, 2016). Esta síntese também pode ser realizada em condições supercríticas ajustando temperatura e pressão do sistema, tendo assim um controle de processo e obtendo tamanho e morfologia das partículas de forma desejada (DUMAS, 2016).

Então, com o passar do tempo, os fatores pureza, tamanho de partícula na escala nano e hidrofiliabilidade dos talcos passaram a ser largamente estudados, conforme mostra o esquema da Figura 3.14.

Figura 3.14. Linha do tempo de estudo de nanotalcos.



Fonte: Adaptado de CLEVERIE, 2018.

Uma das crescentes aplicações dos nanotalcos é na síntese de nanocompósitos poliméricos, pois os talcos usados como reforço ajudam a melhorar as propriedades físicas e químicas da matriz polimérica pura promovendo novas funcionalidades e aplicações (DUMAS, 2013b).

3.3. COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

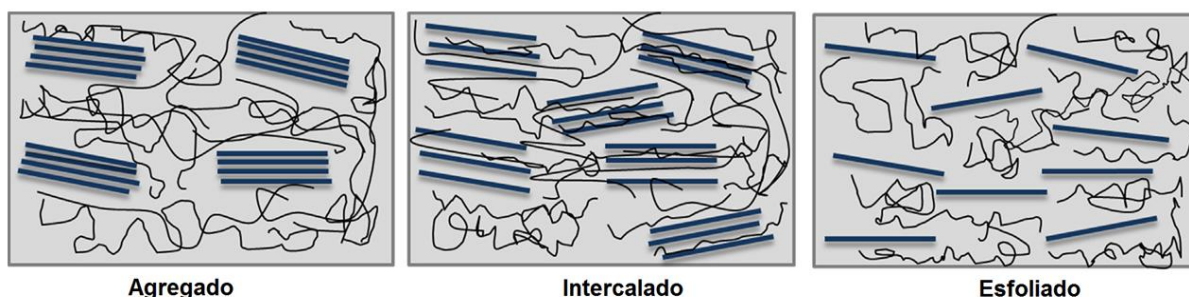
Um material compósito é aquele constituído por duas ou mais fases. Podem ser caracterizados pela matriz (metálica, cerâmica, polimérica), pela origem (natural ou artificial) e processabilidade. Uma das fases de um compósito é conhecida como reforço (carga), que pode estar na forma de fibras, folhas ou

partículas (IDUMAH, 2015). A Figura 3.15. representa um esquema de classificação dos materiais compósitos.

Os compósitos poliméricos representam cerca de 90 % destes materiais, tendo como crescente área os nanocompósitos poliméricos (IDUMAH, 2015). Nanocompósito é um material constituído por duas fases onde uma delas encontra-se em dimensões nanométrica ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) dispersa na outra (KOO, 2013; MITTAL, 2014; CHIU, 2014). Devido ao tamanho nanométrico, os nanocompósitos apresentam propriedades superiores aos compósitos, pois a interação da carga com a matriz é maximizada (ADEOSUN, 2012).

Os nanocompósitos podem ter diferentes composições, sendo inorgânico/inorgânico, inorgânico/orgânico ou orgânico/orgânico (CHIU, 2014). A principal classe de materiais utilizada como reforço em nanocompósitos é a dos filossilicatos lamelares (2:1) (ALEXANDRE, 2000; CHOUDALAKIS, 2009; KILIARIS, 2010; MITTAL, 2014), que consiste em uma folha octaédrica intercalada entre duas folhas tetraédricas. As lacunas existentes entre as camadas são chamadas de galerias, que podem possuir cátions livres, característica de uma estrutura argilosa (CHOUDALAKIS, 2009). A morfologia dos nanocompósitos poliméricos que utilizam filossilicatos (2:1) como reforço pode ser de três tipos, conforme é mostrado na figura 3.15.

Figura 3.15. Esquema representando a morfologia de nanocompósitos poliméricos.



Fonte: Adaptado de TAN, 2016.

Na morfologia agregada, a estrutura do filossilicato se encontra bem distribuída, mas não destruída, ou seja, sem separação de camadas. Nesta morfologia, o composto apresenta separação de fases, com propriedades semelhantes aos compósitos tradicionais, com fraca interação entre a matriz e o reforço. Na estrutura intercalada, as camadas do filossilicato são separadas pela cadeia polimérica de forma regular, mantendo uma distribuição ordenada do filossilicato na matriz. Essa ordenação garante uma estrutura de multicamadas entre o polímero e cada camada da carga, tendo uma distância de poucos nanômetros entre elas. As propriedades deste tipo de material se assemelham aos materiais cerâmicos. Na forma esfoliada, a estrutura do filossilicato é totalmente quebrada e as camadas são distribuídas homogeneamente na matriz polimérica. Essa é a morfologia que maximiza as mudanças nas propriedades físicas do material, pois há uma forte interação entre a matriz polimérica e o reforço (RAY, 2003; PAUL, 2008; KILIARIS, 2010; TAN, 2016).

Os nanocompósitos podem ser produzidos pelos métodos de polimerização *in situ*, por intercalação em solução ou intercalação por fusão. Na polimerização *in situ*, a carga é adicionada junto com o monômero e demais reagentes que promovem a reação. Na intercalação em solução, ocorre a dissolução do polímero em solvente enquanto a carga é dispersa em meio adequado para poder ser adicionada na solução polimérica. Na intercalação por fusão, a carga é adicionada ao polímero no estado fundido e misturada mecanicamente (CHOUDALAKIS, 2009; IDUMAH, 2015).

Dentre as propriedades melhoradas na matriz polimérica por meio da preparação de um nanocompósito, tem destaque as propriedades mecânicas e de barreira (CHOUDALAKIS, 2009), propriedades térmicas (KILIARIS, 2010) e condutividade elétrica (ZHAN, 2017).

3.3.1. Nanocompósitos de poliuretano

Diversos polímeros podem ser utilizados para a preparação de nanocompósitos e dentre eles o poliuretano. Da silva et al. (2013), utilizou o PU para preparação de nanocompósitos PU/TiO₂ obtidos por polimerização *in situ*, onde variou a quantidade adicionada de TiO₂ em 0,5, 1, 2, 3, 5, 7 e 10 % em relação à massa de PU. A carga não sofreu nenhum tipo de tratamento e os nanocompósitos apresentaram propriedades térmicas e mecânicas superiores ao PU puro. A dispersão da carga ocorreu de forma homogênea nas quantidades 2, 3 e 5 %, melhorando os testes de tração. Acima de 5 %, a carga aglomerou provocando fragilidade nos filmes.

Nanopartículas magnéticas de Fe₃O₄ foram funcionalizadas e utilizadas por Mohammadi et al. (2016) para a preparação de nanocompósitos, via polimerização *in situ*, com PU como matriz polimérica. Os autores demonstraram neste estudo que a funcionalização da carga proporcionou melhores propriedades térmicas e mecânicas aos nanocompósitos de PU em relação às cargas não funcionalizadas. As vantagens apresentadas neste trabalho mostraram uma possibilidade de uso desses materiais na área biomédica.

A argila montmorillonita NK75 contém quantidades superiores de ferro na sua composição e foi utilizada por Pandey et al. (2017) para a preparação de nanocompósitos de PU pelo método de extrusão. A interação polímero-carga ocorreu por intercalação e as propriedades mecânicas e de barreira dos nanocompósitos foram melhoradas em relação ao PU puro.

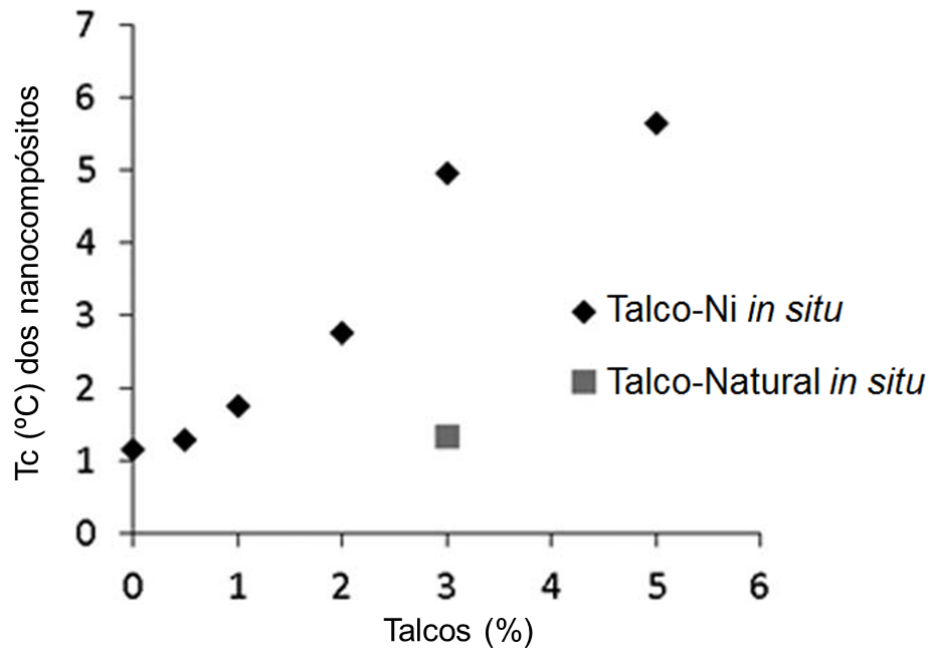
Cargas com as mais diferentes morfologias podem ser utilizadas para a preparação de nanocompósitos de poliuretano e, nos últimos anos, cargas em camadas pertencentes à família dos filossilicatos, têm sido aplicadas em matrizes de diferentes poliuretanos buscando melhorias nas propriedades térmicas e mecânicas desse material.

3.3.2. Nanocompósitos de poliuretano/talco

Nanocompósitos de poliuretano/talco têm sido estudados nos últimos anos, visando à aplicação de diferentes talcos, sejam naturais ou sintéticos, como reforço para a preparação de nanocompósitos.

Prado, et al. (2015), comparou o uso de talco natural e talco-Ni sintético como reforço na preparação de nanocompósitos utilizando PU como matriz polimérica. O talco-Ni sintético foi adicionado nas quantidades de 0,5, 1, 2, 3 e 5 % durante a polimerização *in situ*, e seu homólogo natural foi adicionado em 3 % em relação à massa da matriz pura, afim de comparação. Este estudo mostrou a viabilidade do uso de talco-Ni sintético como carga na preparação de nanocompósitos, melhorando as propriedades térmicas nas quantidades de 0,5, 1 e 3% de adição de talco, diminuindo as propriedades mecânicas e modificando a morfologia dos materiais. Os melhores resultados térmicos foram alcançados com 3% de talco-Ni, sendo superior em 22 °C quando comparado ao PU puro e em 28 °C quando comparado com o talco-natural. O talco sintético apresentou uma distribuição homogênea e intercalada na matriz, provocando assim melhorias nas propriedades térmicas e aumentando a temperatura de cristalização dos nanocompósitos, diferente do talco natural, como pode ser observado na Figura 3.16.

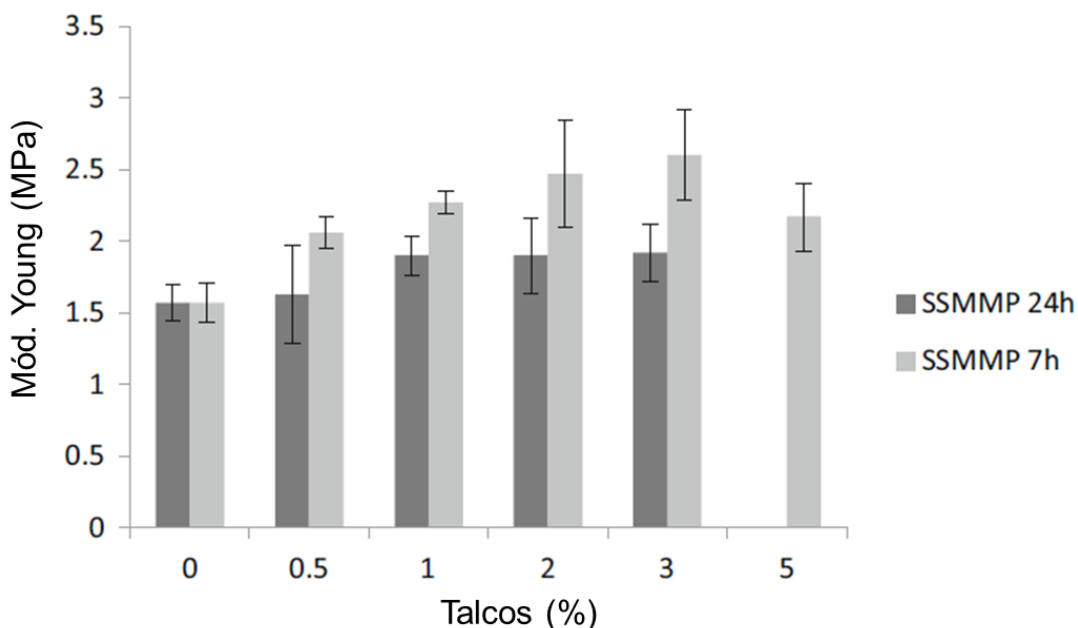
Figura 3.16. Temperaturas de cristalização para os nanocompósitos de PU/talco-Ni e PU/talco-Natural.



Fonte: Adaptado de PRADO, 2015.

Talcos sintéticos à base de magnésio (SSMMP 24h e SSMMP 7h) foram testados como reforço de matriz de PU por Dias et al. (2015). Os nanocompósitos foram preparados por polimerização *in situ*, com adição de duas cargas, separadamente. As cargas foram preparadas por diferentes processos hidrotérmicos e foram utilizadas como reforço com percentuais de 0,5, 1, 2, 3 e 5 % em relação à massa de PU puro. Este estudo mostrou que talcos com diferentes áreas superficiais provocam alterações nas propriedades dos nanocompósitos, melhorando as propriedades térmicas e mecânicas dos materiais. Na Figura 3.17. é mostrado a evolução do módulo de Young comparando os nanocompósitos preparados com os diferentes talcos sintéticos.

Figura 3.17. Módulo de Young dos nanocompósitos PU/SSMMP 24h e PU/SSMMP 7h.



Fonte: Adaptado de DIAS, 2015.

Dos Santos et al. (2015), utilizaram talco- Fe_3O_4 sintético na preparação de nanocompósitos magnéticos de PU/talco- Fe_3O_4 . Os nanocompósitos foram preparados por mistura física, utilizando um misturador ultraturrax com velocidade de agitação de 10000 rpm, e a carga foi adicionada nas quantidades de 0,5, 1, 3 e 10 % em relação à massa de PU puro. Os autores observaram melhorias nas propriedades térmicas e magnéticas dos nanocompósitos, evidenciando que o talco- Fe_3O_4 sintético pode ser usado como reforço em nanocompósitos de matriz de PU sintetizados por mistura física em ultraturrax.

Após este estudo, Dos Santos et al. (2017), testaram a mesma carga sintética em matriz de PU, sintetizado por dispersão aquosa, na preparação de nanocompósitos. Esses nanocompósitos apresentam a vantagem de não possuir solvente orgânico na sua composição, pois a matriz foi preparada pelo método do pré-polímero, no qual as quantidades de solvente orgânico são minimizadas, o que proporciona uma baixa ou até nula liberação de compostos tóxicos ao meio ambiente. A carga sintética utilizada estava na forma de gel, assim apresentando uma elevada hidrofiliabilidade, resultando numa boa interação com a matriz de PU, mesmo em altas quantidades (0,5, 5, 10, 30 e 40 %). Os autores mostraram que a

interação da carga com a matriz ocorreu por meio das hidroxilas (OH) presentes na superfície do talco, formando nanocompósitos com comportamento ferromagnético abaixo de 120 K e superparamagnético acima desta temperatura.

Talcos sintéticos à base de magnésio foram testados, na forma de gel, como carga na preparação de nanocompósitos de PU sintetizados por dispersão aquosa. Os nanocompósitos foram sintetizados por mistura física, utilizando agitação mecânica e buscando melhorias nas propriedades mecânicas dos materiais. As cargas foram bem distribuídas na matriz por meio de ligações de hidrogênio entre as hidroxilas dos talcos e a água do meio reacional. As propriedades mecânicas dos nanocompósitos foram melhoradas levando em consideração as áreas superficiais dos talcos sintéticos. Os novos nanocompósitos produzidos podem ser aplicados em indústrias de revestimentos e filmes flexíveis (DIAS, 2018a).

No quadro 3.3. são mostradas as principais mudanças provocadas por talcos sintéticos quando aplicados como reforço na síntese de nanocompósitos a base de poliuretano.

Quadro 3.3. Mudanças provocadas por talcos sintéticos quando aplicados como reforço em matriz de poliuretano.

Talco sintético	Mudanças na matriz de poliuretano (PU)	Referência
Talco sintético à base de níquel (Talco-Ni)	Nanocompósitos preparados via polimerização <i>in situ</i> apresentaram melhorias nas propriedades térmicas da matriz de PU com até 3% de adição de talco. O nanocompósito PU/talco-Ni 3% apresentou aumento na temperatura inicial de degradação em 22°C quando comparado a matriz pura de PU. O talco interagiu com as cadeias de PU de forma intercalada, modificando assim sua morfologia e diminuindo a resistência mecânica do material.	PRADO, 2015.
Talcos sintéticos à base de magnésio (SSMMP 24h e SSMMP 7h)	Nanocompósitos preparados via polimerização <i>in situ</i> apresentaram melhorias nas propriedades térmicas e mecânicas da base de PU com o uso de talcos sintéticos com diferentes áreas superficiais (mudanças no tamanho das áreas são provocadas pelo tempo de síntese de cada talco). As temperaturas iniciais de degradação aumentaram	DIAS, 2015.

	com a adição dos talcos até 3%, bem como os valores de módulo de Young, sendo mais acentuados para o talco SSMMP 7h que apresentou maior área superficial.	
Talco sintético Fe_3O_4	Nanocompósitos de poliuretano base solvente preparados por mistura física em ultraturrax apresentaram propriedades magnéticas melhoradas devido a quantidade de talco sintético adicionado, variando de 0,5 a 10% de talco em relação a massa de polímero utilizado.	DOS SANTOS, 2015.
Talco sintético Fe_3O_4	Nanocompósitos de poliuretano base aquosa foram preparados com adição de grandes quantidades de talco sintético, variando de 0,5, 5, 10, 30 e 40%. Essa alta quantidade de talco interagiu com a matriz polimérica graças aos grupos OH da superfície dos folhetos do talco formando nanocompósitos com comportamento ferromagnético superparamagnético.	DOS SANTOS, 2015.
Talco sintético à base de magnésio (Talco-Mg)	Nanocompósitos de poliuretano base aquosa foram preparados com adição de talco-Mg em diferentes quantidades, variando em 1, 3, 5 e 10%. A boa distribuição desse talco na matriz polimérica provocou melhorias nas propriedades mecânicas do poliuretano.	DIAS, 2018.

Fonte: O autor.

O presente trabalho intitulado filossilicatos sintéticos como cargas minerais para obtenção de nanocompósitos base poliuretano, busca aplicar diferentes talcos sintéticos, sintetizados por protocolos de sínteses modificados, como reforço em matriz de poliuretano base solvente e base aquosa, visando não só melhorias nas propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas dos materiais como também a minimização de impactos ambientais. Foram utilizados dois protocolos de síntese, onde num deles foram sintetizados talcos sintéticos a base de níquel e magnésio, tendo variação na quantidade de Ni e Mg da estrutura do talco. Busca-se avaliar a quantidade ótima de Ni e Mg na estrutura do talco para que se modifique as propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas da matriz de PU sem provocar grandes gastos energéticos e melhorando as aplicações em indústrias de revestimentos de filmes flexíveis.

O segundo protocolo de síntese utilizado foi criado por este grupo de pesquisa e foi submetido para patente. Este novo processo é inédito e traz um material sintético completamente novo, o talco TSAK, preparado a base do metal magnésio. Este talco apresenta a mesma base estrutural de qualquer outro talco, porém sua síntese apresenta precursores diferentes. Por isso, neste trabalho, o uso do TSAK foi aplicado em comparação a outro talco a base de Mg de um protocolo já conhecido. Na superfície destes talcos a base de Mg foi adsorvido certa quantidade de um corante natural extraído do vinho tinto, a antocianina. Sabe-se que certos materiais com estrutura de filossilicatos podem auxiliar na degradação de matrizes poliméricas. Portanto, os talcos a base de Mg com antocianina adsorvida na superfície foram aplicados como reforço em matriz de PU base aquosa e testou-se a degradação por envelhecimento acelerado e por ensaio em solo. De acordo com os resultados obtidos da degradação desses novos nanocompósitos, busca-se a aplicação em indústrias de adesivos, sendo esses produtos mais eficientes frente a mudanças nas propriedades térmicas e mecânicas e com baixo impacto ambiental.

As reações de síntese do PU base solvente e das dispersões aquosas DPU foram realizadas no Laboratório de Organometálicos e Resinas da Escola de Ciências – PUCRS.

No Quadro 4.1. estão apresentados os reagentes utilizados para a síntese de PU base solvente e para a preparação dos nanocompósitos por mistura física.

Quadro 4.1. Reagentes utilizados para a síntese de PU base solvente e para a preparação dos nanocompósitos por mistura física.

Produto	Origem	Aplicação
Policaprolactona 2000 g/mol	Sigma-Aldrich	Poliol precursor
1,6-hexametileno diisocianato - HDI	Merk	Isocianato precursor
Metil etil cetona - MEK	Merk	Solvente reacional
Dibutil dilaurato de estanho - DBTDL	Miracema - Nuodex Ind.	Catalisador
Talco-Ni (pó)	Laboratorio GET	Talco sintético

No Quadro 4.2. estão apresentados os reagentes utilizados para a síntese das dispersões aquosas de poliuretano (DPU) e para a preparação dos nanocompósitos por mistura física.

Quadro 4.2. Reagentes utilizados para a síntese de DPU e para a preparação dos nanocompósitos por mistura física.

Produto	Origem	Aplicação
Poliol poliéster linear 1000 g/mol	Nokxeller	Poliol precursor
Acido dimetilpropiônico - DMPA	Nokxeller	Emulsificante interno
N-metilpirrolidona - NMP	Nokxeller	Solvente para DMPA
Isofurona diisocianato - IPDI	Nokxeller	Isocianato precursor
Trietil amina - TEA	J.K.Baker	Estabilizador dos grupos NCO
Hidrazina	Merck	Extensor de cadeia
Tolueno	Neon	Solvente da resina precursora
N-dibutilamina	Bayer	Reagente para titulação indireta
Álcool isopropílico	Neon	Solvente para titulação indireta
Indicador misto azul de bromo fenol	-----	Indicador ácido
Ácido clorídrico - HCl	Padronizado (1M)	Reagente para titulação indireta
Água deionizada	-----	Solvente para dispersão
Talco-Ni 25% - TS25Ni	Laboratorio GET	Talco sintético
Talco-Ni 50% - TS50Ni	Laboratorio GET	Talco sintético
Talco-Ni 75% - TS75Ni	Laboratorio GET	Talco sintético
Talco-Ni 100% - TS100Ni	Laboratorio GET	Talco sintético
Talco-Mg – TSMg	Laboratorio GET	Talco sintético
Talco-Mg – TSAK	Laboratorio GET	Talco sintético

As reações de síntese dos talcos sintéticos foram realizadas no Laboratório GET com o grupo Géomatériaux ERT 1074, sob orientação do Prof. Dr. François Martin, autor das sínteses dos talcos (MARTIN, 1999; LÈBRE, 2007; DUMAS, 2013a; DUMAS, 2013b) na Universidade de Toulouse III – Paul Sabatier, França. No Quadro 4.3. estão apresentados os reagentes utilizados para a síntese dos talcos sintéticos que foram utilizados na preparação dos nanocompósitos.

Quadro 4.3. Reagentes utilizados para a síntese dos talcos sintéticos.

