

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO A PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIÉNTIFICA

ESTUDO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E MORFOLÓGICAS DE
FILMES POLIMÉRICOS PRODUZIDOS COM SÍLICA PROVENIENTE DAS
CINZAS DA CASCA DO ARROZ.

Bolsista: Bianca de Andrade Feitosa, FAPEAM.

MANAUS

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO A PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIÉNTIFICA

RELÁTORIO FINAL

PIB-E/0001/2014

ESTUDO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E MORFOLÓGICAS DE
FILMES POLIMÉRICOS PRODUZIDOS COM SÍLICA PROVENIENTE DAS
CINZAS DA CASCA DO ARROZ.

Bolsista: Bianca de Andrade Feitosa, FAPEAM.

Orientadora: Virgínia Mansanares Giacon

MANAUS

2015

RESUMO

Os polímeros são materiais, que devido suas propriedades, apresentam bastante versatilidade, tornando-os bastante atrativos para as mais diversas aplicações. O polimetacrilado de metila ou PMMA é um dos materiais dessa classe que merece destaque, principalmente pelas propriedades mecânicas e ópticas apresentadas. No entanto, assim como um grande número de polímeros, seu uso é limitado a condições térmicas pouco severas, visto que com o aumento da temperatura há perda das propriedades apresentadas. Diversos estudos têm sido realizados visando melhorar as propriedades térmicas desse material. Tais estudos buscam a produção de um compósito híbrido, ou seja, com a inserção na matriz polimérica de partículas inorgânicas, visando o melhoramento de propriedades térmicas, por exemplo. Dentre os compostos inorgânicos estudados podemos citar o dióxido de silício ou sílica amorfa. A sílica é um material de bastante abundância, encontrado principalmente na forma alotrópica de quartzo, porém a obtenção de sílica amorfa a partir dessa fonte necessita de um grande gasto energético. Outra fonte desse material que tem sido bastante estudada são as cinzas da casca do arroz (CCA), que por se tratar de um resíduo do processo de beneficiamento do arroz e da grande quantidade produzida, do ponto de vista ambiental, torna-se bastante favorável. Além disso, a extração desse composto a partir das CCA emprega um baixo gasto energético e mecânico. Portanto, o objetivo desse estudo é produzir um compósito PMMA/sílica, a partir da técnica de *spin-coating* na forma de filmes poliméricos e avaliar suas propriedades térmicas e morfológicas.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1. Compósitos.....	6
2.2. Sílica.....	6
2.3. PMMA.....	6
2.4. Técnica de spin-coating.....	7
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	8
3.1. Materiais.....	8
3.2. Métodos.....	8
3.2.1. Preparo da sílica amorfa.....	8
3.2.2. Preparo das soluções	8
3.2.3. Preparo dos compósitos.....	9
3.2.4. Caracterização dos filmes obtidos por casting.....	9
3.2.5. Caracterização dos filmes obtidos por spin-coating.....	9
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	10
4.1. Preparo das soluções	10
4.2. Caracterização Morfológica dos filmes produzidos por casting	10
4.3. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) ..	11
4.4. Espessura dos filmes produzidos por casting	12
4.5. Gravimetria dos filmes produzidos por spin-coating	12
4.6. Caracterização Morfológica dos filmes produzidos por spin-coating.....	13
5. CONCLUSÕES	15
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	16

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos o estudo do uso de nanopartículas inorgânicas (metálicas e não metálicas) como aditivo, visando à melhora no desempenho de polímeros, tem sido ampliado consideravelmente (HU *et al*, 2004; LIN *et al*, 2012). Esses compósitos apresentam propriedades elétricas, mecânicas e ópticas muitas vezes superiores aos materiais isoladamente. Dentre as partículas usadas em compósitos poliméricos podemos citar a sílica, que pode ser incorporada a polímeros melhorando suas propriedades mecânicas, entre outras (SALADINO *et al*, 2012).