Talco Sintético	
Produto	Origem
Metasilicato de sódio pentahidratado – $\text{NaSiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich
Metasilicato de potássio - K_2SiO_3 52% m/m	Sigma-Aldrich
Acetato de sódio – CH_3COONa	Sigma-Aldrich
Acetato de magnésio tetra hidratado – $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich
Ácido acético – CH_3COOH	Sigma-Aldrich
Acetato de níquel tetra hidratado – $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich
Água de milli-Q	-----

4.1. SÍNTESE DE FILOSILICATOS SINTÉTICOS

4.1.1. Síntese hidrotérmica de talcos sintéticos (talco-Ni e talco-Mg)

Os talcos sintéticos foram sintetizados no laboratório GET por meio de um método estabelecido por Martin et al. (1999) e otimizado por Lèbre (2007) e Dumas (2013a).

A quantidade de reagentes utilizada na síntese hidrotérmica de talcos sintéticos é baseada na fórmula química do talco natural ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$). Para sintetizar o talco-Ni foram feitas substituições do magnésio por níquel, em quantidades variando de 25 a 100% de substituição, conforme é mostrado no Quadro 4.4.

Quadro 4.4. Fórmulas químicas dos talcos de acordo com o percentual de substituição do cátion Mg por Ni.

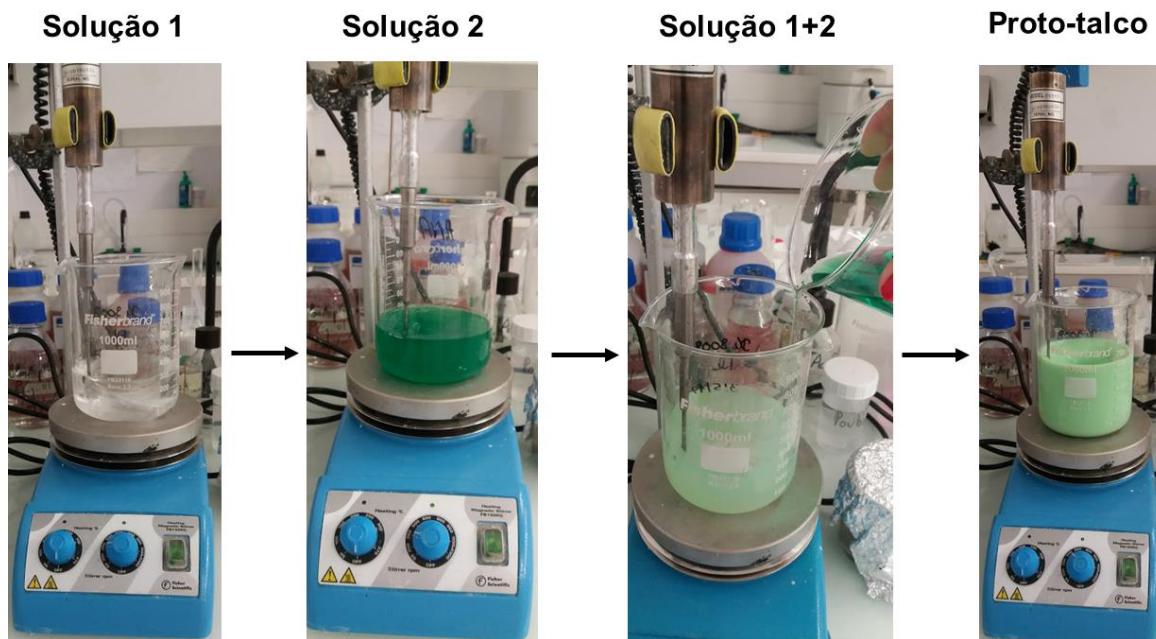
Proporção de substituição (%)	Fórmula Química do Talco
0	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
25	$\text{Mg}_{2,25}\text{Ni}_{0,75}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
50	$\text{Mg}_{1,5}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
75	$\text{Mg}_{0,75}\text{Ni}_{2,25}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
100	$\text{Ni}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

O método para a produção dos talcos consiste em dois passos, onde o primeiro é a formação de um precursor chamado proto-talco. O proto-talco, para o talco com 0% de substituição do Mg, é formado por uma mistura de reagentes, sendo um uma fonte de magnésio (Mg) e uma fonte de silício (Si). Para os talcos com substituição de Mg por Ni é utilizado uma fonte de magnésio (Mg), uma de níquel (Ni) e outra de silício (Si). Os reagentes são misturados nas proporções

estequiométricas da fórmula química de cada mineral (talco-Ni = $\text{Mg}_x\text{Ni}_y \text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, talco-Mg = $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, Si/Mg-Ni = 4/3).

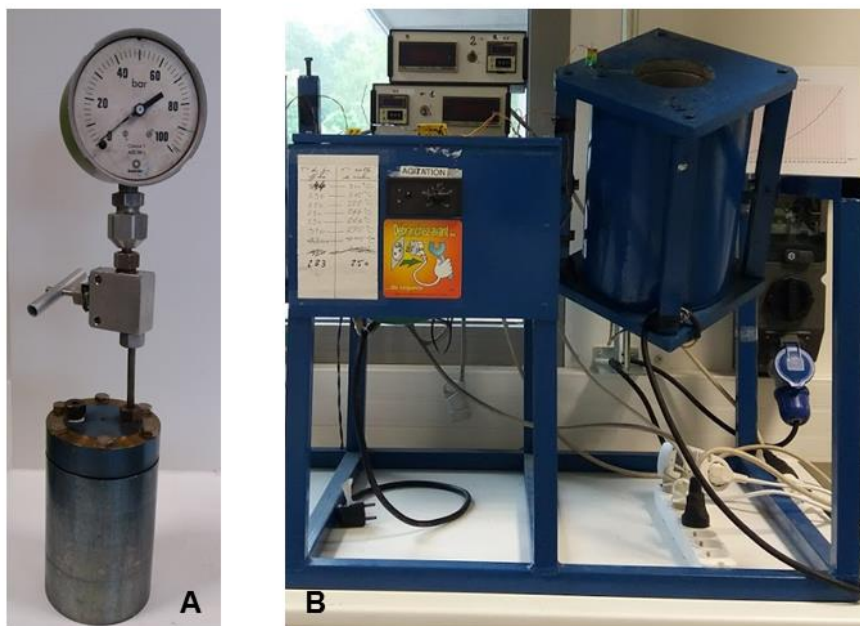
Para sintetizar o talco-Mg a fonte de Si corresponde ao metassilicato de sódio penta-hidratado ($\text{NaSiO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$), a fonte de Mg corresponde ao acetato de magnésio tetrahidratado ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Para sintetizar os talcos-Ni a fonte de Si corresponde ao metassilicato de sódio penta-hidratado ($\text{NaSiO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$), a fonte de Mg corresponde ao acetato de magnésio tetrahidratado ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), a fonte de Ni utilizada é o acetato de níquel tetrahidratado ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$). O acetato de sódio (CH_3COONa) é utilizado como catalisador das reações. São preparadas duas soluções, onde a primeira é a fonte de Si que é solubilizada em água e misturada com o acetato de sódio, e a segunda é a fonte de Mg solubilizada em água e misturada com o ácido acético (CH_3COOH) – para o talco-Mg – e para o talco-Ni a segunda solução é feita solubilizando a fonte de Mg e a fonte de Ni em água e misturando-a ao ácido acético. A etapa seguinte é a mistura das soluções, onde se adiciona a primeira solução sobre a segunda, sob agitação magnética e ultrassonificação, até a obtenção de uma mistura homogênea. Essa mistura apresenta a formação de um precipitado, o proto-talco, como pode ser visualizado na Figura 4.2.

Figura 4.2. Exemplo de produção de proto-talco-Ni. Solução 1 (fonte de Si), solução 2 (fonte de Ni), solução 1+2 (mistura das soluções para obtenção do proto talco).



O segundo passo consiste em transformar o precursor proto-talco em talco cristalino submetendo-o a uma temperatura e a uma pressão elevadas. Para isso, o proto-talco é colocado num reator com elevada temperatura e pressão. Na Figura 4.3. é mostrado o reator de síntese hidrotérmica utilizado e o sistema reacional.

Figura 4.3. (A) Reator com controle de pressão utilizado nas sínteses hidrotérmicas dos talcos sintéticos; (B) Sistema de aquecimento utilizado nas sínteses hidrotérmicas dos talcos sintéticos.



Os talcos-Ni foram sintetizados a 300 °C durante 6 h sob uma pressão de 86 bar (protocolo D4 3006) e o talco-Mg foi sintetizado a 300 °C por 8 h e 86 bar (protocolo D4 3008). Na saída do reator, os talcos apresentaram o aspecto de um gel aquoso, revelando o carácter hidrófilo das partículas de talco. O gel aquoso passou por um processo de 3 lavagens em centrífuga (12000 rpm por 20 min para cada lavagem) para eliminação de resíduos de acetato de sódio.

4.1.2. Síntese hidrotérmica do novo talco sintético (TSAK)

Um novo talco sintético, TSAK, foi preparado a partir do protocolo de síntese já conhecido, alterando os reagentes fontes de Si e de Mg e mantendo a proporção estequiométrica $\text{Si/Mg} = 4/3$.

A síntese do TSAK ocorreu de forma similar à síntese de talco-Mg, pois também se forma um precursor (proto-talco), por meio da mistura de reagentes calculados estequiometricamente de acordo com a fórmula química conhecida

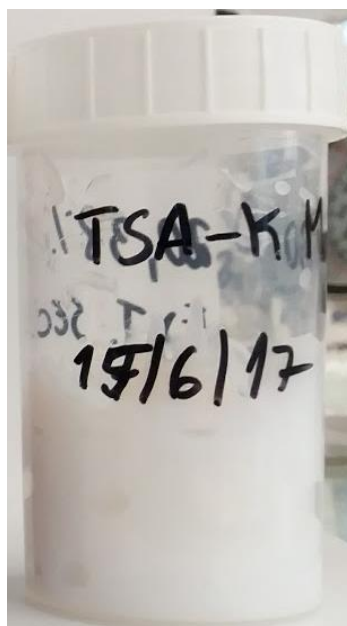
($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$). A fonte de silício (Si) na reação foi o metassilicato de potássio (K_2SiO_3), fornecendo, além de silício, íons potássio. A fonte de magnésio (Mg) foi acetato de magnésio tetrahidratado ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). A principal diferença desta síntese em relação à síntese de talco sintético é a não utilização de ácido acético para o equilíbrio estequiométrico. São preparadas duas soluções, onde a primeira é a fonte de Si é solubilizada em água e a segunda é a fonte de Mg solubilizada em água. A etapa seguinte é a mistura das soluções, onde se adiciona a primeira solução à segunda, sob agitação magnética e ultrassonificação, até a obtenção de uma mistura homogênea. Por meio da mistura dos reagentes ocorre a formação de uma fase sólida, o precursor proto-talco. A figura 4.4. mostra a mistura dos reagentes para a formação do proto-talco.

Figura 4.4. Etapa de produção de proto-talco.



Para formação do talco cristalino, o proto-talco é colocado em reator sob temperatura de 300°C e 86 bar, por 6 h (protocolo D4 3006). Na saída do reator é obtido um gel aquoso do talco, que passa por um processo de 3 lavagens em centrífuga (12000 rpm por 20min para cada lavagem), tal qual ocorre com os talcos sintéticos, recolhendo-se o gel de talco hidrofílico, como mostrado na figura 4.5.

Figura 4.5. Talco sintético sob a forma de gel aquoso.



4.1.3. Absorção do corante biodegradável

Para realçar a força adsorvente dos talcos, bem como o modo de interação de moléculas orgânicas com os talcos sintéticos, foi realizado teste de adsorção a olho nu do corante orgânico presente no vinho tinto, a antocianina. Os talcos sintéticos a base de magnésio (TSMg e TSAK) foram utilizados como matriz adsorvente do corante. O método adotado para a adsorção do corante nos talcos foi, misturar os talcos, separadamente, com o corante de acordo com uma proporção em massa definidas, conforme a Figura 4.6. Foram adicionados água e vinho tinto de modo a que a mistura ficasse suficientemente líquida. O conjunto foi então agitado e sonificado até a mistura ficar homogênea e sem agregado.

Figura 4.6. Variação da quantidade de corante em relação à quantidade de talco.



O passo final envolveu uma única etapa de centrifugação, a 9000 rpm por 30 min. Depois disso, observou-se o mineral na parte inferior do recipiente com a coloração de vinho, enquanto que a fase líquida apresenta-se incolor, o que nos mostra a adsorção completa do corante antocianina. Enquanto a fase líquida apresentou coloração, ela foi descartada e substituída por água para nova lavagem, até que todo o corante presente no vinho fosse adsorvido. Esta etapa ocorreu até que todo o corante estivesse adsorvido.

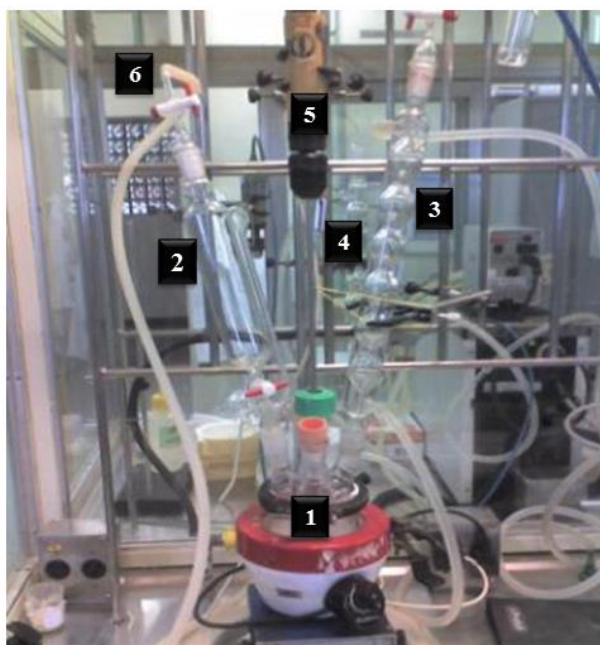
4.2. SÍNTESE DE POLIURETANOS E NANOCOMPÓSITOS

4.2.1. Síntese de poliuretano (PU) base solvente

O poliuretano (PU) foi sintetizado utilizando poli(ε-caprolactona) (PCL, MM = 2000 g/mol) e isocianato hexametileno diisocianato (HDI) numa razão molar NCO/OH = 1:1. O dibutil dilaurato de estanho (DBTDL) foi utilizado como catalisador (0,1% em relação à massa de PCL) e o solvente do meio reacional

utilizado foi metiletilcetona (MEK) (50 mL). A reação de polimerização foi realizada em reator de vidro de 500 mL, com 5 bocas, nas quais foram acoplados um agitador mecânico, um termopar para controle de temperatura, um sistema de refluxo e um funil de adição, conforme Figura 4.7. A reação ocorreu numa única etapa, sob atmosfera de N₂. Primeiro adicionou-se o PCL e manteve-se a temperatura em 40°C, após adicionou-se o catalisador dissolvido em MEK, seguido do HDI e MEK. O tempo de reação foi de 2 h 30 min, até que todo o HDI fosse consumido.

Figura 4.7. Imagem frontal do sistema utilizado na síntese de PU. (1) Reator de vidro, (2) funil de adição, (3) condensador de bolas para refluxo, (4) termopar para controle de temperatura, (5) agitador pneumático e (6) gás nitrogênio.



4.2.2. Síntese de nanocompósito pu/talco-Ni

Os nanocompósitos PU/talco-Ni foram preparados com talco na forma de pó, para melhor interação com a matriz. Os nanocompósitos PU/talco-Ni foram sintetizados por mistura física em agitação magnética por 1 h. O talco-Ni foi adicionado na proporção de 3 % em relação à massa de polímero e disperso em

banho de ultrasson por 1 h antes da mistura. Ao final foram produzidos filmes de 70 μ m de espessura com auxílio de um extensômetro.

4.2.3. Síntese de dispersão aquosa de poliuretano (DPU)

A preparação da dispersão aquosa de poliuretano pode ocorrer por dois métodos, como citado na revisão da literatura. O método escolhido para este trabalho foi o do pré-polímero. A preparação da dispersão ocorreu em duas etapas, onde a primeira consistiu na formação do pré-polímero obtido pela mistura de poliol poliéster linear, isoforona diisocianato (IPDI) – razão molar NCO / OH = 1,7 - ácido dimetil propionico (DMPA) solubilizado em n-metilpirrolidona (NMP), em sistema fechado e mantido a uma temperatura de 85 °C com agitação mecânica de 500 rpm por 1 h. O teor de NCO livre foi monitorado por titulação com N-dibutilamina para 5%, com base na técnica ASTM 2572. Uma vez atingido o teor de NCO livre desejado, a temperatura do sistema foi reduzida e mantida a 60 °C para adição de trietilamina (TEA), sob agitação mecânica de 500 rpm por 15 min, para neutralizar os grupos iônicos gerados pela adição de DMPA. Para a preparação do pré-polímero utilizou-se o mesmo sistema de produção de PU base solvente mostrado na Figura 4.7.

A segunda etapa da reação foi a dispersão do pré-polímero neutralizado numa mistura de água e extensor de cadeia (hidrazina) sob agitação mecânica (250 – 500 rpm) a uma temperatura entre 10 e 15 °C por 30 min. O sistema reacional pode ser visualizado na Figura 4.8. O teor de sólidos para cada dispersão realizada ficou entre 33 – 35 %.

Figura 4.8. Imagem do sistema utilizado para a dispersão do pré-polímero em água e extensor de cadeia.



4.2.4. Síntese de nanocompósitos DPU/TSXNi

Os nanocompósitos de dispersão aquosa foram preparados com talco na forma de gel, para melhor interação com a matriz. As misturas físicas (MF) foram preparadas em agitação mecânica, com velocidade de 2000 rpm por 30 min, e os talcos TS25Ni, TS50Ni, TS75Ni e TS100Ni foram adicionados em proporções que variaram de 1 e 10 % em relação à massa de dispersão. Na Tabela 4.1. é possível visualizar os parâmetros utilizados na preparação dos nanocompósitos DPU/TSxNi.

Tabela 4.1. Parâmetros de preparação dos nanocompósitos por mistura física.

Matriz	Talco sintético	% em massa de carga adicionada	Velocidade de agitação (rpm)
DPU	TS25Ni	1 e 10	2000
	TS50Ni	1 e 10	
	TS75Ni	1 e 10	
	TS100Ni	1 e 10	

Ao final foram produzidos filmes de 70 μm de espessura com auxílio de um extensômetro.

4.2.5. Síntese de nanocompósitos DPU/TSMg-vinho e DPU/TSAC-vinho

Os nanocompósitos de dispersão aquosa foram preparados com talco na forma de gel, para melhor interação com a matriz. As misturas físicas (MF) foram preparadas em agitação mecânica, com velocidade de 2000 rpm por 30 min, e os talcos TSMg-vinho e TSAC-vinho foram adicionados em proporções que variaram de 1, 3, 5 e 10 % em relação à massa de dispersão.

4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.3.1. Espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FTIR/UATR)

As análises de FTIR/UATR foram realizadas em equipamento Perkin Elmer Instruments Spectrum One FT-IR Spectrometer (Escola de ciências da PUCRS) e a aquisição do espectro foi feita em modo de absorção na faixa de 4000 – 400 cm^{-1} . Para os talcos a faixa de absorção foi de 10000 – 400 cm^{-1} , realizadas no

Laboratório GET na Universidade de Toulouse III – Paul Sabatier. Os filmes utilizados para essa caracterização possuíam espessura de 0,01 mm.

4.3.2. Difratometria de raios X (DRX)

Os padrões DRX foram gravados em um difratômetro Shimadzu XRD-7000 com radiações de geometria $\text{CuK}\alpha$ Bragg-Brentano θ - θ , entre 5 e 80 graus com um tamanho de passo de 0,02 graus, corrente de 40 kV e tensão de 30 mA. Os padrões dos talcos foram registrados em um difratômetro de pó INEL CPS 120 com radiações $\text{CoK}\alpha_{1+2}$ entre 0,334 e 127,206° 2θ no Laboratório GET na Universidade de Toulouse III – Paul Sabatier. As superfícies foram calculadas utilizando o método Brunauer-Emmett-Teller (BET) (BRUNAUER, 1938).

4.3.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Utilizou-se calorimetria exploratória diferencial (DSC) (equipamento TA Instruments modelo Q20) para medir a temperatura de fusão (T_m) e a temperatura de cristalização (T_c) do PU puro, DPU puro e nanocompósitos. As análises de DSC foram realizadas em dois ciclos de aquecimento-resfriamento, onde a segunda corrida de aquecimento foi usada para recolher os dados de T_m . Os ensaios foram realizados sob atmosfera de N_2 em uma faixa de temperatura de -90 a 200 °C com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, em panela de alumínio fechada, com massa de 5 mg de amostra (Escola de Ciências/PUCRS).

4.3.4. Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas em equipamento (TA Instruments modelo Q600). Os ensaios foram realizados em uma faixa de temperatura de 25 a 800 °C com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min sob fluxo constante de N₂ (Escola de Ciências/PUCRS).

4.3.5. Análise dinâmico mecânica (DMA)

As análises dinâmicas mecânicas (DMA - equipamento TA Instruments Model Q800) foram realizadas testes de tensão/deformação em 25 °C, com filmes de forma retangular. O módulo Young dos materiais foi determinado de acordo com ASTM D882. Os testes foram realizados em triplicatas.

4.3.6. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG)

As imagens de MEV foram emitidas por modo de elétrons retro espalhados (BSE) em equipamento PHILIPS modelo XL30, disponível no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise (LabCEMM) da PUCRS, utilizando ouro para metalização das amostras. Os filmes utilizados para essa caracterização possuíam espessuras de aproximadamente 0,2 mm. Para a determinação do tamanho do talco as imagens de MEV-FEG foram tratadas e analisadas por meio do programa ImageJ (software de análise e processo de imagens). Foram analisadas uma imagem por amostra e a contagem variou conforme a visualização do talco na superfície. Os dados são apresentados como frequência de distribuição do diâmetro do talco, tamanho médio $\pm$ desvio padrão e valores mínimo e máximo.

4.3.7. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi utilizada para determinar o tamanho de partícula, morfologia de talcos sintéticos e nanocompósitos de talco sintético. As amostras fraturadas por criogênia e analisadas num Tecnai G2 T20 FEI operando a 200 kV. Para a determinação do tamanho dos aglomerados de talco as imagens de MET foram tratadas e analisadas por meio do programa ImageJ (software de análise e processo de imagens). Foram analisadas uma imagem por amostra e a contagem variou conforme a visualização do talco na superfície. Os dados são apresentados como frequência de distribuição do diâmetro do talco, tamanho médio $\pm$ desvio padrão e valores mínimo e máximo.

4.3.8. Microscopia de força atômica (AFM)

A microscopia de força atômica (AFM) foi utilizada para coleta de rugosidade, modo elástico, bem como dados de adesão superficial do PU puro, DPU puro e os nanocompósitos. As análises foram realizadas no modo de contato de força de pico usando um PT Bruker Dimension Icon equipado com uma sonda TAP150A (Bruker, frequência de ressonância de 150 kHz e constante de mola de 5 N/m). O equipamento foi calibrado antes das medições das amostras. A área escaneada das imagens foi de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ com uma resolução de 512 quadros por área (LabCEMM/PUCRS).

4.3.9. Teor de sólidos

O teor de sólidos das dispersões foi determinado pelo método gravimétrico, onde se pesaram, em balança analítica, 3 g da dispersão PU em uma forma de alumínio previamente tarada e seca. Essas amostras permaneceram em estufa a 105 °C até que apresentasse massa constante, aproximadamente 24 h. A massa final foi relacionada à massa inicial e os valores percentuais foram obtidos multiplicando-se essas razões por 100.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. TALCOS SÍNTETICOS A BASE DE Ni E Mg

5.1.1. Obtenção dos talcos-Mg/Ni na forma de gel aquoso

O caráter hidrofílico dos talcos sintéticos é uma característica que surge do fato das partículas sintéticas serem nano-dimensionadas e possuírem grupos OH em uma das faces, o que aumenta a proporção hidrofílica permitindo a obtenção dos talcos na forma de gel. Portanto, esta propriedade difere radicalmente do seu homólogo natural, que é hidrofóbico. Os talcos sintéticos, após serem retirados do reator e depois de lavados em centrífuga conforme descrito na parte experimental, adquirem a forma de gel, como é mostrado na Figura 5.1.

Figura 5.1. (A) Talcos-Mg/Ni sob a forma de gel aquoso; (B) Talco-Mg sob a forma de gel aquoso.



Os talcos sintéticos foram nomeados neste trabalho de acordo com o quadro 5.1.

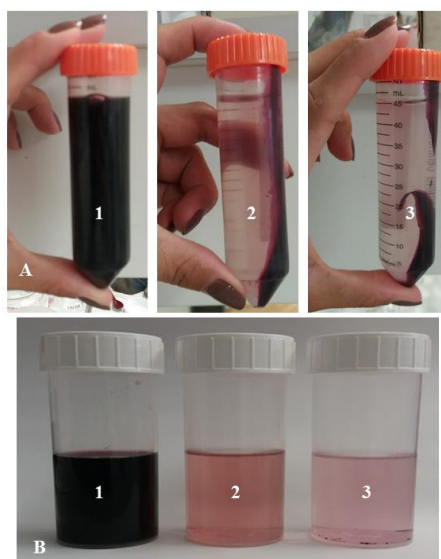
Quadro 5.1. Nomenclatura dos talcos sintéticos utilizados neste trabalho.

Fórmula Química do Talco	Nomeação neste trabalho
$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	TSMg / TSAK
$\text{Mg}_{2,25}\text{Ni}_{0,75}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	TS25Ni
$\text{Mg}_{1,5}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	TS50Ni
$\text{Mg}_{0,75}\text{Ni}_{2,25}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	TS75Ni
$\text{Ni}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	TS100Ni

5.1.2. Adsorção do corante natural extraído do vinho tinto nos talcos sintéticos TSMg E TSAK.

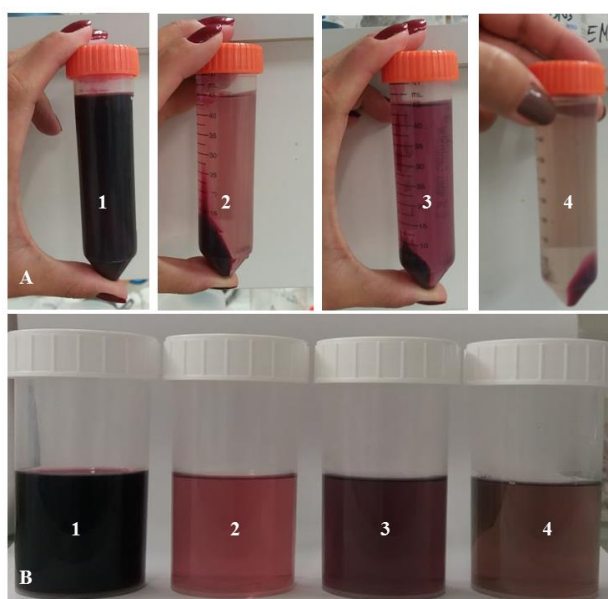
Conforme descrito na parte experimental, após a adição dos talcos, água e vinho, a mistura foi agitada, sonificada e centrifugada para a adsorção do corante obtendo-se o precipitado colorido conforme mostra a Figura 5.2. para a adsorção do corante em TSMg. O TSMg mostrou uma excelente adsorção do corante antocianina confirmando que há uma forte interação entre a molécula orgânica presente no vinho tinto e a estrutura do mineral. Para obter o resultado mostrado pelas indicações de número « 3 » na Figura 5.2. [A e B] foram necessárias 3 lavagens em centrífuga a 9000 rpm por 30 min cada. A fraca coloração observada é referente a baixíssima quantidade de antocianina que ainda possa estar diluída.

Figura 5.2. Etapas de adsorção do TSMg com corante antocianina. (A) precipitado colorido; (B) sobrenadante de cada lavagem.



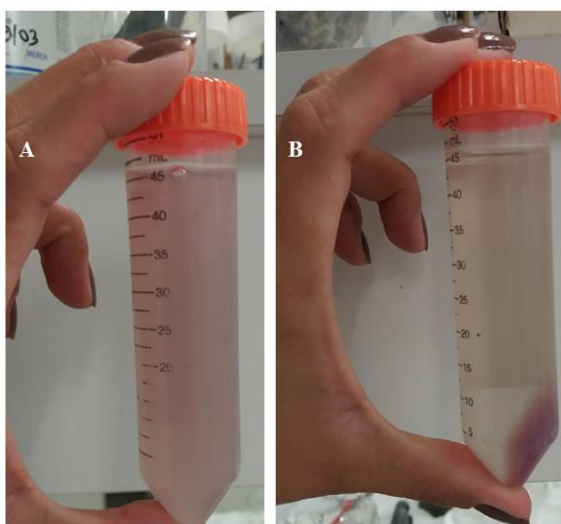
O TSAK mostrou um resultado satisfatório de adsorção porém diferente quando comparado ao TSMg, conforme pode ser visualizado na Figura 5.3.

Figura 5.3. Etapas de adsorção do TSAK com corante antocianina. (A) precipitado colorido; (B) sobrenadante de cada lavagem.



O TSAK adsorve bem o corante antocianina, mas quando comparado com TSMg, essa adsorção é menor. As duas primeiras etapas de lavagem, a 9000 rpm por 30 min ocorrem bem, tendo o sobrenadante ainda com coloração o que leva a uma terceira lavagem, que ao final apresenta o sobrenadante com uma coloração mais intensa que a anterior. Essa coloração porém, não está associada a presença do corante antocianina e sim a dispersão de certa quantidade de carga. Essa observação se comprovou quando foi feita uma lavagem do sobrenadante puro, indicado pelo número « 3 » na Figura 5.3. [B], resultando no precipitado indicado pelo número « 4 » da Figura 5.3. [A]. Esse precipitado é a quantidade de carga que se dispersou durante a terceira lavagem. Ainda assim, o sobrenadante indicado pelo número « 4 » da Figura 5.3. [B] mostrou uma coloração forte e esta é referente a antocianina que não foi adsorvida pelo TSAK. Isso foi comprovado quando se misturou o sobrenadante « 4 » a uma quantidade de TSMg, e esta mistura foi levada a centrífuga a 9000 rpm por 30 min. Ao final o sobrenadante estava claro e o TSMg colorido, como pode ser visualizado na Figura 5.4. confirmando que a adsorção do TSMg é melhor que o do TSAK.

Figura 5.4. (A) Mistura do sobrenadante colorido e TSMg; (B) Precipitado de TSMg colorido.



Deste modo foram produzidos por protocolos diferentes dois talcos sintéticos e a esses talcos foi aplicado um processo de adsorção do corante

antocianina presente no vinho tinto, originando talcos sintéticos coloridos, conforme pode ser visualizado na Figura 5.5.

Figura 5.5. (A) TSMg-vinho; (B) TSMg; (C) TSAK-vinho; (D) TSAK.



5.2. POLIURETANO BASE SOLVENTE (PU) E NANOCOMPÓSITOS DE PU/TALCO-Ni

Os nanocompósitos de poliuretano foram preparados de duas formas: poliuretano base solvente (PU) e talco-Ni (Pó), poliuretano base aquosa (DPU) e talco TSxNi (gel com proporções diferentes de Ni na composição). Todos os nanocompósitos foram preparados por mistura física com velocidade de agitação de 2000 rpm. A intenção foi comparar os nanocompósitos de base solvente obtidos por incorporação *in-situ* do talco-Ni e descrito em publicações anteriores do grupo, com base solvente obtido por mistura física, bem como com os de base aquosa, mostrando a viabilidade dos materiais base aquosa, uma opção mais sustentável em termos ambientais.

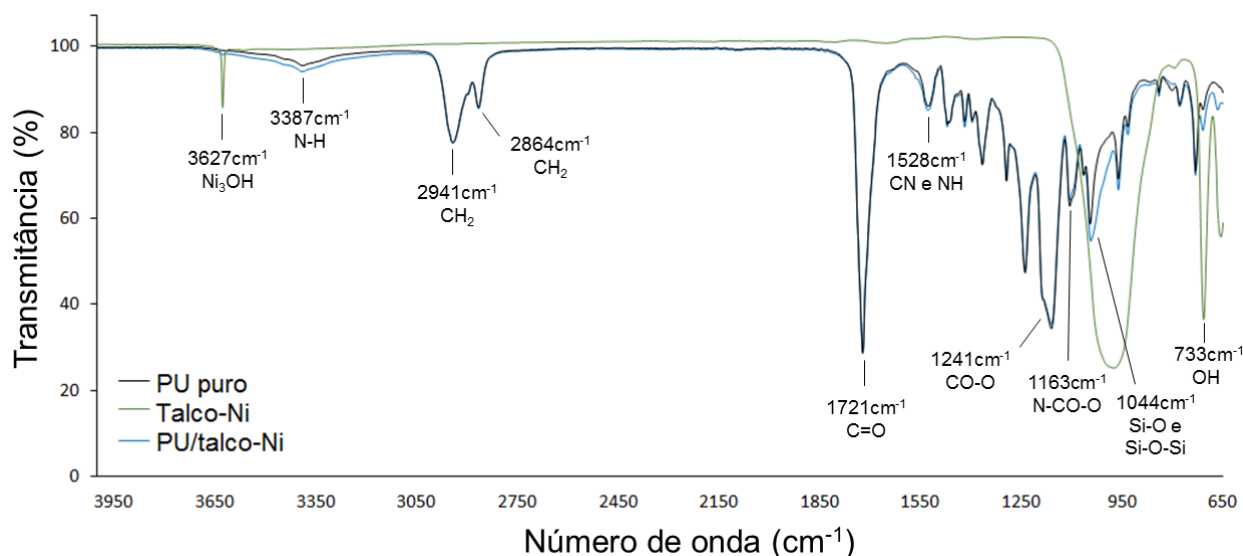
Os resultados apresentados a seguir são referentes aos nanocompósitos preparados com matriz polimérica de poliuretano (PU) base solvente e obtidos por mistura física, diferentemente dos obtidos em trabalhos anteriores onde foi utilizado

a mistura *in-situ*. A carga utilizada nesta síntese foi talco-Ni, em forma de pó. A quantidade de talco adicionada foi 3 % em relação à massa do PU puro. Este percentual foi utilizado, pois de acordo com Prado (2015), esta seria a quantidade ótima para a preparação de nanocompósitos PU/talco-Ni base solvente via polimerização *in situ*. Os nanocompósitos foram preparados via mistura física, utilizando agitação magnética. O método por mistura física tem sido estudado para a preparação de nanocompósitos na intenção de obter resultados superiores quando comparados à polimerização *in situ* (DOS SANTOS, 2015; DOS SANTOS, 2017; DIAS, 2018).

5.2.1. Espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FTIR/UATR)

Para confirmar a obtenção do nanocompósito produzido por meio de mistura física entre PU e o talco-Ni, foi realizada a análise de FTIR/UATR. Os espectros de FTIR/UATR estão mostrados na Figura 5.6.

Figura 5.6. Espectro de infravermelho do PU puro, talco-Ni sintético e nanocompósito PU/talco-Ni.



As bandas características do PU, talco-Ni e nanocompósito podem ser observadas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Bandas características dos grupos funcionais da cadeia de poliuretano (PU), do talco-Ni e do nanocompósito (PU/talco-Ni).

Bandas (cm^{-1})	Grupos funcionais do PU
3387	Estiramento N-H uretânico
2941 e 2864	Estiramento CH_3 e CH_2 uretânicos
1721	Estiramento C=O
1528	Estiramento CN e H-N
1241	Estiramento CO-O
1163	Estiramento C-O-C
1044	Estiramento N-CO-O e C-O-C
Grupos funcionais do talco-Ni	
3627	Estiramento Ni_3OH
1000	Estiramento Si-O e Si-O-Si
733	Estiramento OH
Grupos funcionais do PU/talco-Ni	
3387	Estiramento N-H uretânico
1044	Estiramento N-CO-O e C-O-C

É possível observar as bandas características do PU puro em 3387 cm^{-1} referente a ligação uretânica N-H, a banda ao redor de 2941 e 2864 cm^{-1} são

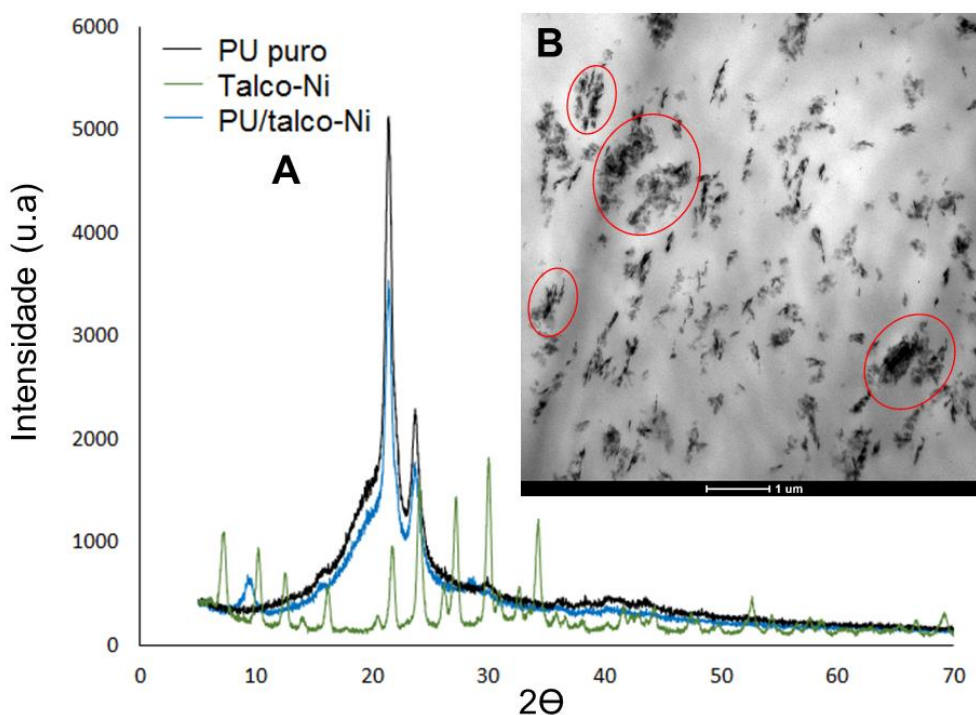
referentes aos diferentes modos vibracionais do grupo CH_2 da cadeia polimérica. A banda de 1721 cm^{-1} é característica do grupamento carbonila $\text{C}=\text{O}$ do poliuretano. O grupamento CO-O aparece na região de 1241 cm^{-1} . Em 1044 cm^{-1} aparece a banda associada aos grupos N-CO-O e C-O-C enquanto que em 1163 cm^{-1} é a banda atribuída ao grupo C-O-C do segmento flexível da cadeia de poliuretano (PRADO, 2015; DIAS, 2015; DIAS, 2016). É possível visualizar a banda ao redor de 3627 cm^{-1} correspondente à vibração do metal-OH ($\text{Ni}_3\text{-OH}$), em 1044 cm^{-1} se observa a banda referente a ligação Si-O-Si e em 733 cm^{-1} a deformação OH (CASTILLO, 2013; WANG, 2013). Todas as bandas do PU são observadas no espectro do nanocompósito, tendo variações na intensidade da banda em 3387 cm^{-1} e em 1044 cm^{-1} . Em 1000 cm^{-1} é possível observar uma alteração no espectro do nanocompósito. Essa banda é característica do estiramento Si-O-Si do talco, o que caracteriza a incorporação do talco na matriz polimérica no nanocompósito (CASTILLO, 2013; DIAS, 2015).

5.2.2. Difratômetros de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Com o objetivo de avaliar a estrutura cristalina do nanocompósito, foi feito difratometria de raios de X. Na Figura 5.7. observa-se que o pico em torno de $2\theta = 20^\circ - 30^\circ$ que está relacionado aos segmentos de cadeia da matriz de poliuretano (TAHERI, 2015). O pico em torno de $9,5^\circ$ é referente ao plano (001) do talco (DUMAS, 2015; DUMAS, 2016). No nanocompósito PU/talco-Ni os picos característicos da matriz pura aparecem mais alargados e menos intensos, indicando domínios cristalinos coerentes e com menor número de camadas (FIORENTINO, 2015). No nanocompósito o perfil difratométrico se assemelhou mais ao perfil do PU puro com a presença do pico em $9,5^\circ$. O pico de $9,5^\circ$ aparece no nanocompósito caracterizando uma intercalação do talco com a matriz polimérica (FIORENTINO, 2015). Isso pode ser justificado pela área superficial do talco (BET), que fica em torno de $135\text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Esse tamanho de área favorece uma boa dispersão na matriz polimérica de forma intercalada, pois o espaçamento entre as lamelas do talco é preenchido pelas cadeias de PU, não ocorrendo uma esfoliação do talco. Este mesmo comportamento foi observado por Prado (2015), quando comparou

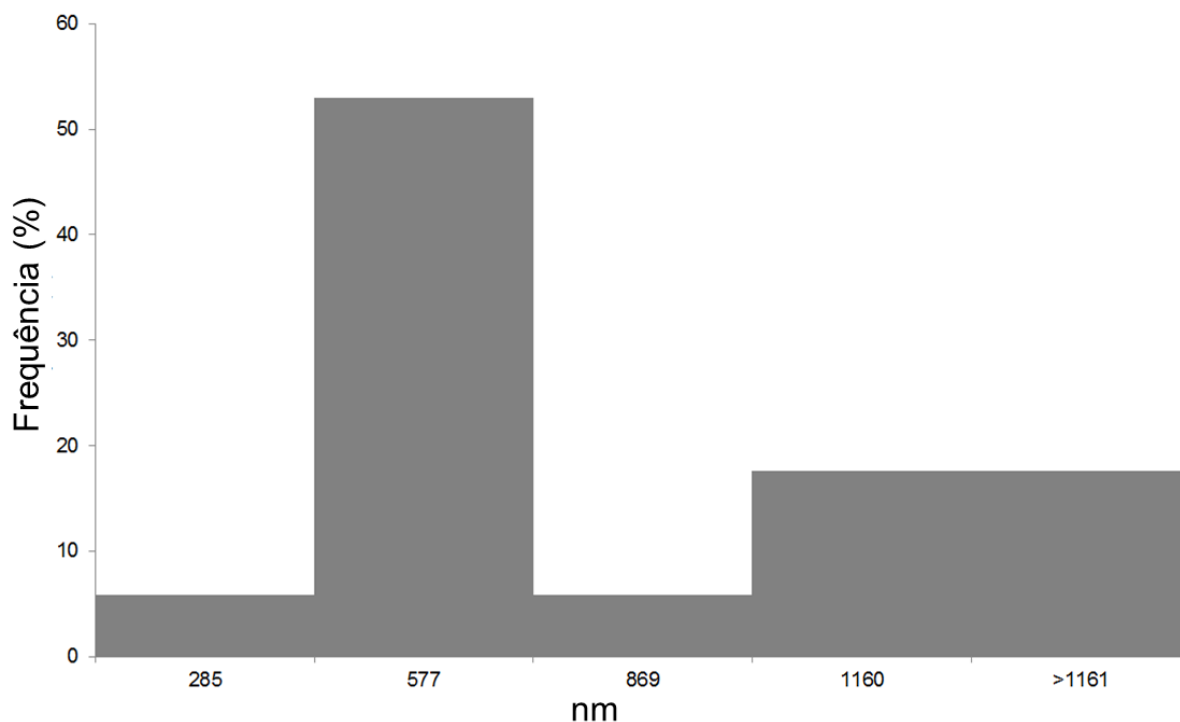
nanocompósitos de PU/talco-Ni com PU/talco-natural, ambos base solvente. Dias (2015), observou um comportamento esfoliado com talcos de área superficial maior, estando esses melhores dispersos na matriz.

Figura 5.7. (A) Difratograma de raios-X do PU puro, talco-Ni puro e nanocompósito PU/talco-Ni. (B) Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão do nanocompósito PU/talco-Ni.



A micrografia de transmissão (MET) mostrou para o nanocompósito PU/talco-Ni um formato mais arredondado e com certa orientação. Essa orientação está relacionada com a intercalação do talco na matriz, pois as cadeias de PU se organizam entre as lamelas do talco (PRADO, 2015). A dispersão do talco foi satisfatória apesar da presença de aglomerados formados pela atração talco-talco. Os aglomerados de talco observados na Figura 5.7. (B) apresentam tamanho médio de 699 ± 420 nm (média $\pm$ desvio padrão; $n = 17$), conforme pode ser observado no Figura 5.8.

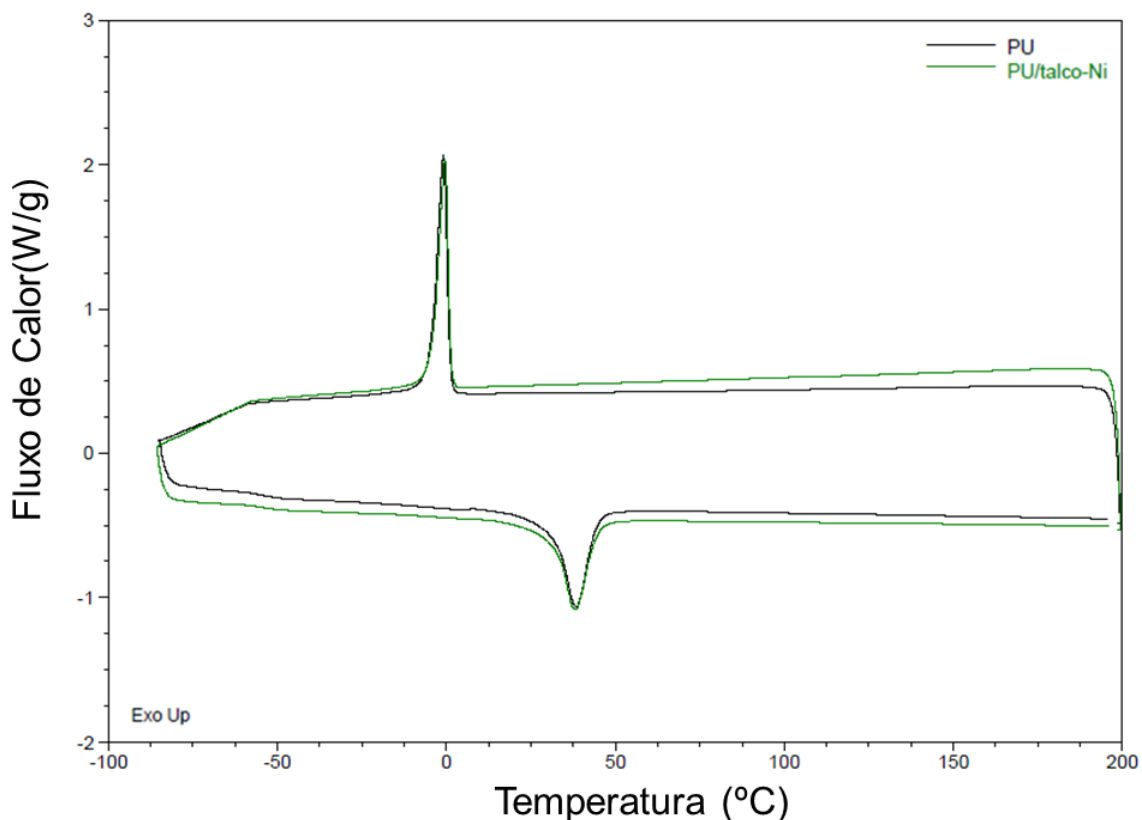
Figura 5.8. Histograma apresentando tamanho médio dos aglomerados de talco-Ni na matriz de PU.



5.2.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA)

Na Figura 5.8. estão mostradas as curvas de DSC para o PU puro e para o nanocompósito PU/talco-Ni. A temperatura de fusão do nanocompósito não sofreu mudança significativa quando comparada ao PU puro, ficando em 38°C, mesmo valor encontrado pelos autores (Prado, 2015; Dias, 2015; Dos Santos, 2015), quando sintetizaram nanocompósitos com talco sintético.

Figura 5.8. Curvas de DSC do PU puro e do nanocompósito PU/talco-Ni.