Essas nanopartículas podem ser obtidas a partir de cinzas proveniente do resíduo da casca do arroz, uma vez que esse resíduo, em torno de 19 a 25% em massa, é gerado no beneficiamento tradicional do arroz. Esse resíduo pode ser utilizado como biomassa, para secagem e parboilização do cereal. Porém, nesse processo há geração de outro resíduo, a chama CCA (cinza da casca do arroz), que muitas vezes é descartada de forma inadequada. Por outro lado, essas cinzas contem grande quantidade de sílica, que podem ser extraídas através do processo Hidrotérmico, segundo Iller (1976) e Kalapathy *etal* (2000), apresentando alta pureza e ser utilizada na produção de compósitos poliméricos com o intuito de melhorar as propriedades dos polímeros. Neste contexto, o presente estudo visa produzir filmes poliméricos utilizando nanopartículas de Sílica e avaliar suas propriedades, além de sugerir aplicações para esse compósito.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Compósitos

A busca por novos materiais que sejam capazes de suprir as necessidades de substituição dos já existentes, seja por questões ambientais, custo-benefício ou propriedades, tornou-se uma preocupação crescente. Partindo desse princípio, uma das classes de material que tem se destacado é a dos materiais compósitos.

Os compósitos partem do princípio da ação combinada, de dois ou mais materiais (matriz e fase dispersa), cuja propriedade final será uma contribuição das propriedades significativas de suas fases constituintes (CALLISTER, JR., 2013; SHACKELFORD, 2004; KAW, 2005; SMITH e HASHEMI, 2012).

2.2. Sílica

O dióxido de silício, de fórmula geral SiO_2 , também conhecido como sílica é o composto mais abundante da crosta terrestre. A unidade estrutural da sílica é o tetraedro (SiO_4) (CHAVES, 2008). Esta pode apresentar estrutura cristalina ou amorfa.

A sílica pura ou em forma mineral é amplamente utilizada na indústria inorgânica e pode ser obtida pela Cinza da Casca do Arroz (CCA) através de um processamento químico (KALAPARTY *et al*, 2000)

2.3. PMMA

O Polimetacrilato de Metila é um polímero que apresenta propriedades como baixo custo de processamento, baixa densidade, boa transparência entre outras (INDAC). Por outro lado, sua aplicação é limitada devido às suas propriedades térmicas. Neste sentido, a produção de compósitos poliméricos de PMMA/sílica torna-se uma alternativa para solucionar a defasagem nas propriedades térmicas apresentadas pelo PMMA isolado. Vários estudos realizados comprovaram que a adição da sílica amorfa, como fase inorgânica na matriz polimérica de PMMA, aumentou sua temperatura de transição vítrea, além de melhora de propriedades mecânicas (CHAU *et al*, 2008; LIU *et al*, 2005; SALADINO *etal*, 2012; SONG *et al*, 2008; STOJANOVIĆ *etal*, 2013; ZULFIKAR *etal*, 2007).

2.4. Técnica de spin-coating

A produção de compósitos poliméricos com a adição de cargas pode ser obtida através da produção de filmes finos. Uma das técnicas que pode ser utilizada para tal é a técnica de spin-coating. Um processo típico do spin-coating consiste nos seguintes passos: verter o fluido, depositando-o na superfície do substrato, rotacioná-lo em alta velocidade para espalhar o fluido. Após o espalhamento é ainda possível realizar secagem do filme produzido, com o intuito de eliminar os excessos de solvente do filme resultante, Figura 1.

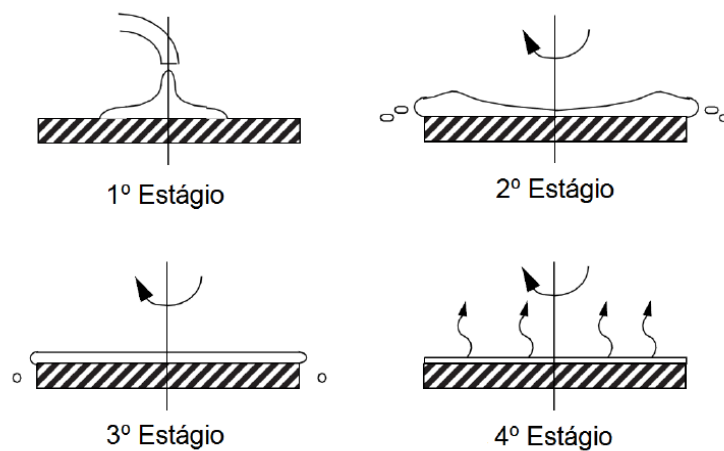


Figura 1 - Representação da técnica de spin-coating. Fonte: LIMA, 2010.

Depois de se verter o fluido deve-se acelerar o substrato em velocidades desejadas com o objetivo de obter filmes com determinadas espessuras, de acordo também com a concentração de solução utilizada. Velocidades típicas de rotação vão de 1500 a 7000 rpm, novamente dependendo das propriedades características tanto do filme quanto do substrato. Este passo pode levar de dez segundos a vários minutos. A combinação da velocidade de rotação, do tempo escolhido para este passo e da concentração da solução, geralmente define a espessura final do filme. Em geral, velocidades de rotação mais altas e tempos mais longos produzem filmes mais finos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Polimetacrilato de metila (PMMA): em forma de pellets fornecido pela Rohm &Hass, marca Plexiglas tipo VO 052.

Sílica: a sílica ou dióxido de silício (SiO_2) foi extraída a partir das cinzas da casca do arroz conforme o método descrito por Lima (2009).

Tetrahidrofurano (THF): o solvente era da marca nuclear, sendo um reagente para análise conforme ACS – American Chemical Society.

Substrato para produção dos filmes: lâminas de microscopia ópticas nas dimensões de 24x32 mm com espessura de 0,13-0,17 mm da marca Global Glass.

3.2. Métodos

3.2.1. Preparo da sílica amorfa

A sílica foi preparada utilizando o método hidrotérmico, conforme Lima (2009). Após o preparo, a mesma foi seca em uma estufa durante o período de 24 horas a uma temperatura de 100°C e posteriormente moída durante 2 horas em um moinho rotativo de bolas da marca Quimis, conforme FEITOSA e GIACON (2014).

3.2.2. Preparo das soluções

Soluções PMMA e THF a 10% em peso de PMMA foram preparadas, variando a concentração de sílica em 1, 3 e 5% em relação à solução sob agitação vigorosa em um agitador magnético por 30 minutos. Para a produção dos filmes, dois processos para solubilização da sílica foram realizados: no primeiro as soluções refrigeradas foram utilizadas sem nenhum tipo de agitação para produção dos filmes; no outro processo, a solução foi submetida a um banho ultrassônico durante o tempo de 10 minutos e imediatamente após essa agitação, os filmes foram produzidos. As condições utilizadas estão listadas na Tabela 1.

Solução	Sílica (%) ^a	Banho Ultrassônico (10 min)	Identificação dos filmes produzidos ^b
PMMA	0	Não	0A
1% SiO ₂	1	Não	1A
1% SiO ₂	1	Sim	1B
3% SiO ₂	3	Não	3A
3% SiO ₂	3	Sim	3B
5% SiO ₂	5	Não	5A
5% SiO ₂	5	Sim	5B

Tabela 1 - Concentração de SiO₂ nas soluções preparadas.

^a Percentual de sílica em relação à solução.

^b As amostras foram identificadas por um número que representa a quantidade de sílica presente na solução precursora e uma letra, sendo A para amostras sem banho ultrassônico e B com o banho ultrassônico.

3.2.3. Preparo dos compósitos

Os filmes foram preparados por duas técnicas diferentes. Primeiramente pela técnica de casting, utilizando a placa de petri como substrato. Já a segunda técnica foi a técnica de spin-coating, cuja metodologia foi previamente descrita no item 2.4., cujas condições foram: velocidade de rotação de 1000 rpm e tempo de rotação de 30 segundos de acordo com estudos prévios.