A temperatura de cristalização (T_c) para o nanocompósito e para o PU puro permaneceram constantes, levando em consideração a precisão do equipamento, sendo o PU puro $-0,86^\circ\text{C}$ e o nanocompósito $-0,47^\circ\text{C}$. A entalpia de cristalização foi $39,18 \text{ J/g}$ para o PU puro e $35,91 \text{ J/g}$ para o nanocompósito, mostrando cristalinidades semelhantes. O talco-Ni, ao formar o nanocompósito, tende a se aglomerar na matriz polimérica tornando os materiais mais frágeis (BAJSIC, 2012). Quando há um aumento da temperatura de cristalização de um nanocompósito há a indicação uma ação nucleante, conforme relatam Yousfi e colaboradores com os nanocompósitos produzidos pelo talco sintético A3 na matriz polimérica da blenda PP/PA6 (YOUSFI, 2014), Bajsic e colaboradores com os nanocompósitos produzidos por um talco natural numa matriz polimérica de TPU/PP (BAJSIC, 2014) e Dos Santos e colaboradores com nanocompósitos produzidos por talco sintético Fe_3O_4 com matriz polimérica de PU (DOS SANTOS, 2015). Os valores de entalpia de fusão foram $39,76 \text{ J/g}$ no PU e $36,96 \text{ J/g}$ no nanocompósito, acarretando nos valores de grau de cristalinidade iguais a $0,39\%$ para o PU e $0,71\%$ para o PU/talco-Ni.

Figura 5.9. (A) Curva TG e (B) curva DTG do PU puro e do nanocompósito PU/talco-Ni.

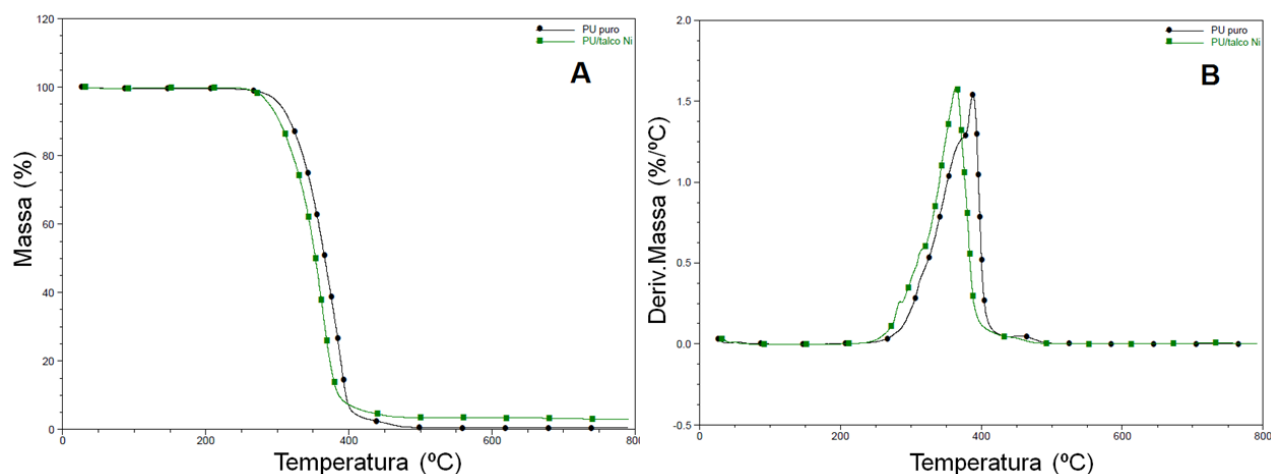


Tabela 5.2. Resultados térmicos por TGA do PU puro e do nanocompósito.

Amostra	T _{máx1} (°C)	T _{máx2} (°C)
PU puro	382	432
PU/talco-Ni	360	428

Os resultados das análises de TGA são mostrados na Figura 5.9. e na Tabela 5.2. Nas curvas de TG e DTG do PU é mostrado que o PU sofreu degradação em 2 estágio (primeiro e um ombro que sugere uma degradação). O primeiro estágio apresentou $T_{máx1} = 382^{\circ}\text{C}$ com 67% de perda de massa, restando apenas 0,4% de resíduo ao final da análise. Este estágio é atribuído ao segmento rígido da cadeia de PU.

O segundo estágio de decomposição apresentou $T_{máx2} = 432^{\circ}\text{C}$ com 19% de perda de massa, sendo atribuído ao segmento flexível da cadeia de PU (BAJSIC, 2014). Já o nanocompósito apresentou o mesmo perfil de degradação, com $T_{máx1} = 360^{\circ}\text{C}$ com 65% de perda de massa, restando 3% de resíduo. A adição do talco-Ni diminuiu a estabilidade térmica do nanocompósito. Isso pode ser intensificado pela presença de aglomerados de talco-Ni na matriz polimérica. O nanocompósito

também mostrou a presença do segundo estágio de decomposição em $T_{\text{máx}2} = 428^{\circ}\text{C}$ e 17% de perda de massa.

A quantidade de resíduo no nanocompósito foi superior que no PU puro. O resíduo pode ser atribuído ao talco que não sofre decomposição até 800°C por ser material inorgânico.

5.2.4. Análise dinâmico mecânica (DMA)

As curvas de tensão/deformação podem ser visualizados na Figura 5.10. e os dados de tensão, deformação e módulo estão relacionados na Tabela 5.2. e na Figura 5.11. O nanocompósito teve um valor maior de tensão e baixo de deformação quando comparado ao PU puro. Isso pode ser explicado pela reticulação formada entre o PU e o talco (PRADO, 2015; DIAS, 2015; POKHAREL, 2014).

Figura 5.10. Tensão/deformação do PU puro e do nanocompósito PU/talco-Ni.

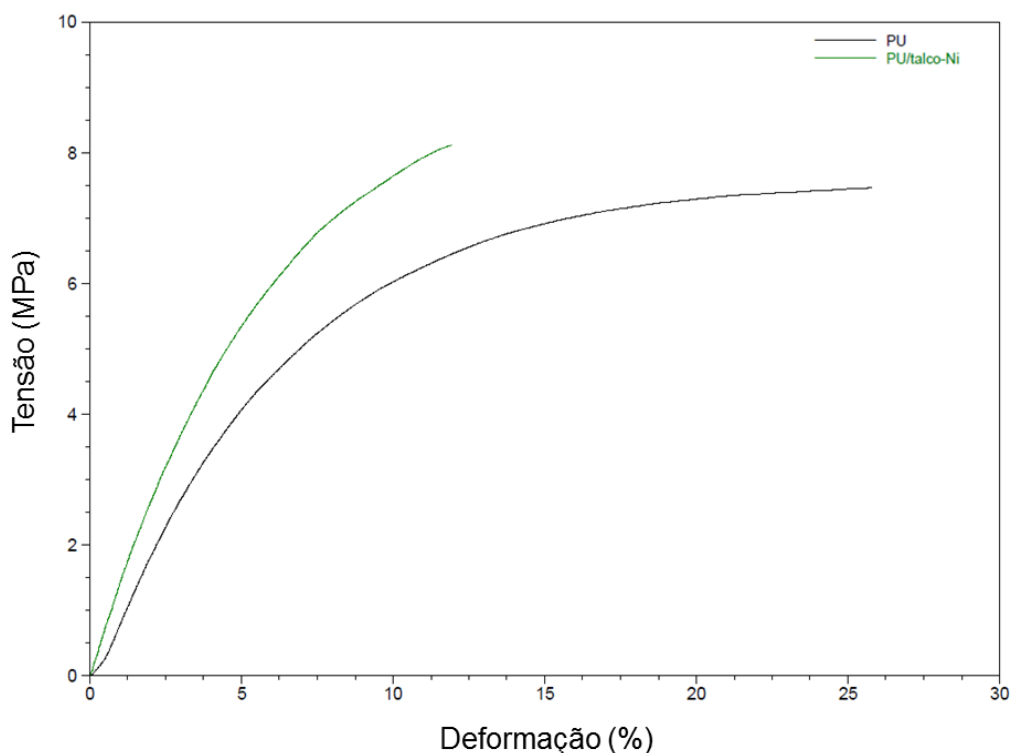
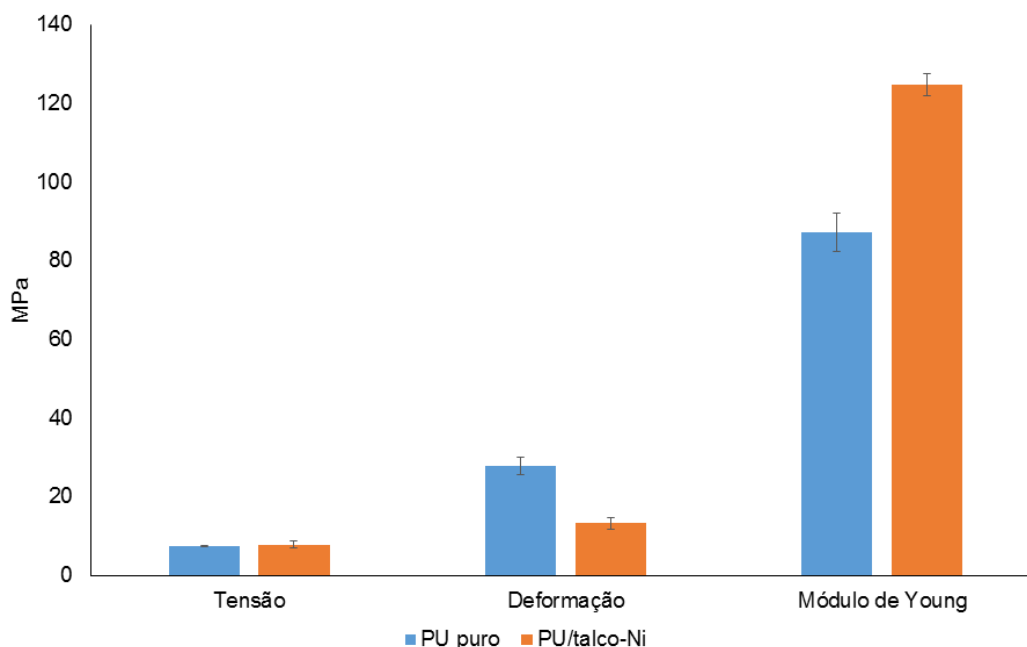


Tabela 5.3. Valores de tensão, deformação e módulo de Young para o PU puro e para o nanocompósito.

Amostra	Tensão (MPa)	Deformação (%)	Módulo de Young (MPa)
PU puro	$7,5 \pm 0,1$	$27,8 \pm 2,0$	$87,2 \pm 5,0$
MF PU/talco-Ni	$7,9 \pm 0,8$	$13,2 \pm 1,5$	$124,8 \pm 2,8$

Figura 5.11. Dados de tensão, deformação e módulo de Young do PU puro e do nanocompósito PU/talco-Ni.



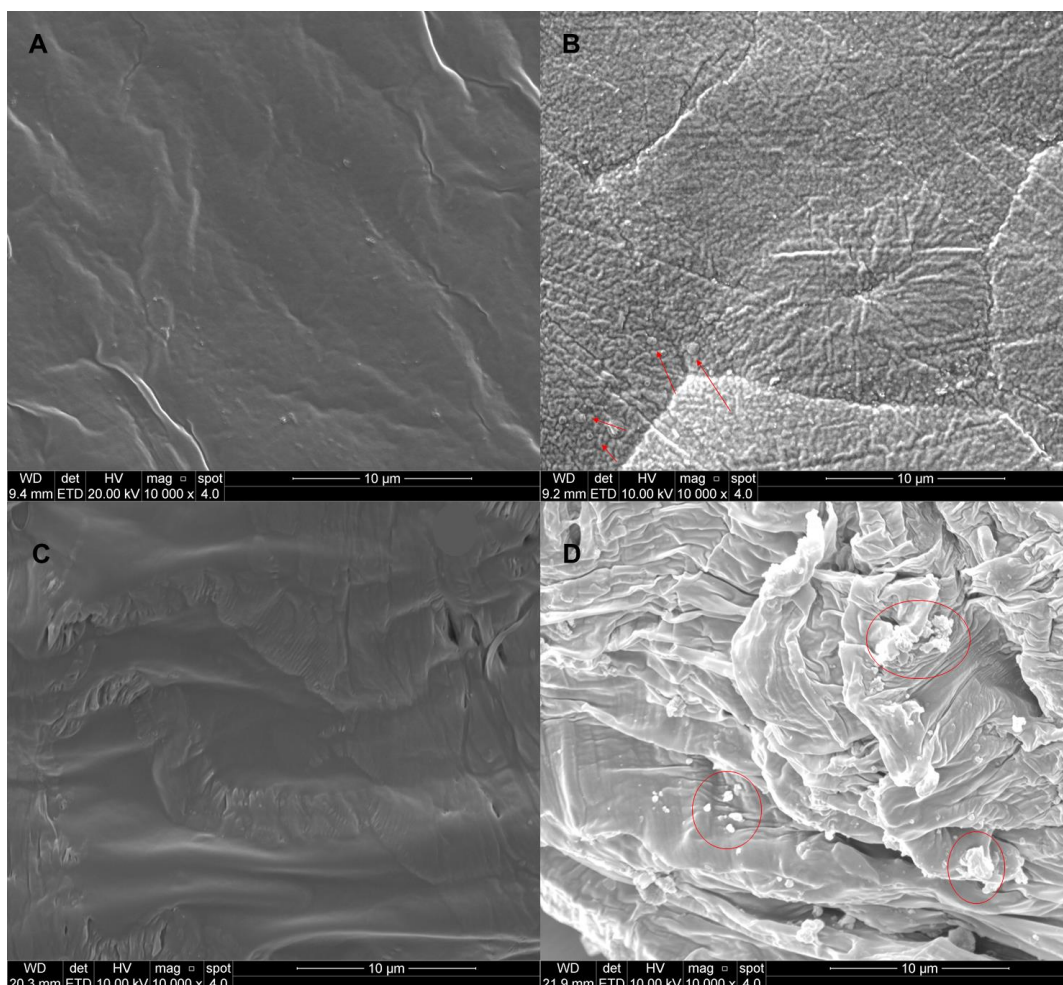
O movimento das cadeias dos materiais durante a deformação pode fazer com que ocorra a formação de aglomerados ou que o talco se ligue a outras cadeias de PU, o que pode causar uma dissipação de energia (POKHAREL, 2015). O aumento do valor de módulo de Young para o nanocompósito indica uma satisfatória interação da carga com a matriz (KIM, 2010; POKHAREL, 2015; FU, 2016). Este comportamento pode estar associado a energia coesiva que ocorre entre a carga e matriz devido à interação que ocorre pelas ligações de hidrogênio (DOS SANTOS, 2015; POKHAREL, 2015). Essa orientação sinérgica também é responsável pelo aumento da cristalinidade do material, aumentando sua resistência (POKHAREL,

2015; MOHAMMADI, 2016). O aumento do valor de módulo foi calculado em relação ao PU puro e o resultado obtido foi 43,13%.

5.2.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 5.12. são mostradas as micrografias de poliuretano puro e do nanocompósito nas formas superfície e fratura. Observando as micrografias do PU puro pode-se visualizar uma superfície lisa e uma superfície de fratura com cavidades desordenadas (PRADO, 2015) e com a adição da carga sugere a presença de uma estrutura cristalina de esferulito. Os talcos podem interagir com os segmentos do PU por meio dos Ni-OH e Si-OH presentes na superfície do talco sintético, permitindo uma boa dispersão não necessitando da adição de agentes de acoplamento (PRADO, 2015; DIAS, 2015). Essas alterações morfológicas aliadas à uma boa dispersão da carga e da interação carga-polímero afetam diretamente as propriedades térmicas e mecânicas (DOS SANTOS, 2015). Cargas uniformemente distribuídas na matriz evitam a criação de pontos de tensão, ajudando na mobilidade do material, o que ocorre com cargas esfoliadas/intercaladas o que tende a modificar as propriedades térmicas e mecânicas do material (PRADO, 2015; DIAS, 2015; KAYNAK, 2016; QIU, 2015).

Figura 5.12. Aumento de 10000x. Micrografias de superfície obtidas por MEV apresentando a microestruturas: (A) PU puro, (B) PU/talco-Ni. Micrografias apresentando a superfície de fratura: (C) PU puro e (D) PU/talco-Ni.

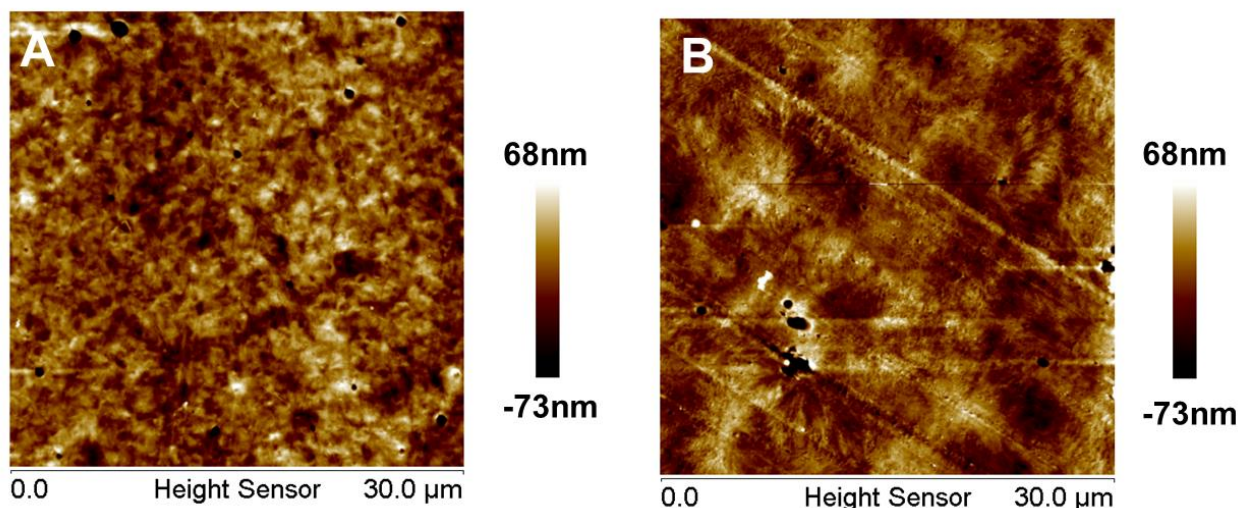


Para o nanocompósito as alterações morfológicas estão relacionadas com o equilíbrio das interações entre os segmentos rígido e flexível do PU, do PU com a carga ou da carga-carga (DOS SANTOS, 2015). A formação das marcas em formas de corda que aparecem na imagem feita por fratura está diretamente relacionadas com a resistência do material ao impacto e a deformações (LIU, 2014). A cristalização e a intensidade das ligações de hidrogênio afetam fortemente a morfologia dos polímeros (DOS SANTOS, 2015).

5.2.6. Microscopia de força atômica (AFM)

Na Figura 5.13. são apresentadas as micrografias obtidas no AFM apresentando a topografia para o PU puro e para o nanocompósito. A imagem representando o PU puro [Fig. 5.13 A] mostra regiões escuras e outras brilhantes, estando associadas aos segmentos flexíveis e rígidos, respectivamente (SANTAMARIA-ECHART, 2016). Na micrografia do nanocompósito PU/talco-Ni [Fig. 5.13 B] é possível observar um maior número de regiões brilhantes, o que caracteriza uma interação do talco-Ni com o segmento rígido da matriz de PU por ligações de hidrogênio (DIAS, 2018). Dos Santos (2015) relata que com a adição de quantidades de talco acima de 1 % as interações talco-polímero se tornam mais evidentes, o que pode provocar reorganização dos segmentos flexíveis e rígidos aumentando a miscibilidade entre o talco e cadeia polimérica devido as novas ligações de hidrogênio (DOS SANTOS, 2015).

Figura 5.13. Micrografias obtidas por AFM em modo contato: (A) PU puro e (B) PU/talco-Ni.



5.2.7. Conclusões Parciais

Os resultados obtidos na síntese e caracterização dos nanocompósitos de poliuretano base solventes (PU) e talco-Ni em pó, por mistura física, sob agitação magnética, mostraram que o talco foi bem incorporado na matriz de PU. O DRX mostrou a presença do pico em (001) para o nanocompósito, caracterizando a intercalação da carga na matriz polimérica. O nanocompósito PU/talco-Ni apresentou também a diminuição da intensidade do pico em 20° , característico da matriz pura, o que mostra a boa interação do talco. Essa característica também foi visualizada por Infravermelho, que no espectro do nanocompósito mostrou diferença na intensidade da banda 1044 cm^{-1} , característica da ligação Si-O-Si proveniente do talco. Foi observada também, uma baixa estabilidade térmica quando comparado ao PU puro. Isso pode estar associado com a forma intercalada do talco na matriz polimérica. Os resultados de tensão e deformação mostraram uma possível interação, por meio de ligações de hidrogênio, entre o talco e o PU, pois os valores de tensão ficaram acima da matriz pura, enquanto que os dados de deformação ficaram abaixo. O aumento do módulo de Young mostra que a interação da carga com a matriz foi satisfatória, por meio de ligações de hidrogênio. A morfologia das amostras sugere a formação de esferulitos para o PU/talco-Ni, tanto por MEV quanto por AFM. Portanto, após a análise dos resultados, é possível concluir que se pode preparar nanocompósitos PU/talco-Ni por mistura física. Comparando os resultados obtidos por mistura física aos obtidos por Prado (2015), quando sintetizou o mesmo nanocompósito, porém via polimerização *in situ*, percebe-se um ganho nas propriedades mecânicas do nanocompósito, não tendo alterações significativas nas propriedades térmicas do material.

5.3. DISPERSÕES AQUOSAS DE POLIURETANO (DPU) E NANOCOMPÓSITOS DE DPU/TSXNi – MISTURA FÍSICA A 2000 rpm

Os nanocompósitos de poliuretano base aquosa preparados por mistura física, tendem a apresentar resultados termomecânicos superiores aos sintetizados via polimerização *in situ* (DOS SANTOS, 2017; DIAS, 2018).

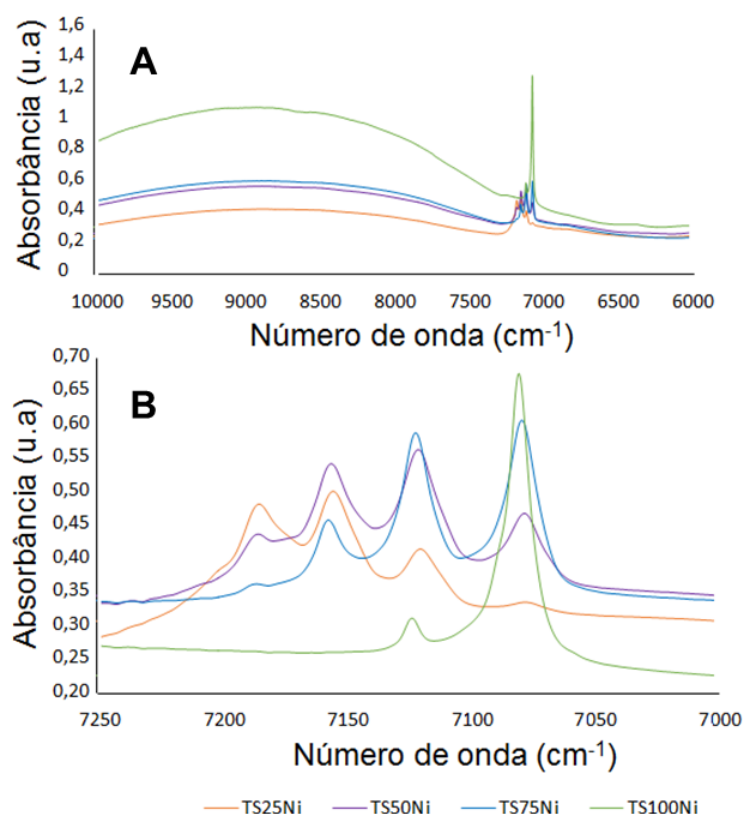
O talco-Ni é um filossilicato sintético que ao ser utilizado para a preparação de nanocompósitos de poliuretano base solvente (PU), ocasionou alterações morfológicas na matriz polimérica (PRADO, 2015). Talcos sintéticos com composição similar ao homólogo natural, tendo como metal o magnésio (Mg), quando utilizados para a preparação de nanocompósitos de poliuretano base solvente e base aquosa, mostraram alterações morfológicas e termomecânicas na matriz polimérica (DIAS, 2015; DIAS 2018). Por esta razão, buscou-se preparar talcos sintéticos com teores de Ni variados, tentando assim encontrar a melhor composição Mg/Ni para obtenção de nanocompósitos com propriedades térmicas e mecânicas melhoradas em relação à matriz pura.

Os resultados apresentados a seguir são referentes aos nanocompósitos preparados com matriz polimérica de poliuretano, sintetizado por dispersão aquosa (DPU). O talco utilizado nesta síntese foi talco-Ni, em forma de gel, com a proporção de Ni variada na sua composição (a variação do Ni na composição dos talcos foi de 25, 50, 75 e 100 %), sendo aqui referenciado como TSxNi. A quantidade de talco adicionada variou entre 1 % e 10 % em relação à massa da dispersão de poliuretano (DPU). Os nanocompósitos foram preparados via mistura física, utilizando agitação mecânica de 2000 rpm.

5.3.1. Espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FTIR/UATR)

A análise de FTIR para os talcos (TSxNi) foi feita numa faixa de 10000 a 400 cm^{-1} e analisada de acordo com suas bandas de maior importância, conforme mostram as Figuras 5.14. e 5.15.

Figura 5.14. Espetros de FTIR/UATR dos talcos.

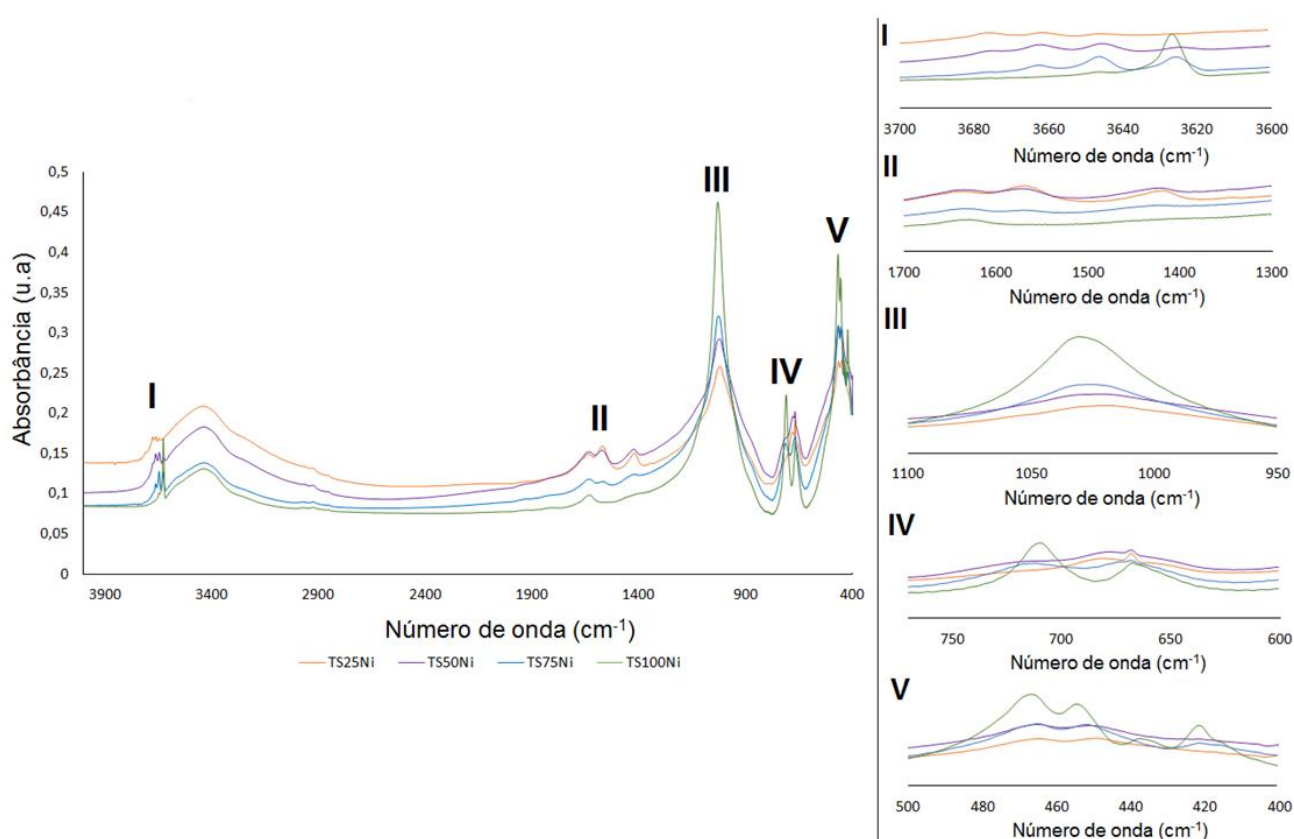


O espectro de FTIR para qualquer filossilicato que sofra substituição parcial do magnésio (Mg) por outra espécie metálica divalente mostra uma divisão no alongamento hidroxílico em até quatro picos, dependendo do grau de substituição (WILKINS, 1967, FERRAGE, 2003, PETIT, 2004). O espectro representado pela Figura 5.14. (A) e (B), mostra uma distribuição aleatória de duas espécies metálicas (Mg e Ni), que de altas a baixas frequências, as quatro bandas estão relacionadas

com o íon OH vibrando próximo das espécies 3Mg^{+2} , $2\text{Mg}^{+2}+\text{Ni}^{+2}$, $\text{Mg}^{+2} + 2\text{Ni}^{+2}$ e 3Ni^{+2} localizadas na camada octaédrica do mineral (WILKINS, 1967).

A divisão no alongamento hidroxílico está baseada na mudança da força da ligação entre o metal e o OH. Quanto mais cátions tendem a substituir o Mg da estrutura mineral original, menor será a divisão das bandas (WILKINS, 1967).

Figura 5.15. Espectros de FTIR/UATR dos talcos.



Os espectros mostrados pelas Figuras 5.14. (B) e 5.15. (I), representam a segunda e a primeira frequência do OH ligado aos metais Mg e Ni conforme as substituições, respectivamente. Os valores para as frequências encontradas são apresentados na Tabela 5.4. O alongamento do OH para um talco que apresenta os cátions Mg 100% substituídos por Ni, prevê a primeira frequência em 3627 cm^{-1} e a segunda frequência em 7080 cm^{-1} , representando a molécula de Ni_3OH . Para um talco com 75% dos cátions Mg substituídos, as frequências são 3647 cm^{-1} e 7122 cm^{-1} .

cm^{-1} , representando a molécula MgNi_2OH . Quando a substituição de cátions Mg é de 25%, as frequências são 3661 cm^{-1} e 7154 cm^{-1} , representando a molécula Mg_2NiOH (WILKINS, 1967; PETIT, 2004). Os dados da Tabela 5.3. para os talcos TS25Ni, TS75Ni e TS100Ni mostram valores de frequência muito próximos aos referenciados, confirmando a presença das moléculas Ni_3OH , MgNi_2OH e Mg_2NiOH nas estruturas dos respectivos talcos sintéticos.

Tabela 5.4. Frequência das bandas de infravermelho do alongamento OH ligado aos metais das estruturas de talco Mg/Ni.

Talcos sintéticos	Frequência do ion OH (cm^{-1})							
	1ºFrequência				2ºFrequência			
TS25Ni	-----	3644	3660	3676	7075	7119	7155	7184
TS50Ni	3625	3645	3662	3677	7077	7119	7156	7186
TS75Ni	3625	3645	3662	3676	7077	7121	7156	-----
TS100Ni	3626	3645	-----	-----	7080	7122	-----	-----

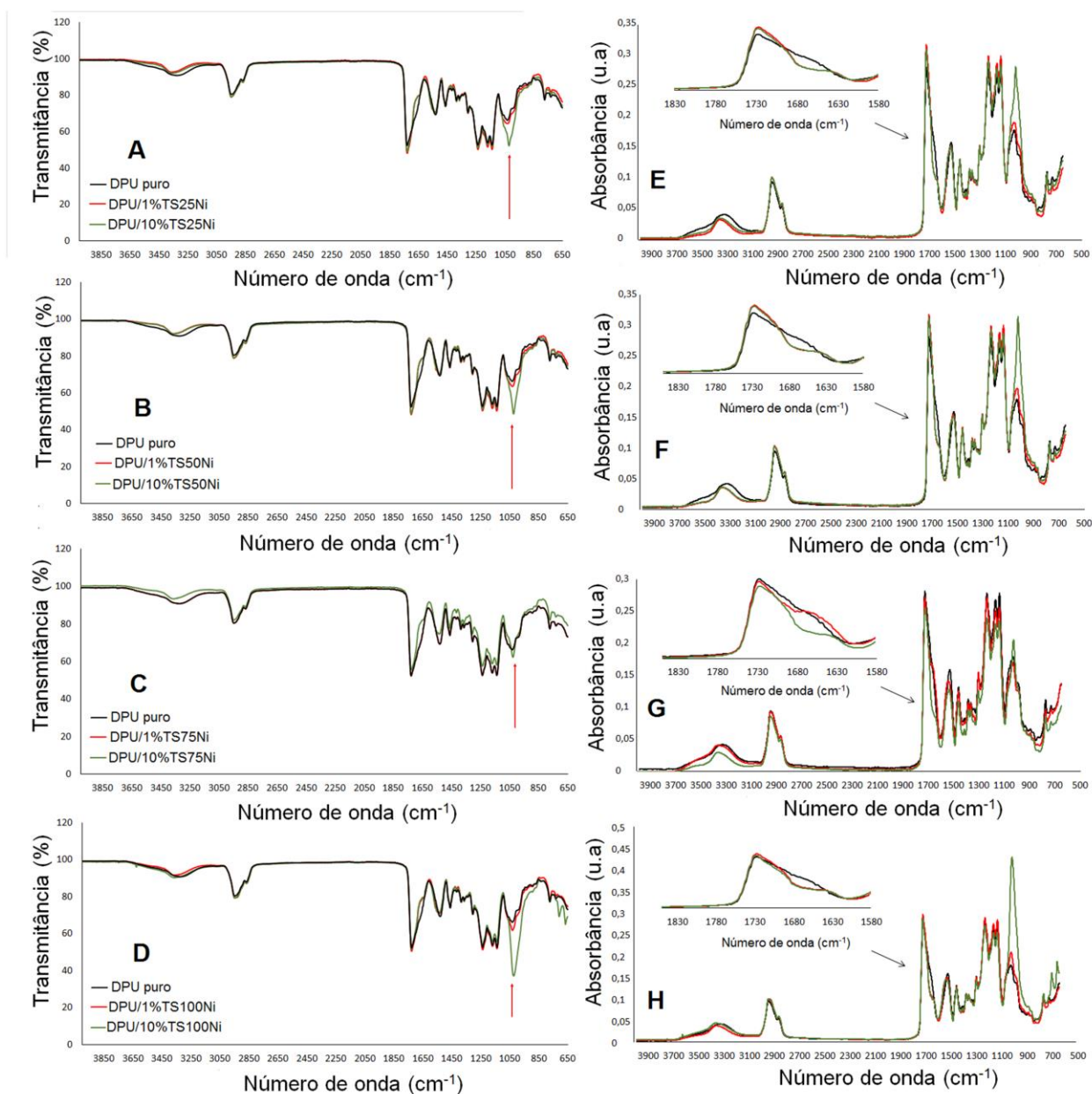
As frequências em 3676 cm^{-1} e 7185 cm^{-1} , são equivalentes a uma estrutura mineral que apresente em sua composição a molécula de Mg_3OH (WILKINS, 1967; PETIT, 2004; ZHANG, 2006). Essas bandas foram identificadas nos espectros dos talcos sintéticos TS25Ni e TS50Ni, o que se justifica pela composição destes minerais, que apresentam um percentual de Ni menor que o TS75Ni e TS100Ni.

Na Figura 5.15. (II) são apresentadas frequências na região de 1700 a 1300 cm^{-1} para os quatro talcos sintéticos. Essas frequências são características de deformação de OH devido à presença de água (CHABROL, 2010). Na Figura 5.15. (III) observou-se a região de sobreposição de Si-O e Si-O-Si com frequência em torno de 1025 cm^{-1} para TS25Ni, TS50Ni e TS75Ni e 1030 cm^{-1} para o TS100Ni (MARTIN, 1999; ZHANG, 2006; CHABROL, 2010; ULIAN, 2013). A região com frequência entre 800 cm^{-1} e 600 cm^{-1} mostrada na Figura 5.14. (IV), possui as bandas características de OH livre na estrutura dos talcos, variando suas

frequências em 710 cm^{-1} a 666 cm^{-1} para as quatro amostras de talcos sintéticos (MARTIN, 1999; ZHANG, 2006). As bandas na região de 470 cm^{-1} e 420 cm^{-1} apresentadas pela Figura 5.15. (V), representam a sobreposição Si-O-Si e a translação dos grupos OH com os átomos de oxigênio da folha octaédrica (MARTIN, 1999; ZHANG, 2006; CHABROL, 2010).

Todos os espectros de FTIR/UATR para os nanocompósitos, representados na Figura 5.16, apresentam as bandas características de poliuretano, sendo em 2936 cm^{-1} a banda característica do estiramento C-H dos grupos CH_3 e CH_2 uretânicos, em 1532 cm^{-1} corresponde a deformação do grupo H-N e em 1245 cm^{-1} é referente ao estiramento N-C (PRADO, 2015, DIAS, 2015; DIAS, 2016; DOS SANTOS, 2015). É possível visualizar a banda na região de 1630 cm^{-1} , que aparece em todos os espectros de nanocompósitos. Essa banda pode estar relacionada a deformação da ligação H-O-H de água intercalada nas folhas dos talcos (FARMER, 1958) ou também pode estar relacionada com as vibrações Si-O da molécula SiO_4 presente na estrutura dos talcos (ZHANG, 2006).

Figura 5.16. Espectros de FTIR/UATR dos nanocompósitos [A ao D] Transmitância; [E ao H] Absorbância.



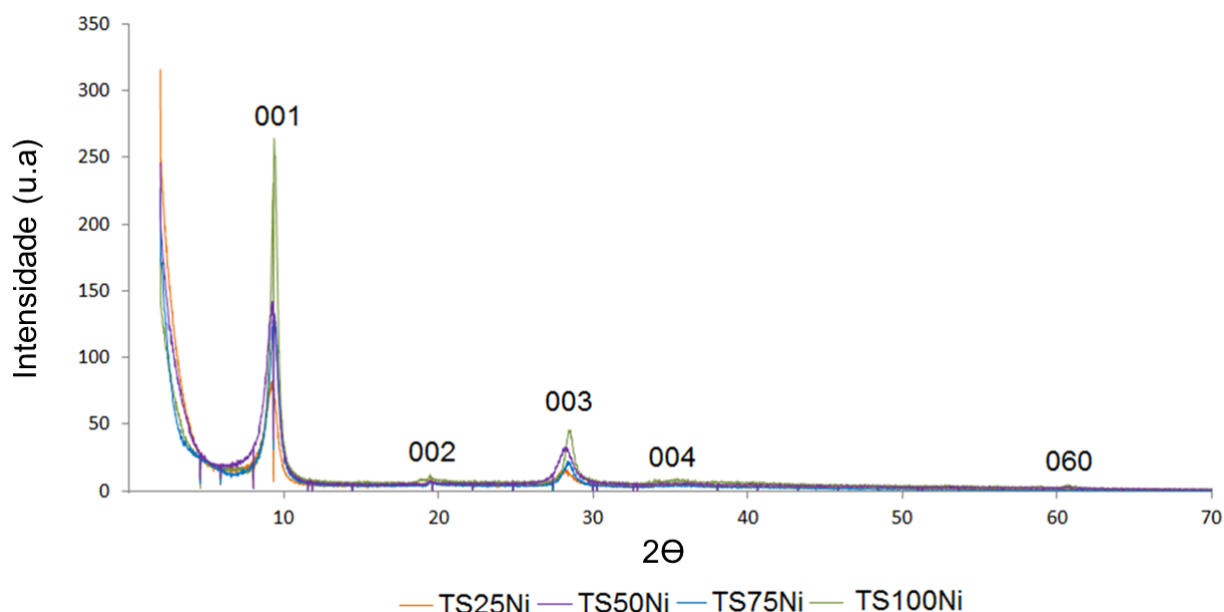
A banda com vibração em 1020 cm^{-1} sofre alterações na intensidade com o aumento na quantidade de talco adicionada. Essa banda representa a sobreposição de Si-O e Si-O-Si provenientes do talco (MARTIN, 1999; ZHANG, 2006; CHABROL, 2010; ULIAN, 2013). O aparecimento da banda em 1630 cm^{-1} e a

diferença na intensidade da banda em 1020 cm^{-1} comprova a boa interação dos talcos com a matriz polimérica de DPU.

5.3.2. Difratometria de raios x (drx) e microscopia eletrônica de transmissão (MET)

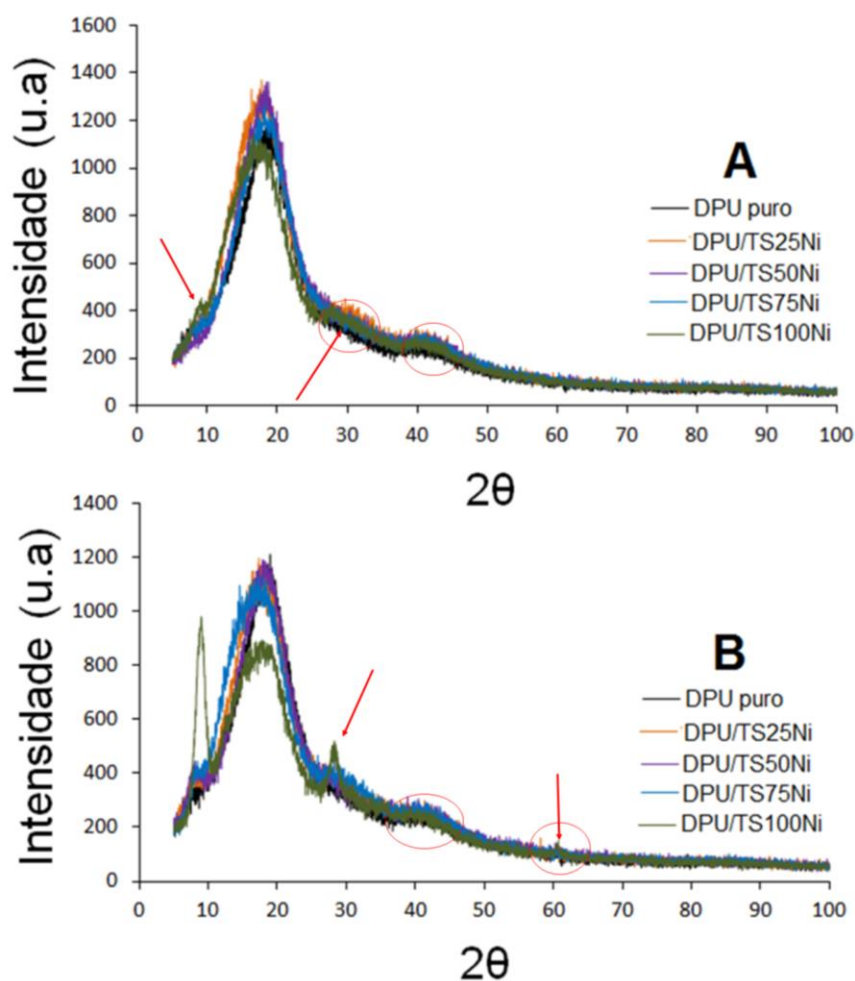
Na Figura 5.17. são mostrados os valores da distância inter-reticular (d) dos picos 001(9.5Å), 002(4.6 Å), 003(3.1 Å), 004 ($2,54\text{ Å}$) e 060(1.5 Å) característicos das amostras de talcos (TSxNi) (DUMAS, 2015). Conforme aumenta a quantidade de Ni nos talcos, estes ficam com picos mais intensos, formando assim talcos com maior cristalinidade (REINHOLDT, 2013).

Figura 5.17. Difratoograma de DRX dos talcos.



Na Figura 5.18. são apresentados os espectros de DRX dos nanocompósitos DPU/ TSxNi, onde é possível visualizar a boa interação das cargas com a matriz polimérica.

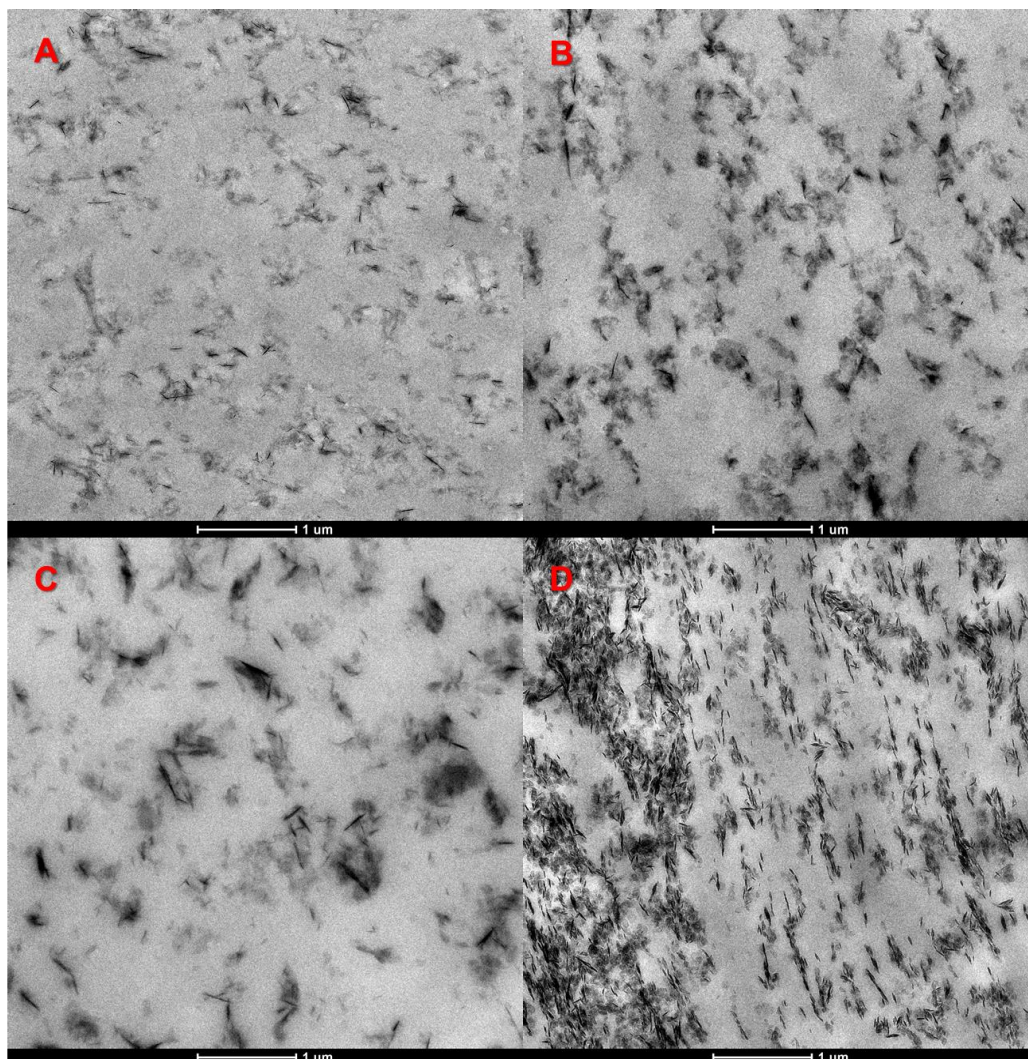
Figura 5.18. Difratomogramas de DRX do DPU e dos nanocompósitos. (A) nanocompósitos com adição de 1% de talcos. (B) nanocompósitos com adição de 10% de talcos.