3.2.4. Caracterização dos filmes obtidos por casting.

Caracterização Morfológica: microscópio biológico trinocular modelo BIO3-B da marca BEL Photonics.

Espessura: foi utilizando um micrometro digital, da marca Mitutoyo, cuja abertura é de 0 a 25 mm.

3.2.5. Caracterização dos filmes obtidos por spin-coating.

Espessura por Gravimetria: esta é baseada nas variáveis área do substrato utilizado, massa e densidade do material depositado sobre o mesmo.

Caracterização Morfológica: as microscopias ópticas foram realizadas no Laboratório de Metalurgia da Universidade Federal do Amazonas no Metalúrgico Mini 2000 da marca PANTEC.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Preparo das soluções

As soluções, cujo preparo foi realizado conforme descrito no item 3.2.2., apresentavam diferentes aspectos, Figura 2. É possível observar que com o aumento da concentração de sílica ocorre um aumento da opacidade da solução.

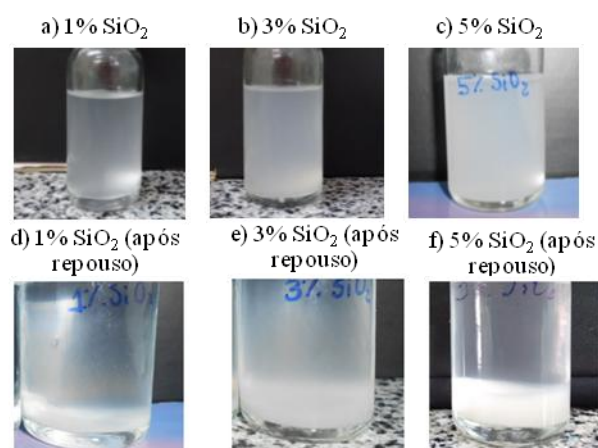


Figura 2 - Soluções a), b) e c) após o preparo; d), e) e f) após período de repouso.

Após o preparo, as soluções foram deixadas em repouso a temperatura ambiente pelo período de 24 horas. Observou-se uma precipitação de parte da sílica presente nas soluções, (Figura 2-d), Figura 2-e) e Figura 2-f)), sendo esta precipitação proporcional à concentração de sílica. Porém ainda é possível observar certa opacidade na fase superior da solução, o que indica que uma quantidade da sílica presente permaneceu em suspensão.

4.2. Caracterização Morfológica dos filmes produzidos por casting

Os filmes produzidos por casting apresentaram diferentes morfologias, tal fato fica evidente ao analisar a Figura 3. Percebe-se que com o aumento da concentração de sílica nas soluções precursoras ocorreu um aumento de sílica presente no filme. Outro fator interessante foi a aglomeração de partículas nos mesmos, que também foi proporcional a concentração de sílica presente na solução. Esse fato já foi descrito em outros trabalhos na literatura e é um dos motivos para que os principais estudos desta área atualmente utilizem algum tipo de sílica sintética modificada.

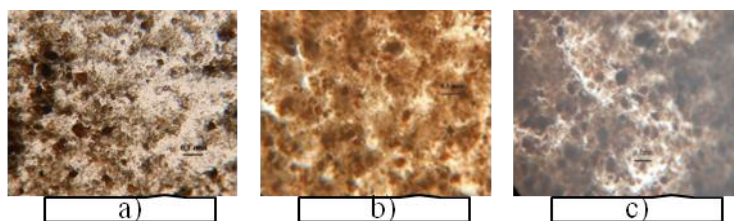


Figura 3 - Microscopias Ópticas dos filmes por casting. Aumento de 100X; a) amostra 1B; b) amostra 3B; c) amostra 5B.

4.3. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Abaixo são apresentados os espectros de infravermelho dos filmes de PMMA, Figura 4-a), e PMMA/SiO₂, Figura 4-b), realizados no espectrômetro por transformada de Fourier modelo IRAffinity-1 da marca SHIMADZU do laboratório de pesquisa e ensaio de combustíveis.

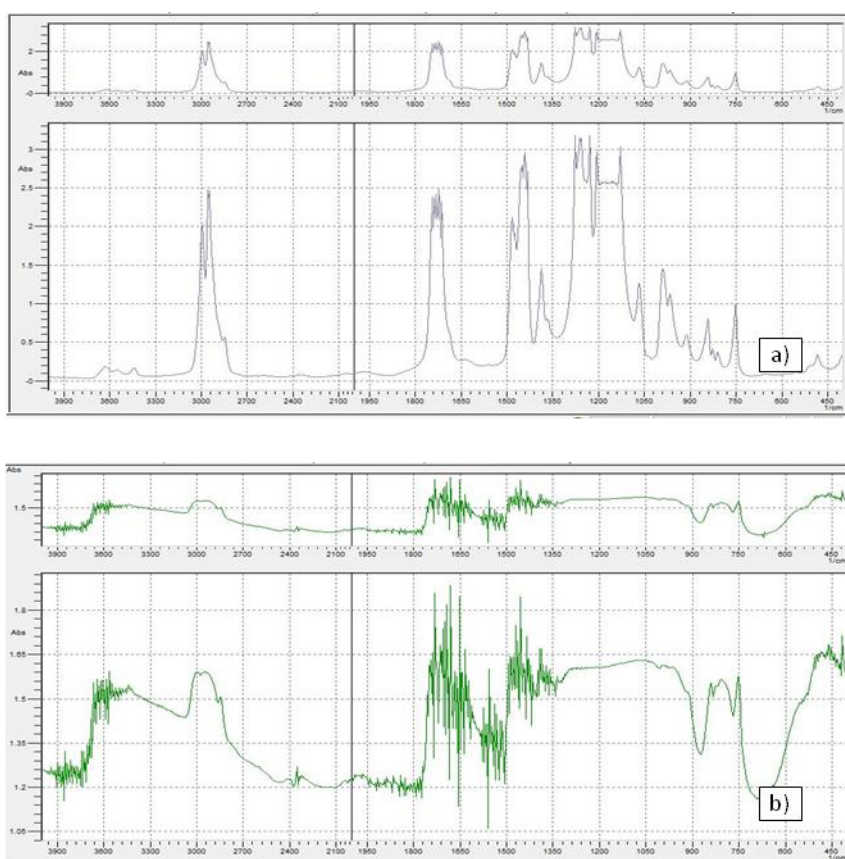


Figura 4 - FTIR por transmitância; a) amostra apenas PMMA; b) amostra PMMA/SiO₂, 5B.

No espectro do PMMA, Figura 4-a), observa-se um pico em aproximadamente 1.388 cm^{-1} e 754 cm^{-1} característico do grupo α metil. O pico em 1703 cm^{-1} é característico do grupo carbonila. Em aproximadamente 1.444 cm^{-1} observa-se o grupo CH referente ao CH₃.

De acordo com a literatura (STOJANOVIĆ, et al 2013), os espectros de sílica pura indicam a presença da banda em 3.423 cm^{-1} que pode ser atribuído aos grupos hidroxilas. Também há presença de bandas características em 1.099 cm^{-1} e 806 cm^{-1} .

Observa-se no espectro Figura 4-b) que há mudanças em relação à composição do filme de PMMA (Figura 4-a)). Pode-se observar uma variação no pico referente ao pico em aproximadamente 3.000 cm^{-1} . A região de $1.062, 987$ e 842 cm^{-1} é uma região característica do PMMA, por outro lado em 1099 cm^{-1} e 806 cm^{-1} também são bandas características de Sílica.

4.4. Espessura dos filmes produzidos por casting.

Com relação a espessura dos filmes produzidos por casting, analisando a Tabela 2, é possível verificar um aumento da espessura com relação a concentração de sílica presente nas soluções precursoras. Já comparando as amostras cujas soluções foram submetidas ao banho ultrassônico com as produzidas sem banho ultrassônico verifica-se que as primeiras sempre apresentaram maior espessura. Isto é devido o banho ultrassônico ter possibilitado que a sílica, antes precipitada, ficasse mais dispersa na solução, obtendo-se, portanto uma solução mais homogênea e com maior concentração de sílica em suspensão.