Nos difratogramas dos nanocompósitos observou-se que o pico associado ao DPU ($2\theta = 10^\circ - 28^\circ$) diminui sua intensidade para os nanocompósitos de 1% e 10% (LEE, 2006). Este pico está associado ao segmento flexível da cadeia de DPU e essa diminuição de intensidade se mostra maior para os nanocompósitos com 10% de carga, diminuindo assim a cristalinidade das amostras (LEI, 2016). Ocorre também o aparecimento dos picos ($2\theta = 28^\circ$ e $2\theta = 41^\circ$) com a adição de 1% de talco, referentes aos planos (003) e (004) dos talcos puros (DIAS, 2018; DOS SANTOS, 2017; DUMAS, 2015). Com a adição de 10 % de talco surgem também os picos ($2\theta = 9^\circ$ e $2\theta = 61^\circ$), que são característicos dos planos (001) e (060) dos talcos puros, o que confirma a boa interação da carga com a matriz (DUMAS, 2015; DUMAS, 2016).

Na Figura 5.19. apresenta-se a interação dos talcos na matriz de DPU evidenciando a boa distribuição dos talcos. As amostras contendo os talcos TS25Ni e TS50Ni apresentaram caráter mais esfoliado devido a quantidade de Mg na sua composição. DIAS (2015) e colaboradores, observaram comportamento semelhante em nanocompósitos de PU base solvente e talco-Mg. Os talcos ST75Ni e ST100Ni já mostram uma organização nas micrografias, sendo essa característica devido à presença maior de Ni nas composições. Comportamento semelhante foi apontado por PRADO e colaboradores (PRADO, 2015).

Figura 5.19. Micrografias obtidas por MET dos nanocompósitos com adição de 10% de talcos. (A) DPU/TS25Ni; (B) DPU/TS50Ni; (C) DPU/TS75Ni; (D) DPU/TS100Ni.



5.3.3. ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TGA)

Os resultados de TGA podem ser observados na Figura 5.20. e na Tabela 5.5. As amostras apresentam dois, três e quatro estágios de degradação, o primeiro é atribuído a evaporação de água e oligômeros num intervalo de temperatura entre 200 °C e 280 °C, o segundo num intervalo de temperatura entre 305 °C e 350 °C, sendo a degradação do segmento rígido, o terceiro entre 380 °C e 450 °C, sendo a degradação atribuída ao segmento flexível (HAN, 2014; DU, 2014) e o quarto estágio de degradação pode estar atribuído a degradação térmica do resíduo (WANG, 2016), ocorrendo num intervalo de temperatura entre 400 °C e 475 °C.

Figura 5.20. Curvas de TGA [A ao D] e de DTG [E ao H] do DPU e dos nanocompósitos.

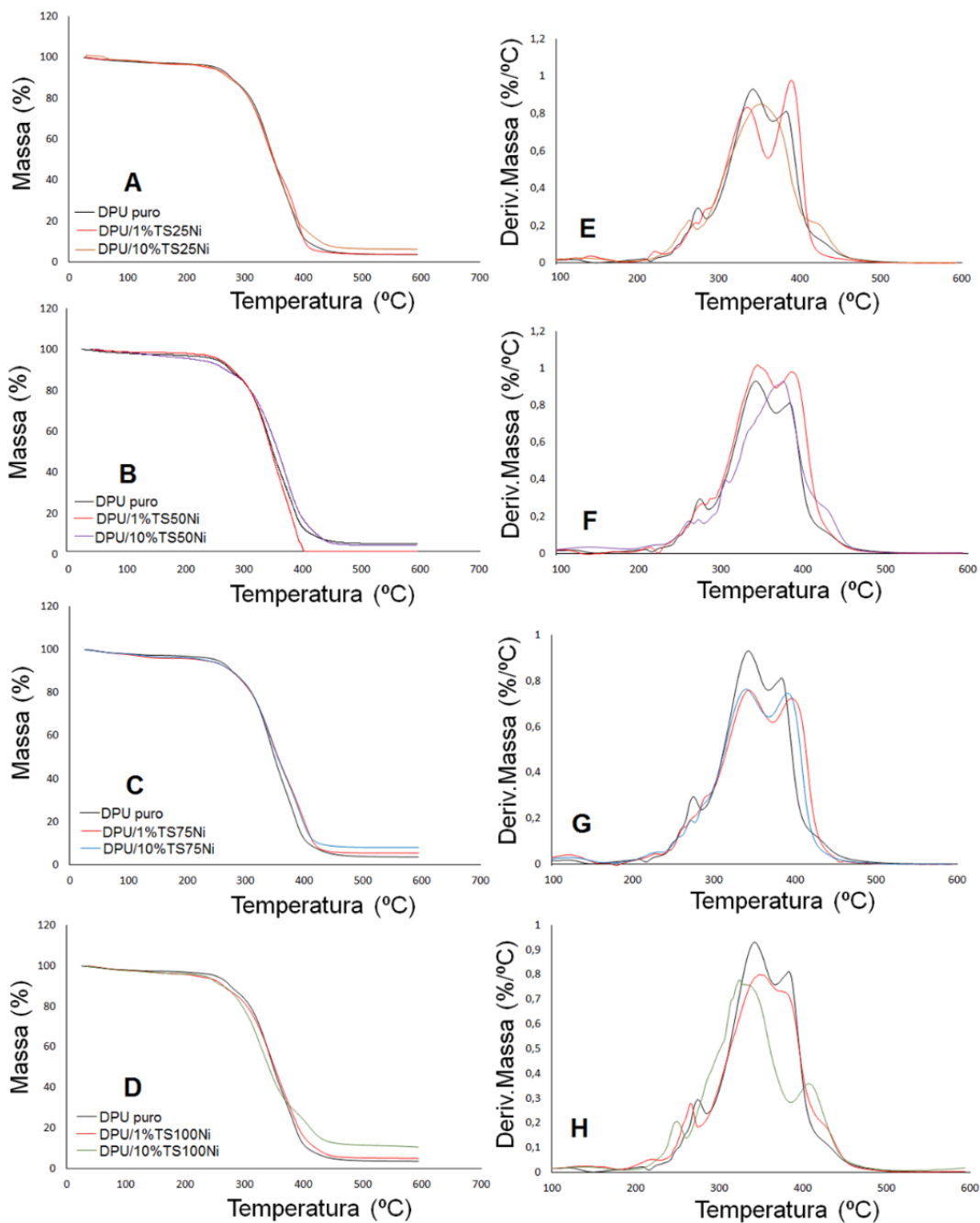


Tabela 5.5. Resultados de TGA para o DPU e para os nanocompósitos.

Amostra	T _{máx 1} (°C)	Perda de massa 1 (%)	T _{máx 2} (°C)	Perda de massa 2 (%)	T _{máx 3} (°C)	Perda de massa 3 (%)	T _{máx 4} (°C)	Perda de massa 4 (%)	Resíduo (%)
DPU puro	274	9	339	52	386	24	418	8	4
DPU/TS25Ni 1%	xxx	xxx	333	54	391	37	xxx	xxx	4
DPU/TS50Ni 1%	xxx	xxx	342	66	391	43	xxx	xxx	4
DPU/TS75Ni 1%	xxx	xxx	340	55	403	33	xxx	xxx	5
DPU/TS100Ni 1%	266	8	339	47	386	24	453	11	5
DPU/TS25Ni 10%	263	8	361	64	425	20	xxx	xxx	5
DPU/TS50Ni 10%	274	8	382	59	447	22	xxx	xxx	5
DPU/TS75Ni 10%	xxx	xxx	335	55	395	32	xxx	xxx	8
DPU/TS100Ni 10%	258	7	347	62	422	17	633	2	9

Nas curvas TG e DTG do DPU é mostrado que o DPU sofreu degradação em 4 estágios. O primeiro estágio apresentou $T_{máx1} = 274$ °C com 9 % de perda de massa, restando apenas 4 % de resíduo ao final da análise. Este estágio é atribuído à degradação de oligômeros e evaporação de água (HAN, 2014). O segundo estágio de decomposição apresentou $T_{máx2} = 339$ °C com 52 % de perda de massa, sendo atribuído ao segmento rígido da cadeia de DPU. O terceiro estágio de decomposição apresentou $T_{máx3} = 386$ °C com 24 % de perda de massa, sendo atribuído ao segmento flexível da cadeia de DPU (BAJSIC, 2014). O quarto estágio de degradação apresentou $T_{máx4} = 418$ °C com 8 % de perda de massa, sendo atribuído a degradação térmica do resíduo (WANG, 2016).

Já os nanocompósitos DPU/TS25Ni, DPU/TS50Ni e DPU/TS75Ni, com a adição de 1 % de talco, apresentaram 2 estágios de degradação referentes ao segmento rígido e flexível da cadeia de DPU. Essas temperaturas foram mais baixas na degradação do segmento rígido e iguais ou mais altas para o segmento flexível.

As perdas de massa para o segmento rígido nos nanocompósitos DPU/TS25Ni, DPU/TS50Ni e DPU/TS75Ni foram iguais a 54 %, 66 % e 55 %, respectivamente. Enquanto que para o segmento flexível as perdas de massa nos nanocompósitos DPU/TS25Ni, DPU/TS50Ni e DPU/TS75Ni foram iguais a 37 %, 43 % e 33 %, respectivamente. Esse efeito mostra que as hidroxilas localizadas nas bordas das folhas do talco interagem com o segmento rígido da cadeia de DPU (DIAS, 2018a). A amostra de DPU/TS100Ni apresentou o mesmo perfil de degradação do DPU puro, com quatro estágios de degradação tendo temperaturas iguais ou maiores que a matriz. As perdas de massa referentes aos 4 estágios de degradação foram 8 %, 47 %, 24 % e 11 %, mostrando que a presença do talco com maior quantidade de Ni na composição deixa o material mais resistente termicamente (PRADO, 2015).

Os nanocompósitos com adição de 10 % dos talcos, as temperaturas iniciais de degradação aumentaram em relação ao DPU puro, sendo mais estáveis termicamente (HAN, 2014). Os nanocompósitos com TS25Ni e TS50Ni apresentaram 3 estágios de degradação, enquanto que o nanocompósito com TS75Ni mostrou 2 estágios de degradação. Os valores de perda de massa foram 8 %, 64 % e 20 % para o DPU/TS25Ni, 8 %, 59 % e 22 % para o DPU/TS50Ni e 55 % e 32 % para o DPU/TS75Ni, mostrando maior estabilidade térmica que o DPU puro (WANG, 2016). O nanocompósito DPU/TS100Ni mostrou 4 estágios de degradação com temperaturas superiores ao DPU puro e com perdas de massa de 7 %, 62 %, 17 % e 2 % para cada estágio de degradação. A perda de 62 % é referente ao segmento rígido da cadeia, mostrando assim que o talco está interagindo fortemente com os grupos uretano por meio das hidroxilas da sua superfície (DIAS, 2018a). DOS SANTOS (2017) observou aumento na estabilidade térmica de nanocompósitos DPU/Fe₃O₄ para 5 % de adição do talco sintético. As partículas em um compósito devem estar bem distribuídas para que aumente a resistência térmica do filme (KIM, 2014).

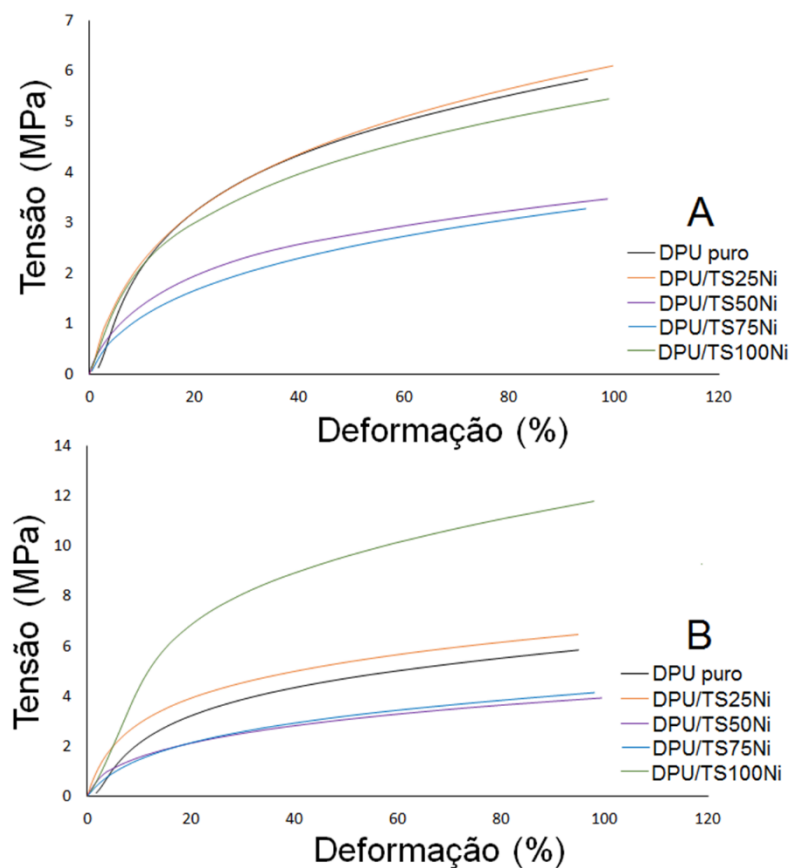
A quantidade de resíduo no DPU foi igual a 4 % e nos nanocompósitos com adição de 1 % dos talcos foi de 4% para o TS25Ni, 4 % para o TS50Ni, 5% para o TS75Ni e 5 % para o TS100Ni. Para a adição de 10 % dos talcos foi de 5 % para o TS25Ni, 5 % para o TS50Ni, 8 % para o TS75Ni e 9 % para o TS100Ni. A quantidade de resíduo nos nanocompósitos foram superiores que no DPU puro. O

resíduo pode ser atribuído ao talco que não sofre decomposição até 800 °C por ser material inorgânico.

5.3.4. ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA (DMA)

Os resultados mecânicos são apresentados nas Figuras 5.21., 5.22., 5.23 e na Tabela 5.6. É possível observar que para as quantidades de 1 % e 10 % dos talcos houve aumento na rigidez, sendo mais acentuados nos nanocompósitos de 10 % [Fig.5.21.B], variando de $20,49 \pm 1,6$ MPa para o DPU puro para $46,75 \pm 3,9$ MPa para DPU/TS100Ni.

Figura 5.21. Resultados de tensão x deformação para o DPU e para os nanocompósitos. (A) Nanocompósitos com adição de 1 % de talcos. (B) Nanocompósitos com adição de 10 % de talcos.

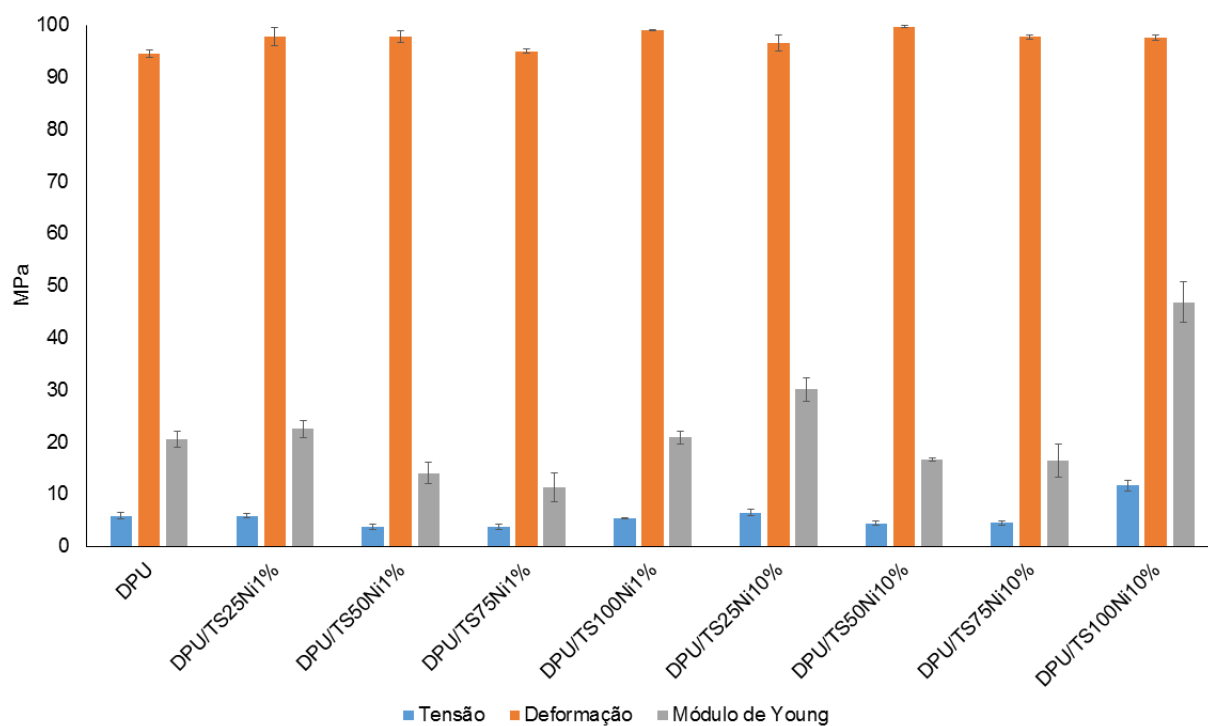


Os nanocompósitos com 1 % dos talcos na sua composição [Fig. 5.21. A] também obtiveram aumento nos valores de módulo, porém mais baixos em relação ao aumento obtido em nanocompósitos com 10 % de talco. Esse comportamento pode estar associado a energia coesiva que ocorre entre as cargas e matriz devido à forte interação por meio das ligações de hidrogênio (DOS SANTOS, 2015; POKHAREL, 2015). Os nanocompósitos DPU/TS50Ni e DPU/TS75Ni, para ambas porcentagens, obtiveram valores de módulo inferiores à matriz pura. Isso pode estar associado à interação carga-carga mais efetiva para esses nanocompósitos. O mesmo foi observado por MOHAMMADI ABBAS (2016) nos nanocompósitos de PU/Fe₂O₃ funcionalizados.

Tabela 5.6. Resultados de DMA para o DPU e para os nanocompósitos.

Amostra	Tensão (MPa)	Deformação (%)	Módulo de Young (MPa)
DPU puro	5,9 ± 0,7	94,5 ± 0,7	20,5 ± 1,6
DPU/TS25Ni 1%	5,9 ± 0,4	97,8 ± 1,7	22,5 ± 1,6
DPU/TS50Ni 1%	3,7 ± 0,5	97,8 ± 1,2	14,0 ± 2,0
DPU/TS75Ni 1%	3,7 ± 0,6	95,0 ± 0,4	11,3 ± 2,7
DPU/TS100Ni 1%	5,4 ± 0,1	99,0 ± 0,1	20,9 ± 1,2
DPU/TS25Ni 10%	6,5 ± 0,6	96,6 ± 1,5	30,1 ± 2,2
DPU/TS50Ni 10%	4,4 ± 0,4	99,6 ± 0,2	16,6 ± 0,3
DPU/TS75Ni 10%	4,5 ± 0,4	97,7 ± 0,5	16,4 ± 3,2
DPU/TS100Ni 10%	11,6 ± 1,0	97,5 ± 0,5	46,8 ± 3,9

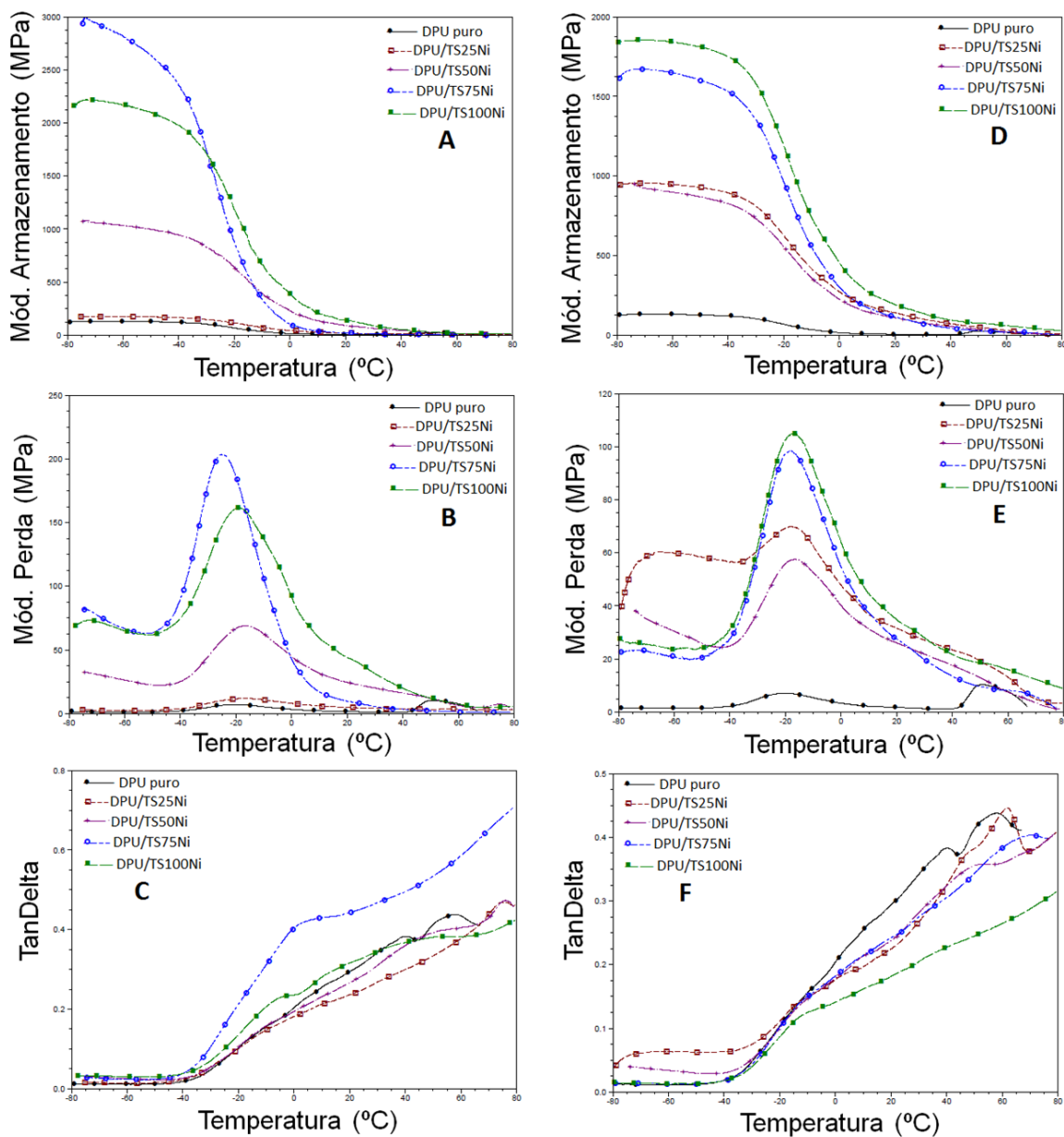
Figura 5.22. Resultados de DMA para o DPU e para os nanocompósitos.



As amostras de nanocompósitos obtiveram valores de deformação iguais ou superiores a matriz pura, mostrando uma boa dispersão dos talcos na matriz de DPU (PRADO, 2015; DIAS, 2015). Essa boa dispersão também é evidenciada pelos valores de tensão dos nanocompósitos preparados com 10 % de talco. Geralmente, quantidades elevadas de talco tendem a ter maior interação talco-talco do que talco-polímero, o que pode indicar uma ação de reticulação das cargas (KIM, 2014; POKHAREL, 2014). DOS SANTOS (2017), mostrou que quantidades elevadas de talco sintético (40 %) podem produzir nanocompósitos com valores de tensão superiores à matriz pura, o que tende a aumentar a resistência do filme (DOS SANTOS, 2017). Esses resultados podem estar associados ao método de preparação dos nanocompósitos, pois utilizando a mistura física a interação talco-polímero é mais eficiente (DOS SANTOS, 2017; DIAS, 2018) do que o método de preparação *in situ*, onde a possibilidade de formação de ligações cruzadas entre o talco e matriz é maior devido a reação química do processo (PRADO, 2015; DIAS, 2015).