Amostra	Espessura (mm)
0A	$0,047 \pm 0,006$
1A	$0,053 \pm 0,022$
1B	$0,066 \pm 0,013$
3A	$0,057 \pm 0,008$
3B	$0,075 \pm 0,020$
5A	$0,081 \pm 0,011$
5B	$0,123 \pm 0,014$

Tabela 2 – Espessura dos filmes obtidos por casting.

4.5. Gravimetria dos filmes produzidos por spin-coating

Os resultados obtidos para espessuras dos filmes produzidos por spin-coating são apresentados na Tabela 3. Percebe-se que os valores apresentados pelas amostras estão próximos de 2 μ m. Além disso, comparando os valores das amostras sem banho ultrassônico e com banho ultrassônico por 10 min, verifica-se que, diferentemente daquelas produzidas por casting, não houve uma variação significativa na espessura com o aumento da concentração de sílica na solução. Esse fato é devido às características das técnicas utilizadas para a produção dos filmes. Naqueles produzidos por casting a espessura irá depender da concentração da solução. Já quando se utiliza a técnica de spin-coating, a espessura do filme será determinada pelo número de rotações por minuto (rpm), tempo de rotação e concentração da solução. Houve apenas variação da concentração de sílica na solução, porém essa variação não foi relevante para alterar a espessura do filme.

Amostra	Espessura (μ m)
0A	2,0 \pm 0,0
1A	2,2 \pm 0,2
1B	2,1 \pm 0,1
3A	2,2 \pm 0,1
3B	2,2 \pm 0,1
5A	1,7 \pm 0,0
5B	2,4 \pm 0,1

Tabela 3 – Espessuras dos filmes obtidos por spin-coating.

4.6. Caracterização Morfológica dos filmes produzidos por spin-coating

Na Figura 5 é possível verificar a morfologia apresentada pelos filmes de PMMA. Os mesmos apresentaram formação de estruturas semelhantes à hexágonos com centros bem definidos, estas são chamadas de “células de convecção” ou “células de Bernard-Maragoni”. Segundo Padilha (2006), a formação dessas estruturas é devido à rápida evaporação do solvente utilizado no preparo da solução, tal fenômeno também foi observado no trabalho de Giacon (2004). Também é possível observar a presença dessas células de Bernard-Maragoni nos filmes 1A, 3A e 5A (Figura 6-a), Figura 6-b) e

Figura 6-c), respectivamente), porém sua forma tende a se tornar menos definida com o aumento da concentração de sílica presente na solução precursora. Isso possivelmente é devido à adição de sílica proporcionar uma mudança na viscosidade das soluções, além de presença de partículas que vão interferir no movimento de espalhamento da solução, além de possivelmente variar a taxa de evaporação do solvente.

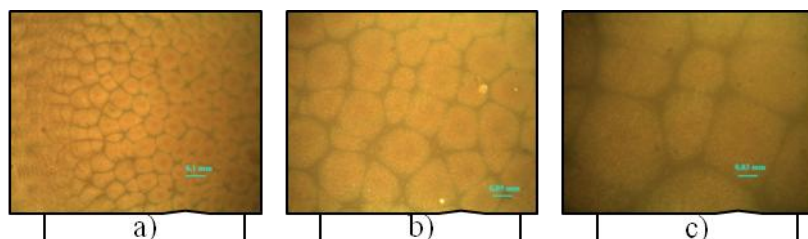


Figura 5 - Microscopia Óptica filme 0A por spin-coating; a) aumento de 100X; b) aumento de 200X; c) aumento de 400X.

Ao observar a morfologia da amostra 1B, não observou a formação das células de convecção, possivelmente devido a maior concentração de sólidos em solução quando comparada às amostras de 1 A, 3A e 5 A. O mesmo ocorreu com as amostras 3B e 5B.

Com o aumento da concentração de sílica na solução, bem como com a utilização do banho ultrassônico, a quantidade de partículas de sílica presentes nos filmes aumentou assim como a aglomeração de partículas nos mesmos. Analisando as microscopias de todas as amostras com sílica (Figura 6) percebe-se ocorreu aglomeração de partículas nas amostras submetidas ao banho ultrassônico. Essa aglomeração é devido à energia superficial apresentada pelas partículas de sílicas. Segundo a literatura, a tendência natural dessas partículas se aglomerarem é um dos fatores que dificultam a utilização dessas partículas, sendo muitas vezes necessário recorrer à utilização de algum agente acoplante que proporcione uma maior interação com o polímero, pois a baixa interação com as cadeias poliméricas pode vir a prejudicar as propriedades do material pela baixa interação entre a interface polímero-partícula.

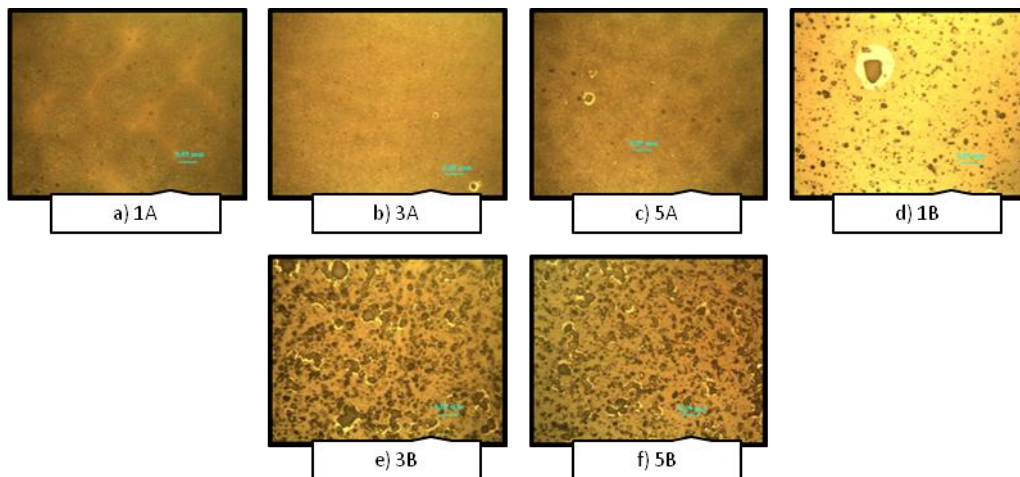


Figura 6 - Microscopias Ópticas filme 1A em diferentes regiões. a) aumento de 100X; b) aumento de 100X; c) aumento de 200X; d) aumento de 200X; e) aumento de 400X; f) aumento de 400X.

5. CONCLUSÕES

A partir das análises realizadas podemos concluir que:

- As espessuras dos filmes variaram de acordo com a técnicas utilizadas para preparo, sendo estas influenciadas por características diferentes;
- Houve uma redução da presença das células de “Bernard-Maragoni” com o aumento da concentração de sílica;
- Os filmes preparados apresentaram morfologias diferentes de acordo com a concentração de sílica utilizada na solução precursora;
- As análises de FTIR apresentaram variações com a incorporação das partículas de SiO₂;
- Não foi possível realizar as análises térmica até o momento devido à problemas apresentados no equipamento. Porém até a data da apresentação, espera-se obter esses resultados.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CALLISTER, JR., W. D.. Compósitos. In: WILLIAM D. CALLISTER JR.. Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Abordagem Integrada. 2ª edição. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 2013. Volume único, 469 – 497.

CHAVES, M. R. de M. Preparação de sílica organofuncionalizada a partir de casca do arroz, com capacidade absorvente de íons metálicos. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

CHAU, J. L. H.; HSIEH, Ching-Chang; LIN, Yu-Ming; LI, Ai-Kang.. Preparation of transparent silica-PMMA nanocomposite hard coating. *Progress in Organic Coating*, v. 62. 2008. 436 – 439 p.