Os resultados de E' , E'' e $\tan \delta$ para o DPU puro e os nanocompósitos, são apresentados na Figura 5.23. Os valores de módulo de armazenamento (E') [Fig.5.23. A e D] aumentam significativamente com o aumento da quantidade de carga (MISHRA, 2010; WANG, 2016) e com o teor de Ni na composição do talco, indicando que a presença do Ni melhora a interação do talco na matriz pura de DPU. Comparando os nanocompósitos DPU/TS25Ni (1 % = 172 MPa e 10 % = 912 MPa), DPU/TS100Ni (1 % = 2086 MPa e 10 % = 1814 MPa) com o DPU puro (128 MPa) observou-se esse elevado aumento no módulo de armazenamento. Nas análises de perda E'' [Fig. 5.23. C e E], notou-se a presença de dois picos para o DPU puro (7 MPa e 10 MPa) aos quais acredita-se serem referentes aos segmentos flexível e rígido da matriz, respectivamente (KIM, 2003). Conforme ocorre a adição dos talcos o segundo pico sofre um deslocamento para TS25Ni (12 MPa e 3 MPa) e TS50Ni (69 MPa e 7 MPa) com a adição de 1 %. Para TS75Ni (203 MPa) e TS100Ni (161 MPa) a energia do primeiro pico aumenta significativamente e o segundo pico tende a desaparecer. O desaparecimento do segundo pico indica que a interação dos talcos com maior teor de Ni na composição é mais efetiva, sendo esta interação na região rígida da matriz de DPU. Com a adição de 10 % dos talcos, o segundo pico não aparece para nenhum nanocompósito, mostrando que a quantidade de carga está diretamente relacionada com a boa dispersão na matriz polimérica. O aumento das energias no módulo de perda foi também observado por DOS SANTOS (2017) e DIAS (2018). A temperatura do pico no módulo de perda é atribuída a T_g da matriz pura e dos nanocompósitos. A variação dos valores de T_g está relacionada a mobilidade das cadeias, podendo ser ocasionada pela efetividade da interação talco-polímero (WANG, 2016).

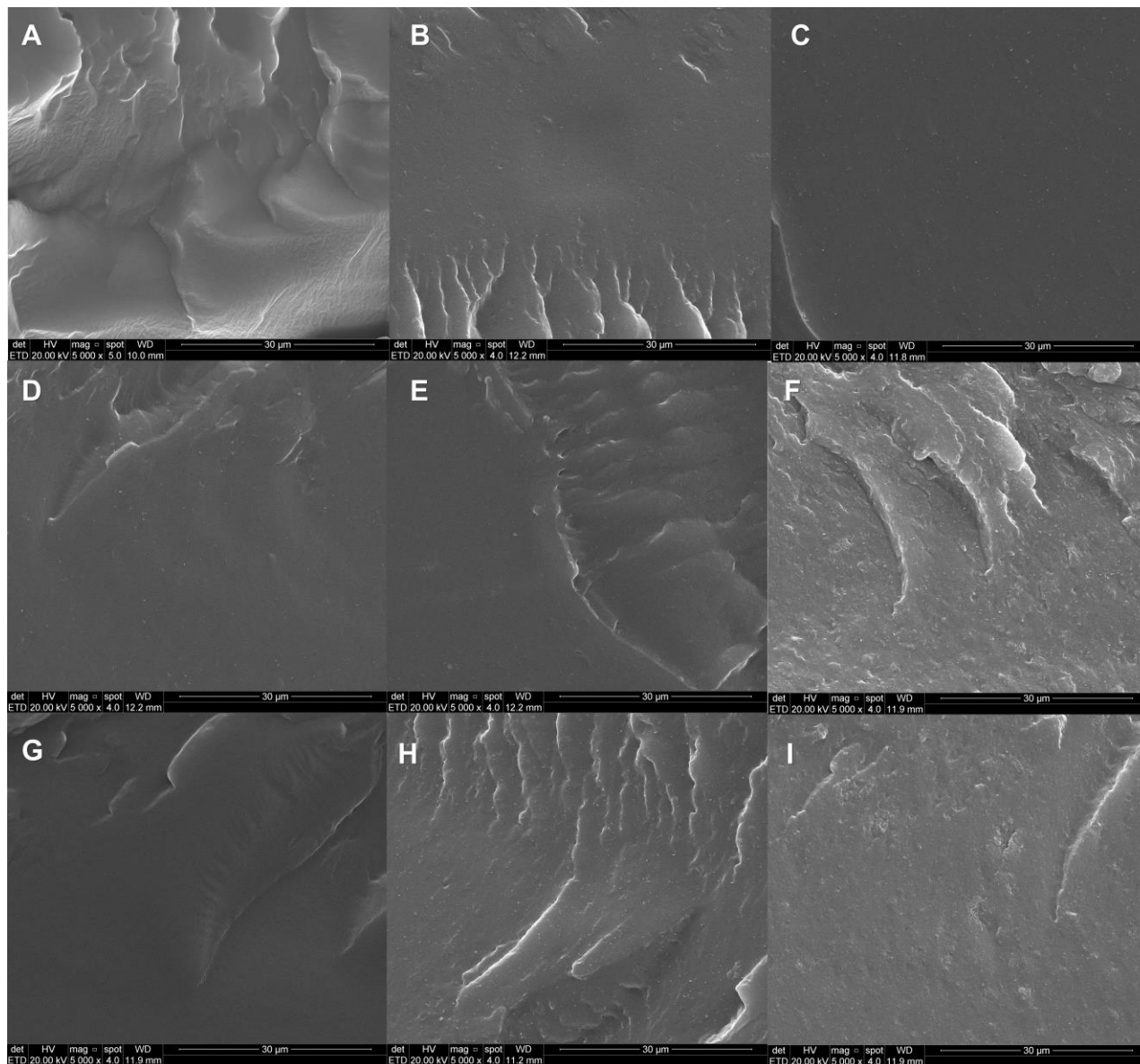
Figura 5.23. Resultados de módulo de armazenamento, módulo de perda e TanDelta para o DPU e para os nanocompósitos [A ao C] Nanocompósitos com adição de 1 % de talcos. [D ao F] Nanocompósitos com adição de 10 % de talcos.



5.3.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Na Figura 5.24. são mostradas as micrografias para o DPU puro e para os nanocompósitos com adição de 1 % e 10 % dos talcos TSxNi.

Figura 5.24. Micrografias obtidas por MEV apresentando a superfície de fratura. (A) DPU; [B ao E – adição de 1 % de talcos]. (B) DPU/TS25Ni; (C) DPU/TS50Ni; (D) DPU/TS75Ni; (E) DPU/TS100Ni. [F ao I – adição de 10 % de talcos]. (F) DPU/TS25Ni; (G) DPU/TS50Ni; (H) DPU/TS75Ni; (I) DPU/TS100Ni.

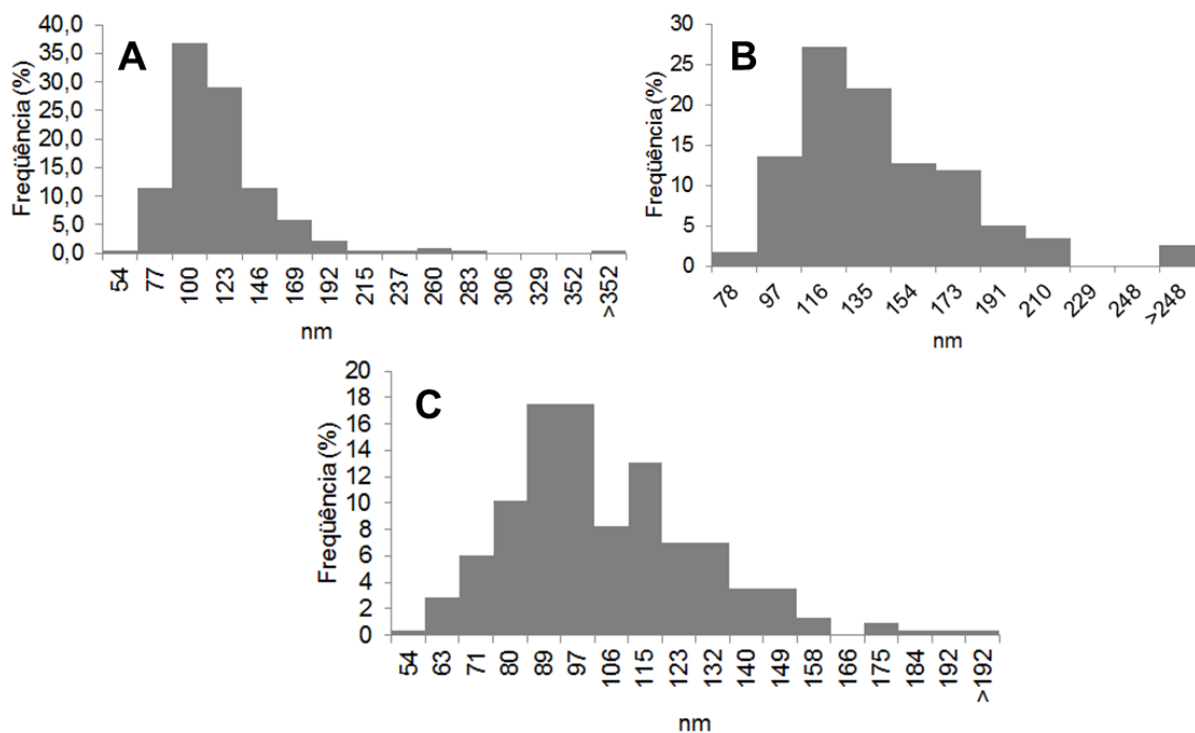


Todas as amostras apresentam fissuras devido às fraturas feitas com nitrogênio líquido. As micrografias dos nanocompósitos apresentam superfícies rugosas como a matriz de DPU pura. Todos os talcos apresentaram uma distribuição homogênea mostrando que o DPU pode estar interagindo na superfície das folhas dos talcos (LEI, 2016). Os nanocompósitos DPU/TS25Ni, DPU/TS75Ni e DPU/TS100Ni mostram fragmentos de cargas bem distribuídas por toda a matriz

polimérica (DIAS, 2018). O nanocompósito DPU/TS50Ni, não apresentou pontos de aglomeração de carga. A boa distribuição dos talcos na matriz acarreta em melhorias nas propriedades mecânicas, como foi citado anteriormente. Esse mesmo comportamento foi observado por PENG (2011), com nanocompósitos de DPU com AT, uma argila mineral fibrilar natural.

Na Figura 5.25. é mostrado os histogramas de distribuição dos tamanhos de partículas para as amostras de nanocompósitos com adição de 10% dos talcos. A distribuição estatística das partículas de talco visíveis na fratura da amostra DPU/TS25Ni 10% [Fig. 5.25. F] mostra que 89% das partículas variam na faixa de tamanho 77-168 nm, com tamanho médio de 108 ± 38 nm (média $\pm$ desvio padrão; $n= 220$) e tamanho mínimo de 54 nm e máximo de 375 nm. A distribuição estatística das partículas de talco visíveis na fratura da amostra DPU/TS75Ni 10% [Fig. 5.25. H] mostra que 87% das partículas variam na faixa de tamanho 97-190 nm, com tamanho médio de 129 ± 37 nm (média $\pm$ desvio padrão; $n= 118$) e tamanho mínimo de 78 nm e máximo de 267 nm. A distribuição estatística das partículas de talco visíveis na fratura da amostra DPU/TS100Ni 10% [Fig. 5.25. I] mostra que 81% das partículas variam na faixa de tamanho 80-139 nm, com tamanho médio de 100 ± 25 nm (média $\pm$ desvio padrão; $n= 314$) e tamanho mínimo de 54 nm e máximo de 201 nm. A amostra de DPU/TS50Ni 10% [Fig. 5.25. G] não apresentou partículas de talco visíveis na fratura analisada.

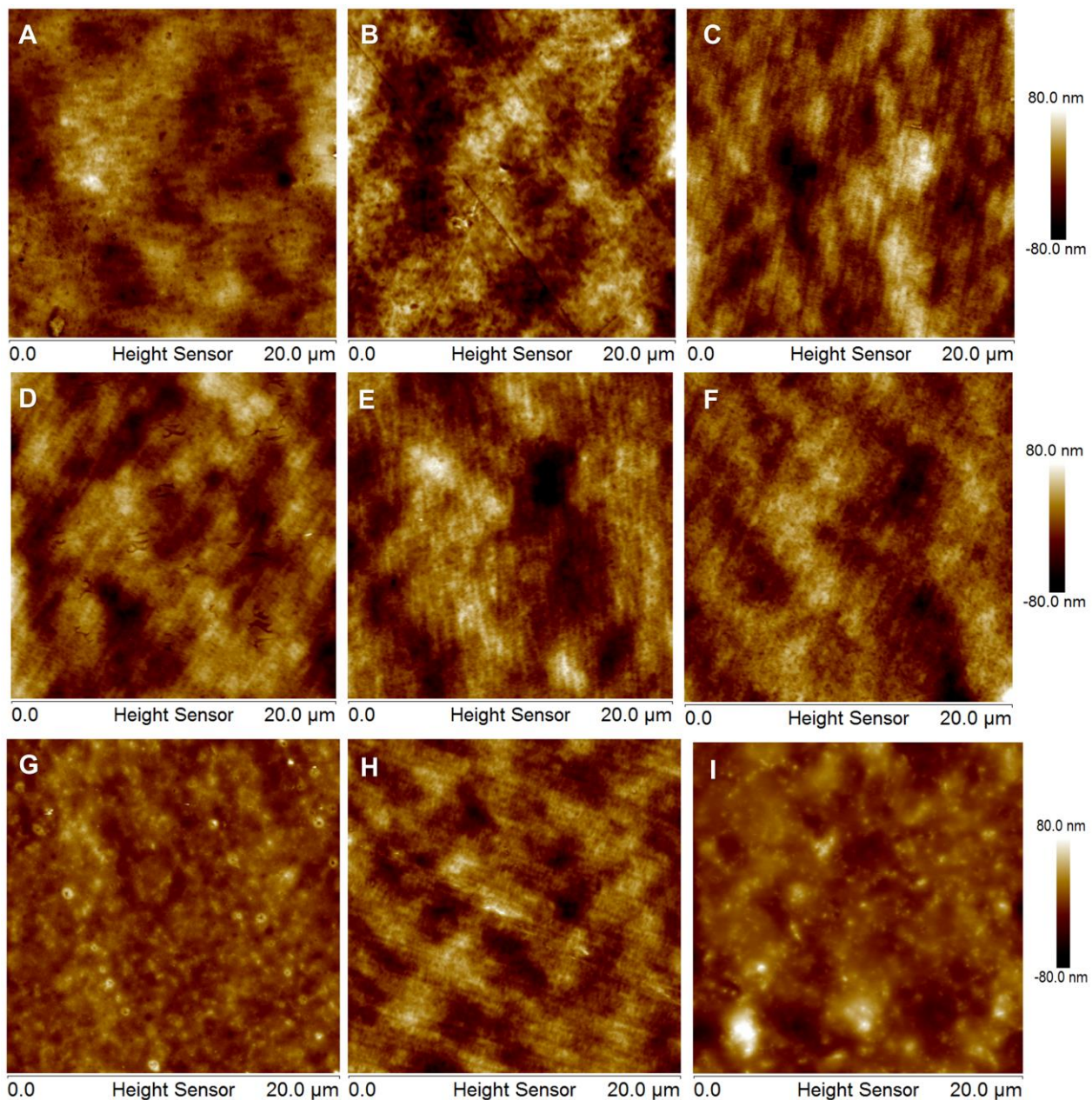
Figura 5.25. Histograma apresentando o tamanho das partículas dos nanocompósitos. (A) DPU/TS25Ni 10%, (B) DPU/TS75Ni 10% e (C) DPU/TS100Ni 10%.



5.3.6. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

Na Figura 5.26. são mostradas as micrografias obtidas por AFM para todas as amostras de nanocompósitos e de DPU puro.

Figura 5.26. Micrografias obtidas por AFM em modo contato. (A) DPU; [B ao E – adição de 1 % de talcos]. (B) DPU/TS25Ni; (C) DPU/TS50Ni; (D) DPU/TS75Ni; (E) DPU/TS100Ni. [F ao I – adição de 10 % de talcos]. (F) DPU/TS25Ni; (G) DPU/TS50Ni; (H) DPU/TS75Ni; (I) DPU/TS100Ni.



Na matriz de DPU são observadas regiões escuras e brilhantes, nas quais correspondem a domínios amorfos (segmentos flexíveis) e domínios cristalinos (segmentos rígidos), respectivamente (SANTAMARIA-ECHART, 2016). Com a adição dos talcos pode ocorrer rearranjos na estrutura da matriz, sendo a interação talco/DPU e talco/talco mais intensa com maiores quantidades de talco (DOS SANTOS, 2017). Nas amostras com 10 % de talco, é possível visualizar pontos

brilhantes mais intensos na superfície da matriz, podendo representar partículas dos talcos sintéticos aglomeradas na forma talco/talco (ZHANG, 2013).

5.3.7. Conclusões Parciais

Na tentativa de melhorar a interação talco-polímero, utilizando como matriz polimérica poliuretano base aquosa (DPU), foram preparados nanocompósitos, por mistura física via agitação mecânica com velocidade de agitação de 2000 rpm. Para sintetizar estes nanocompósitos, foram utilizados talcos sintéticos, na forma de gel, contendo diferentes quantidades de Ni na com posição (TSxNi). As quantidades de Ni variaram em 25 % (TS25Ni), 50 % (TS50Ni), 75 % (TS75Ni) e 100 % (TS100Ni). Os talcos foram adicionados nas proporções de 1 % e 10 % em relação à massa de DPU. Os nanocompósitos preparados mostraram boa interação dos talcos com a matriz de DPU. A interação dos talcos foi confirmada por Infravermelho pela intensidade da banda em 1630 cm^{-1} e em 1020 cm^{-1} , características da estrutura de talco. Por DRX, os picos característicos de talco em (001) e (060) apareceram para o nanocompósito preparado com adição de 10 %. Ocorreu interação também para as adições de 1 % de talco, sendo visíveis pelo aparecimento dos picos (003) e (004). O talco TS100Ni apresentou forma intercalada na matriz de DPU para ambas as porcentagens. Os demais talcos mostraram uma possível distribuição de forma esfoliada, não aparecendo os picos referentes ao talco nas análises de DRX. Os nanocompósitos formados com adição de 10 % dos talcos apresentaram melhor estabilidade térmica quando comparados as adições de 1% para os talcos TS25Ni, TS50Ni e TS75Ni. Com 1% de adição de TS100Ni a estabilidade térmica foi aumentada. Isso pode ser característica da elevada concentração de Ni na composição dos talcos. Os valores de módulo de Young foram maiores que a matriz pura para ambas as porcentagens de adição, mostrando uma interação via ligações de hidrogênio entre os talcos e o DPU. Os resultados de tensão foram maiores para os nanocompósitos preparados com adição de 10 % dos talcos, evidenciando que quando bem distribuída a carga, as interações talco-PU podem incrementar as propriedades mecânicas. O módulo de armazenamento também foi superior para as duas porcentagens de adição em relação ao DPU puro,

sendo mais acentuado para 10 %. O módulo de perda apresentou uma maior interação dos talcos com concentração maior de Ni. Os valores atribuídos a T_g foram mais baixos que a matriz para adição de 1 % de carga, mostrando uma interação talco-polímero efetiva, enquanto que com 10 % a T_g foi maior, causada por uma interação talco-talco mais forte, aumentando a mobilidade das cadeias. Pelas análises morfológicas, foi possível observar a boa dispersão das cargas na matriz, tendo um aumento na rugosidade dos nanocompósitos com 1 % de adição.

Podemos concluir que a quantidade de Ni na composição do talco influencia nas propriedades térmicas e mecânicas nos nanocompósitos produzidos. A velocidade de agitação em 2000 rpm se mostrou satisfatória para a preparação de nanocompósitos de DPU com reforço de talco a base de Ni. Esses resultados também foram superiores aos comparados com os nanocompósitos preparados com PU base solvente e talco-Ni em pó via mistura física.

5.4. DISPERSÕES AQUOSAS DE POLIURETANO (DPU) E NANOCOMPÓSITOS DE DPU/TSMg-vinho – MISTURA FÍSICA A 2000 rpm

Os nanocompósitos de DPU/TSMg-vinho foram preparados por mistura física a 2000rpm. Esse talco tem adsorvido em sua superfície um corante natural do vinho tinto, a antocianina. O uso deste talco como reforço no preparo de nanocompósitos tem o intuito de melhorar a degradação da matriz polimérica.

5.4.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO DPU E DOS NANOCOMPÓSITOS DPU/TSMg-vinho (TGA)

Os resultados de TGA podem ser observados na Tabela 5.7. As amostras apresentam três estágios de degradação, o primeiro num intervalo de temperatura entre 50 °C e 300 °C devido à evaporação de água e da degradação de oligômeros, o segundo entre 300 °C e 400 °C, devido à degradação dos segmentos rígidos e o

terceiro entre 400 °C e 500 °C, sendo referente à decomposição térmica do segmento flexível (HAN, 2014; DU, 2014).

Tabela 5.7. Resultados de TGA para o DPU e para os nanocompósitos DPU/TSMg-vinho.

Amostra	T_{máx1} (°C)	Perda de massa 1 (%)	T_{máx2} (°C)	Perda de massa 2 (%)	T_{máx3} (°C)	Perda de massa 3 (%)	Resíduo (%)
DPU puro	268	9	355	43	432	42	0,7
DPU/TSMg- vinho 1%	198	16	355	43	426	39	2
DPU/TSMg- vinho 3%	214	11	345	43	413	42	0,2
DPU/TSMg- vinho 5%	167	15	349	49	413	39	0,1
DPU/TSMg- vinho 10%	201	13	350	50	457	36	0,3

Nos resultados de análise termogravimétrica o DPU apresentou 3 estágios de degradação, com a $T_{máx1} = 268$ °C, $T_{máx2} = 355$ °C e $T_{máx3} = 432$ °C. A perda de massa nesses estágios foram 9%, 43% e 42%, restando 0,7% de resíduo. Os nanocompósitos preparados com talco TSMg-vinho com adição de 1 e 5% de talco apresentaram o primeiro estágio de degradação com temperaturas menores que o DPU e as temperaturas dos demais estágios foram similares. Com adição de 3 % de talco, a temperatura do primeiro estágio de degradação foi superior à do DPU, porém este nanocompósito se mostrou menos resistente termicamente. O nanocompósito com 10% de adição do talco apresentou os maiores valores das temperaturas de degradação, sendo o que apresenta maior resistência térmica. Os valores de perda de massa para cada estágio de degradação neste nanocompósito foram de 13%, 50% e 36%, respectivamente, tendo 0,3% de resíduo no final da degradação. Essa resistência térmica está associada a boa dispersão do talco na matriz polimérica e a formação de uma estrutura em rede devido a presença das

hidroxilas nas bordas das folhas do talco sintético, o que favorece a interação talco polímero.

Resultados semelhantes foram observados com nanocompósitos de poliuretano/talco sintético fluorescente, onde o aumento da quantidade de talco variou de 1% a 5%, tendo aumento na temperatura inicial de degradação em até 22 °C (DIAS, 2018b). Os nanocompósitos de poliuretano base aquosa preparados por mistura física, tendem a apresentar resultados termomecânicos superiores aos sintetizados via polimerização *in situ* (DOS SANTOS, 2017; DIAS, 2018a).

5.5. DISPERSÕES AQUOSAS DE POLIURETANO (DPU) E NANOCOMPÓSITOS DE DPU/TSK-vinho – MISTURA FÍSICA A 2000 rpm

Da mesma forma que os nanocompósitos de DPU/TSMg-vinho, os nanocompósitos de DPU/TSK-vinho foram preparados por mistura física a 2000rpm com o talco tendo a corante antocianina adsorvido em sua superfície, com o propósito de melhorar a degradação da matriz polimérica.