FEITOSA, B. A.; GIACON, V. M.. Otimização do processo hidrotérmico de extração da sílica (SiO₂) presente nas cinzas da casca do arroz (CCA). XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014.

FERREIRA, C. S. Desenvolvimento do processo de obtenção de filme polimérico a partir da cinza da casca do arroz. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

GIACON, V. M.. Modificação da superfície de filmes de PMMA via polimerização por plasma de CHF₃. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

HU, YU-HSIANG; CHEN, CHUH-YUNG; WANG, CHENG-CHIEN. Viscoelastic properties and thermal degradation kinetics of silica/PMMA nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 84, 2004, 545-553 p.

ILLER, R. K. The chemistry of Sílica – Solubility, polymerization, colloid and surface properties, and Biochemistry. New York. John Wiley & Sons, 1976.

INDAC – INSTITUTO NACIONAL PARA O DESENVOLVIMENTO DO ACRILÍCO. http://www.indac.org.br/arquivos/acrilico_indac.pdf, Acesso em: 29 de janeiro de 2015.

KALAPATHY U.; PROCTOR A.; SHULTZ J..Silicaxerogelsfromricehullash: structure, densityandmechanicalstrength as affectedbygelation pH andsilicaconcentration. *JournalofChemical Technology andBiotechnology*, 75, 2000, 464-468 p.

KAW, A. K..IntroductiontoCompositeMaterials. In: AUTAR K. KAW. *MechanicsofCompositeMaterials*.2nd ed. CRC Press, 2006.Volume único, 1 – 40.

LIMA, B. H. R de. Análise estrutural de filmes finos de hematita produzidos por spin-coating para geração de hidrogênio. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 2010.

LIMA, S. P. B.. Estudo da produção e aplicação em pastas cimentícias de sílica gel proveniente das cinzas da casca do arroz. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Amazonas, 2009.

LIN, C. Y. W.; CHANNELI, P.; KOSHY, P.; NAKARUK, A.; SORRELL, C. C. Effectof Fe doping on TiO₂filmspreparedby spin coating. *CeramicsInternational*, 2012, 3943-3946 p.

LIU, Ying-Ling; Hsu, Chih-Yuan; Hsu, Keh-Ying.Poly(methylmethacrylate)-silicananocompositesfilmsfromsurface-functionalizedsilicananoparticles. *Polymer*, v.46. 2005, 1851-1856.

PADILHA, G. da S.. Estudo das variáveis de fluoração via plasma da deposição e crescimento de polímero parcialmente fluorado sobre filmes de PMMA. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

SALADINO, M. L.; MOTAUNG T. E.; LUYT, A. S.; SPINELLA, A; NASILLO, G.; CAPONETTI E..The effectof sílica nanoparticlesonthemorphology, mecânicapropertiesand thermal degradationkineticsof PMMA.*PolymerDegradationandStability*, 97, 2012, 452-459 p.

SHACKELFORD, J. F..Composites.In: James F. Shackelford. *IntroductiontoMaterials Science for Engineers*.6nd edition.Pearson Editora, 2004. Volume único, 500 – 543.

SMITH, W. F.; HASHEMI, J. *Materiais Compósitos*. In: Willian F. Smith e JavadHashemi. *Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais*. 5ª edição. AMGH Editora Ltda, 2012. Volume único, 451 – 487.

SONG, X *et al.* PMMA-silica hybrid films with enhanced thermal properties prepared via a non-hydrolytic sol-gel process. *Materials Chemistry and Physics*, v. 109. 2008, 143 – 147.

STOJANOVIĆ, D.B. *et al.* Transparent PMMA/silica nanocomposites containing silica nanoparticles coating under supercritical conditions. *Progress in Organic Coating*, v. 73., 2013. 626 – 631 p.

ZULFICAR, M. A.; MOHAMMAD, A. W.; KADHUM, A. A.; HILAL, N.. Synthesis and characterization of poly(methylmetacrylate)/SiO₂ hybrid membrane. *Materials Science and Engineering A*, 2007. 422 – 426 p.