5.5.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO DPU E DOS NANOCOMPÓSITOS DPU/TSK-vinho (TGA)

Os resultados de TGA podem ser observados na Tabela 5.8. As amostras apresentam três estágios de degradação, da mesma forma que ocorreu com TSMg-vinho, com o primeiro intervalo de temperatura entre 50 °C e 300 °C, o segundo entre 300 °C e 370 °C e o terceiro entre 375 °C e 500 °C (HAN, 2014; DU, 2014).

Tabela 5.8. Resultados de TGA para o DPU e para os nanocompósitos DPU/TSK-vinho.

Amostra	T_{máx1} (°C)	Perda de massa 1 (%)	T_{máx2} (°C)	Perda de massa 2 (%)	T_{máx3} (°C)	Perda de massa 3 (%)	Resíduo (%)
DPU puro	268	9	355	43	432	42	0,7
DPU/TSK-vinho 1%	192	12	352	35	409	49	3
DPU/TSK-vinho 3%	213	12	356	35	411	49	3
DPU/TSK-vinho 5%	198	12	352	35	429	49	3
DPU/TSK-vinho 10%	204	12	315	35	430	49	3

Os nanocompósitos mostraram temperaturas iniciais de degradação superiores ao DPU puro para todas amostras nos dois primeiros estágios de degradação. Isso mostra que a interação do talco com a matriz de DPU ocorre no segmento rígido da cadeia (DIAS, 2018a). O nanocompósito com adição de 10% de TSA-K-vinho apresentou melhor estabilidade térmica que os demais nanocompósitos e que o DPU, sendo o material de maior resistência térmica dentre os analisados (HAN, 2014; WANG, 2016). Os valores de perda de massa deste nanocompósito foram 12%, 35% e 49% para cada estágio de degradação, restando 3% de resíduo.

5.5.2. Conclusões Parciais

Os nanocompósitos preparados com o talco TSMg-vinho apresentaram resultados térmicos semelhantes a matriz pura de DPU para 1 e 5 % de adição de talco. Com 3 % de TSMg-vinho a resistência térmica diminuiu e com 10 % aumentou, evidenciando que o TSMg-vinho pode auxiliar na degradação de nanocompósitos com até 3 % de talco. O nanocompósito com 10 % de TSMg-vinho mostrou-se resistente termicamente em comparação com a amostra de DPU.

O TSAK-vinho mostrou-se um talco que interfere na estabilidade térmica do DPU, pois para todas as adições testadas houve aumento na temperatura inicial de degradação, sendo esse aumento mais acentuado para 10% de TSAK-vinho, mostrando que o talco favorece a degradação do DPU.

CONCLUSÕES

Talcos-Ni sintéticos com proporção de Ni diferentes (TS25Ni (25% Ni), TS50Ni (50 %Ni), TS75Ni (75 %Ni) e TS100Ni (100% Ni)), na forma de pó e em gel foram obtidos e caracterizados. Com esses talcos foram preparados novos nanocompósitos PU/talco-Ni via mistura física obtendo-se materiais com ganho nas propriedades mecânicas e sem perda de propriedades térmicas quando comparados com nanocompósitos preparados via polimerização *in situ*.

Também foram obtidos e caracterizados novos talcos sintéticos a base de magnésio com corante natural proveniente do vinho tinto adsorvido nestes nanotalcos-Mg. A adsorção do corante tem como intuito a utilização de resíduos de uva que possuem alto impacto ambiental em cidades da França. Os usos desses talcos com corante natural adsorvido, podem melhorar a interação com a matriz polimérica de PU auxiliando na degradação de materiais. Estes novos filossilicatos foram usados na obtenção de novos nanocompósitos poliméricos incrementando as propriedades térmicas e resistência mecânica da matriz polimérica auxiliando na minimização de impactos ambientais.

REFERÊNCIAS

ADEOSUN, S. O; Lawal, G. I; Balogun, S. A; Akpan, E. I. Review of Green Polymer Nanocomposites. **Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering**, v. 11, p. 385-416, 2012.

AKINDOYO, J. O; et al. Polyurethane types, synthesis and applications - a review. **RSC Advances**, v. 6, p. 114453–114482, 2016.

ALEXANDRE, M; Dubois, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v. 28, p. 1 – 63, 2000.

BALDEYROU-BAILLY, Armelle. **Etude expérimentale et modélisation de la stabilité des phyllosilicates soumis à un fort gradient thermique. Test dans le contexte du site géothermique de Soultz-sous-Forêts**. Estransburgo. 2003. 304p. Tese (Geoquímica-Mineralogia). Ecole et observatoire des sciences de la terre, l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, França.

BAJSIC, E. M; Rek, V; Pavic, B. O. The influence of talc content on the thermal and mechanical properties of thermoplastic polyurethane/polypropylene blends. **Journal of Elastomers & Plastics**, p. 1–22, 2012.

BAJISIC, E. G; Rek, V; Cosic, I. Preparation and Characterization of Talc Filled Thermoplastic Polyurethane/Polypropylene Blends. **Hindawi Publishing Corporation Journal of Polymers**, v. 289283, p. 1 – 9, 2014.

BEHRENDT, G; Naber, B. W. The chemical recycling of polyurethanes (review). **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 44, p. 3-23, 2009.

CASTILLO, L. A; Barbosa, S. E; Capiati, N. J. Influence of Talc Genesis and Particle Surface on the Crystallization Kinetics of Polypropylene/Talc Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 126, p. 1763–1772, 2012.

CASTILLO, L; et al. Thermoplastic starch films reinforced with talc nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 95, p. 664– 674, 2013.

CHABROL, K; et al. Functionalization of synthetic talc-like phyllosilicates by alkoxyorganosilane grafting. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, p. 9695–9706, 2010.

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

CHIU, C. W; et al. Intercalation strategies in clay/polymer hybrids. **Progress in Polymer Science**, v. 39, p. 443–485, 2014.

CHOUDALAKIS, G; Gotsis, A. D. Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review. **European Polymer Journal**, v. 45, p. 967–984, 2009.

CLAVERIE, M; et al. Synthetic Talc and Talc-Like Structures: Preparation, Features and Applications. **Chemistry A Europe Journal**, v. 24, p. 519 – 542, 2018.

COUTINHO, F. M. B; Delpech, M. C; Santos, C. C; Almeida, R. B. L. Síntese e caracterização de dispersões aquosas de poliuretanos à base de copolímeros em bloco de poli(glicol etilênico) e poli(glicol propilênico). **Quim. Nova**, v. 31, p. 1437-1443, 2008.

DA SILVA, V. D; et al. Synthesis and characterization of polyurethane/titanium dioxide nanocomposites obtained by in situ polymerization. **Polym. Bull**, v. 70, p. 1819–1833, 2013.

DECARREAU, A; Mondesir, H; Besson, G. Synthesis and stability of Mg and Ni stevensite, kerolite and talcs between 80°C and 240°C. **C. R. Acad. Sci. II**, v. 308, p. 301–306, 1989.

DIAS, G; et al. Synthetic silico-metallic mineral particles (SSMMP) as nanofillers: comparing the effect of different hydrothermal treatments on the PU/SSMMP nanocomposites properties. **Polym. Bull**, p. 1 – 16, 2015.

DIAS, G; et al. Comparing Different Synthetic Talc as Fillers for Polyurethane Nanocomposites. **Macromol. Symp**, v. 367, p. 136–142, 2016.

DIAS, G; et al. Analyzing the influence of different synthetic talcs in waterborne polyurethane nanocomposites obtainment. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 46107, p. 1-8, 2018a.

DIAS, G; et al. Synthetic talc as a new platform for producing fluorescent clay polyurethane nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 158, p. 37-45, 2018b.

DOS SANTOS, L. M; et al. New magnetic nanocomposites: Polyurethane/ Fe_3O_4 -synthetic talc. **European Polymer Journal**, v. 69, p. 38-49, 2015.

DOS SANTOS, L. M; et al. Waterborne polyurethane/ Fe_3O_4 -synthetic talc composites: synthesis, characterization, and magnetic properties. **Polym. Bull**, p. 1-16, 2017.

DU, H; et al. Synthesis and Characterization of Waterborne Polyurethane Adhesive from MDI and HDI. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 110, p. 1396–1402, 2008.

DU, Y. F; et al. Effect of poly(sodium 4-styrenesulfonate) modified carbon black on the dispersion and properties of waterborne polyurethane nanocomposites. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 454, p. 1–7, 2014.

DUMAS, A; et al. Phyllosilicates synthesis: A way of accessing edges contribution in NMR and FTIR spectroscopies. Example of synthetic talc. **Phys Chem Minerals**, v. 40, p. 362-373, 2013a.

DUMAS, A; et al. Synthetic talc advances: Coming closer to nature, added value, and industrial requirements. **Applied Clay Science**, v. 85, p. 8-18, 2013b.

DUMAS, A; Mizrahi, M; Martin, F; Requejo, F. G. Local and Extended-Order Evolution of Synthetic Talc during Hydrothermal Synthesis: Extended X-ray

Absorption Fine Structure, X-ray Diffraction, and Fourier Transform Infrared Spectroscopy Studies. **Crystal Growth & Design**, v. 15, p. 5451–5463, 2015.

DUMAS, A; et al. Fast-Geomimicking using Chemistry in Supercritical Water. **Angewandte Chemie**, v. 128, p. 1 – 5, 2016.

EBRAHIMI, M. V; Barikani, M; Mohaghegh, M. S. Synthesis and Properties of Ionic Polyurethane Dispersions: Influence of Polyol Molecular Weight. **Iranian Polymer Journal**, v. 15, p. 323-330, 2006.

EFSTATHIOU, K. Synthesis and characterization of a Polyurethane Prepolymer for the development of a novel Acrylate-based polymer foam. Budapest University of Technology and Economics (BME), 2011. Disponível em: <www.nkmetal.com.cy/images/pages/company.../BME.pdf>. Acesso em: janeiro de 2018.

ENGELS, H. W; et al. Polyurethanes: Versatile Materials and Sustainable Problem Solvers for Today's Challenges. **Angew. Chem. Int. Ed**, v. 52, p. 9422 – 9441, 2013.

FARMER, V. C. The infra-red spectra of talc, saponite, and hectorite. *Mineral Mag*, v. 31, p. 829-845, 1958.

FERRAGE, E; et al. Cation site distribution in clinocllores: a NIR approach. **Clay Minerals**, v. 38, p. 329–338, 2003.

FIORENTINO, B; et al. Chemical modification routes of synthetic talc: Influence on its nucleating power and on its dispersion state. **Applied Clay Science**, v. 109 –110, p. 107–118, 2015.

FU, H; Whang, Y; Li, X; Chen, W. Synthesis of vegetable oil-based waterborne polyurethane/silverhalloysite antibacterial nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 126, p. 86 – 93, 2016.

HAN, Y; Chen, Z; Dong, W; Xin, Z. Improved water resistance, thermal stability, and mechanical properties of waterborne polyurethane nanohybrids reinforced by fumed silica via in situ polymerization. **High Performance Polymers**, p. 1–9, 2014.

HE, Y; Xie, D; Zhang, X. The structure, microphase-separated morphology, and property of polyurethanes and polyureas. **J Mater Sci**, v. 49, p. 7339–7352, 2014.

HOWARD, G. T. Biodegradation of polyurethane: a review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 49, p. 245-252, 2002.

HUSSAIN, F; Hojjati, M; Okamoto, M; Gorga, R. E. Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview. **Journal of composite materials**, v. 40, p. 1511-1575, 2006.

IDUMAH, C. I; Hassan, A; Affam, A. C. A review of recent developments in flammability of polymer nanocomposites. **Rev Chem Eng**, v. 31, p. 149–177, 2015.

JOSHI, Vipin P. **Studies on Synthesis & Characterization of Thermoplastic Polyurethane-urea Copolymers**. Pune. 2009. 193p. Tese (Philosophy in chemistry). Complex Fluids & Polymer Engineering Group Polymer Science & Engineering Division, university of Pune, India.

KAYNAK, C; Erdogan, A. R. Mechanical and thermal properties of polylactide/talc microcomposites: before and after accelerated weathering. **Polymer Advanced Technology**, v. 27, p. 812–822, 2016.

KILIARIS, P; Papaspyrides, C. D. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. **Progress in Polymer Science**, v. 35, p. 902–958, 2010.

KIM, B. K. Aqueous polyurethane dispersions. **Colloid Polym Sci**, v. 274, p. 599-611, 1996.

KIM, B. K; Seo, J. W; Jeong, H. M. Morphology and properties of waterborne polyurethane/clay nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 39, p. 85–91, 2003.

KIM, H; Miura, Y; Macosco, C. W. Graphene/Polyurethane Nanocomposites for Improved Gas Barrier and Electrical Conductivity. **Chemistry of Materials**, v. 22, p. 3441–3450, 2010.

KIM, Y. J; Kim, B. K. Synthesis and properties of silanized waterborne polyurethane/graphene nanocomposites. **Colloid Polym Sci**, v. 292, p. 51–58, 2014.

KOO, J. K; Natali, M; Tate, J; Allcorn, E. Polymer nanocomposites as ablative materials—a comprehensive review. **International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion**, v. 12, p. 119–162, 2013.

LAVIKAINEN, L. **The structure and surfaces of 2:1 phyllosilicate clay minerals**. Eastern. 2016. 47p. Dissertação (Mestrado em Química). Departamento de Química, University of Eastern Finland, Finlândia.

LEBRE, Cédric. **Elaboration et caractérisation de talcs synthétiques pour l'amélioration des propriétés physiques des matériaux composites industriels: (Revêtements de surface, plastique, peintures, ...) incorporant du talc comme charge minérale**. Toulouse. 2007. 312p. Tese (Minéralogie expérimentale appliquée). U.F.R. Sciences de la Vie et de la Terre, Université Toulouse III – Paul Sabatier, França.

LEE, H. T; Lin, L. H. Waterborne Polyurethane/Clay Nanocomposites: Novel Effects of the Clay and Its Interlayer Ions on the Morphology and Physical and Electrical Properties. **Macromolecules**, v. 39, p. 6133-6141, 2006.

LEI, L; Xia, Z; Cao, G; Zhong, L. Synthesis and adhesion property of waterborne polyurethanes with different ionic group contents. **Colloid Polym Sci**, v. 292, p. 527–532, 2014a.

LEI, L; et al. Synthesis and characterization of waterborne polyurethane dispersions with different chain extenders for potential application in waterborne ink. **Chemical Engineering Journal**, v. 253, p. 518–525, 2014b.

LEI, L; et al. Preparation and properties of amino-functional reduced grapheneoxide/waterborne polyurethane hybrid emulsions. **Progress in Organic Coatings**, v. 97, p. 19–27, 2016.

LIU, Z. W; et al. Mechanical and Thermal Properties of Thermoplastic Polyurethane-Toughened Polylactide-Based Nanocomposites. **Polymer Composites**, p. 1 – 14, 2014.

LIU, N; et al. The effects of the molecular weight and structure of polycarbonatediols on the properties of waterborne polyurethanes. **Progress in Organic Coatings**, v. 82, p. 46–56, 2015.

LIU, J; et al. Improving Aging Resistance and Mechanical Properties of Waterborne Polyurethanes Modified by Lignin Amines. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 39267, p. 1736-1742, 2013.

MARTIN, F; et al. The structural formula of talc from the Trimouns Deposit, Pyrenees, France. **Can. Mineral**, v. 37, p. 997–1006, 1999.

MCKENNA, S. T; Hull, T. R. The fire toxicity of polyurethane foams. **Fire Science Reviews**, v. 5, p. 1-27, 2016.

MEI, L. H.; OLIVEIRA, N. Caracterização de um compósito polimérico biodegradável utilizando Poli (ϵ -caprolactona) e borra de café. **Polímeros**, v. 27, p. 99-109, 2017.

MICHOT, L. J. The Structural Microscopic Hydrophilicity of Talc. **Langmuir**, v. 10, p. 3765-3773, 1994.

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

MITTAL, V. Functional Polymer Nanocomposites with Graphene: A Review. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 299, p. 906–931, 2014.

MOHAMMADI, A; Barikani, M; Lakouraji, M. M. Biocompatible polyurethane/thiacalix[4]arenes functionalized Fe_3O_4 magnetic nanocomposites: Synthesis and properties. **Materials Science and Engineering C**, v. 66, p. 106–118, 2016.

MUNTAZ, F; et al. Synthesis and properties of aqueous polyurethane dispersions: Influence of molecular weight of polyethylene glycol. **Korean J. Chem. Eng**, v. 30, p. 2259-2263, 2013.

NOBLE, K. L. Waterborne polyurethanes. **Progress in Organic Coatings**, v. 32, p. 131–136, 1997.

NOREEN, A; et al. Recent trends in environmentally friendly water-borne polyurethane coatings: A review. **Korean J. Chem. Eng**, v. 33, p. 388-400, 2016.

PANDEY, S; et al. Effect of nanoparticle on the mechanical and gas barrier properties of thermoplastic polyurethane. **Applied Clay Science**, v. 146, p. 468–474, 2017.

PAUL, D. R; Roberson, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, v. 49, p. 3187–3204, 2008.

PÉRES-LUMIÑANA, M. A; et al. Characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amounts of ionic groups. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 25, p. 507–517, 2005.

PENG, L; et al. Synthesis and properties of waterborne polyurethane/attapulgite nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 71, p. 1280–1285, 2011.

PETIT, S; Decarreau, A; Martin, F; Buchet, R. Refined relationship between the position of the fundamental OH stretching and the first overtones for clays. **Phys Chem Minerals**, v. 31, p. 585–592, 2004.

POKHAREL, P; Lee, D. S. High performance polyurethane nanocomposite films prepared from a masterbatch of graphene oxide in polyether polyol. **Chemical Engineering Journal**, v. 253, p. 356–365, 2014.

POKHAREL, P; Choi, S; Lee, D. S. The effect of hard segment length on the thermal and mechanical properties of polyurethane/graphene oxide nanocomposites. **Composites: Part A**, v. 69, p. 168–177, 2015.

PRADO, M. A; et al. Synthetic Ni-talc as filler for producing polyurethane nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 41854, p. 1 – 8, 2015.

QIU, F; et al. Functionalized graphene sheets filled isotactic polypropylene nanocomposites. **Composites: Part B**, v. 71, p. 175–183, 2015.

RAY, S. S; Okamoto, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v.28, p. 1539–1641, 2003.

REINHOLDT, M. X; et al. Hydrothermal Synthesis and Characterization of Ni-Al Montmorillonite-Like Phyllosilicates. **Nanomaterials**, v. 3, p. 48-69, 2013.

ROKICKI, G; Piotrowska, A. A new route to polyurethanes from ethylene carbonate, diamines and diols. **Polymer**, v. 43, p. 2927-2935, 2002.

ROSA, D. S.; PANTANO, R. Biodegradação: um ensaio com polímeros. Itatiba: Moara Editora, 2003. P. 112.

SANTAMARIA-ECHART, A; et al. Cellulose nanocrystals reinforced environmentally-friendly waterborne polyurethane nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 1203–1209, 2016.

SANTERRE, J. P; et al. Understand the biodegradation of polyurethane: from classical implants to tissue engineering materials. **Biomaterials**, v. 26, p. 7457-7470, 2005.

SHARDON, H. Waterborne Polyurethane Dispersions Obtained by the Acetone Process: A Study of Colloidal Features. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 120, p. 2054–2062, 2011.

SHARMIN, E; Zafar, F. Polyurethane: An Introduction. Intech Open Science, 2012. Disponível em: <http://cdn.intechopen.com/pdfs/38589/InTech-Polyurethane_an_introduction.pdf>. Acesso em: janeiro de 2018.

SHELDON, R. A. Green chemistry and resource efficiency: towards a green economy. **The Royal Society of Chemistry**, v. 18, p. 3180-3183, 2016.

SHOSSELER, P. M. Octahedral sites in talc revisited: an EPR study. **Clay Minerals**, v. 33, p. 661-664, 1998.

SULTAN, M; et al. Structural variation in soft segment of waterborne polyurethane acrylate nanoemulsions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 41706, p. 1-10, 2015.

TAN, B; Thomas, N. L. A review of the water barrier properties of polymer/clay and polymer/graphene nanocomposites. **Journal of Membrane Science**, v. 514, p. 595–612, 2016.

TATAI, L.; et al. Thermoplastic biodegradable polyurethanes: The effect of chain extender structure on properties and in-vitro degradation. **Biomaterials**, v. 28, p. 5407-5417, 2007.

TAHERI, S; Sadeghi, G. M. M. Microstructure–property relationships of organo-montmorillonite/polyurethane nanocomposites: Influence of hard segment content. **Applied Clay Science**, v. 114, p. 430–439, 2015.

TOBISZEWSKI, M; et al. Green Chemistry Metrics with Special Reference to Green Analytical Chemistry. **Molecules**, v. 20, p. 10928-10946, 2015.

UBAGHS, L; Fricke, N; Keul, H; Höcker, H. Polyurethanes with Pendant Hydroxyl Groups: Synthesis and Characterization. **Macromolecular Rapid Communication**, v. 25, p. 517-521, 2004.

ULIAN, G; Tosoni, S; Valdrè, G. Comparison between Gaussian-type orbitals and plane wave ab initio density functional theory modeling of layer silicates: Talc $[\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ as model system. **The Journal of Chemical Physics**, v. 139, p. 1 – 11, 2013.

VERMA, S; et al. Green Chemistry: A New Approach to The Synthesis, Processing and Application of Chemical Substances. **International Journal of Biotechnology and Bioengineering**, v. 4, p. 89-95, 2018.

VERSTEEGEN, R. M; Sijbesma, R. P; Meijer, E. W. [n]-Polyurethanes: Synthesis and Characterization. **Angew. Chem. Int. Ed**, v. 38, p. 2917-2919, 1999.

WANG, K; et al. Effect of talc content on the degradation of re-extruded polypropylene/talc composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, p. 1275 – 1286, 2013.

WANG, X; et al. Enhanced mechanical and barrier properties of polyurethane nanocomposite films with randomly distributed molybdenum disulfide nanosheets. **Composites Science and Technology**, v. 127, p. 142 – 148, 2016.

WHILTON, N. T; Burkett, S. L; Mann, S. Hybrid lamellar nanocomposites based on organically functionalized magnesium phyllosilicate clays with interlayer reactivity. **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, p. 1927–1932, 1998.

WILKINS, R. W. T; Ito, J. Infrared spectra of some synthetic talcs. **The American Mineralogist**, v. 52, p. 1 – 13, 1967.

WU, Y; Du, Z; Wang, H; Cheng, X. Preparation of waterborne polyurethane nanocomposite reinforced with halloysite nanotubes for coating applications. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 43949, p. 1 – 8, 2016.

YOUSFI, M; et al. Use of new synthetic talc as reinforcing nanofillers for polypropylene and polyamide 6 systems: Thermal and mechanical properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 403, p. 29-42, 2013.

YOUSFI, M; et al. Compatibilization of Polypropylene/Polyamide 6 Blends Using New Synthetic Nanosized Talc Fillers: Morphology, Thermal, and Mechanical Properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 40453, p. 1 – 12, 2014.

YU, F; et al. Effects of Talc on the Mechanical and Thermal Properties of Polylactide. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, p. 99–109, 2012.

ZHAN, C; et al. Conductive polymer nanocomposites: a critical review of modern advanced devices. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 5, p. 1569—1585, 2017.

ZHANG, M; et al. Dehydroxylation, proton migration, and structural changes in heated talc: An infrared spectroscopic study. **American Mineralogist**, v. 91, p. 816–825, 2006.

ZHANG, S; et al. Synthesis and characterization of novel waterborne polyurethane nanocomposites with magnetic and electrical properties. **Composites: Part A**, v. 55 p. 94–101, 2013.

ZHOU, X; et al. Recent Advances in Synthesis of Waterborne Polyurethane and Their Application in Water-based Ink: A Review. **Journal of Materials Science & Technology**, v. xx, p. 1-15, 2015.

ZIA, K. M; Bhatti, H. N; Bhatti, I. A. Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review. **Reactive & Functional Polymers**, v. 67, p. 675–692, 2007.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Pró-Reitoria de Graduação
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 1 - 3º. andar
Porto Alegre - RS - Brasil
Fone: (51) 3320-3500 - Fax: (51) 3339-1564
E-mail: prograd@pucrs.br
Site: www.pucrs.br