

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO
COM NANOFIBRAS/NANOPARTÍCULAS DE
DIÓXIDO DE TITÂNIO FUNCIONALIZADAS**

Sidiney Kühn

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, Novembro de 2015

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO
COM NANOFIBRAS/NANOPARTÍCULAS DE
DIÓXIDO DE TITÂNIO FUNCIONALIZADAS**

Sidiney Kühn

Dissertação realizada sob a orientação da Prof. Dr. Raquel Santos Mauler e co-orientação do Prof. Dr. Daniel Eduardo Weibel, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, Novembro de 2015

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus pais pelo amor, carinho, atenção e suporte financeiro dados até hoje.

Agradeço também à minha namorada, Thailine, por toda companhia, apoio e paciência nessa etapa final da dissertação.

Agradeço à Universidade Federal do Rio Grande do Sul por todo conhecimento passado através de seus docentes, principalmente os representantes do Instituto de Química.

Agradeço também ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais e aos professores do programa pela oportunidade que me foi dada de melhorar minha formação acadêmica e pelo aprendizado.

Aos colegas de laboratório do K-212, pelas risadas, conhecimentos compartilhados, ensinamentos, paciência, atenção, idas a congressos, churrascos de fim de ano, etc. Principalmente pela atenção dada pela Claudia Bauer, pelo Douglas Simon, pelo Tales Daitx. Agradeço também ao professor Dr. Marcelo Pereira do IF, pela ajuda com as análises de índice de refração. Ao professor Dr. Juan Gonzalez de Minas Gerais, pelas análises de condutividade elétrica.

Aos meus colegas do PGCiMat: Gisele, Douglas, Kasia, Liziê, Josiane, Felipe, Gislene, Guilherme, dentre outros, pelas manhãs e tardes de estudos com seriedade e boas risadas.

A todos meus amigos, daqueles que podemos contar nas mãos, que fiz nessa vida. Principalmente aqueles que convivem comigo no meu dia a dia: Diogo, Pietro, Jr, Leonardo, Patrícia, Gisele, Viviane, Rafaela, Ohara, Sâmara, Pelc, Caroline, e todos os outros que vão de A à T. Além ainda dos amigos ZNísticos que estão sempre me tirando pra louco, viajando ou bebendo comigo.

Agradeço à CAPES pelo suporte financeiro ao longo do mestrado.

E, finalmente, agradeço à minha orientadora Profa. Dra. Raquel Santos Mauler pela orientação e ensinamentos durante os últimos 3 anos e também ao meu co-orientador, Prof. Dr. Daniel Eduardo Weibel, pelos conhecimentos passados, paciência, assistência e amizade ao longo desses mais de sete anos dentro da universidade.

ANEXO I

Apresentação do trabalho “OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO COM NANOFIBRAS/NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO FUNCIONALIZADOS” no Encontro da Rede Materiais Poliméricos Nanoestruturados e Nanocompósitos para Aplicações Especiais, realizado no período de 7 a 8 de agosto de 2013.

Apresentação de trabalho no XII Congresso Brasileiro de Polímeros: “OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO COM NANOFIBRAS/NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO FUNCIONALIZADOS” na forma de Pôster no 12º CBPol, realizado em Florianópolis no período de 22 a 26 de setembro de 2013.

Apresentação de trabalho no XIV Simpósio Latino Americano de Polímeros: “SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYPROPYLENE NANOCOMPOSITES FILLED WITH FUNCTIONALIZED TiO_2 NANOFIBERS/NANOPARTICLES” na forma de Pôster no 15º SLAP, realizado em Porto de Galinhas no período de 12 a 16 de outubro de 2014.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS	1
1.2 OBJETIVOS.....	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO.....	3
2.1.1 Polipropileno	3
2.1.2 Nanocompósitos Poliméricos	4
2.1.3 Dióxido de Titânio.....	5
2.1.4 Nanocompósitos Poliméricos com Dióxido de Titânio.....	7
2.1.5. Compatibilizantes	8
2.1.6 Mistura no Estado Fundido.....	9
2.1.7 Propriedades dos nanocompósitos.....	10
2.1.7.1 Estabilidade Térmica	10
2.1.7.2 Propriedades Mecânicas	10
2.1.7.3 Fotoproteção Ultravioleta.....	11
2.1.7.4 Índice de refração	12
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	13
3.1 MATERIAIS	13
3.2 SÍNTESE DAS NANOFIBRAS.....	14
3.3 FUNCIONALIZAÇÃO DAS NANOESTRUTURAS DE TIO ₂	16
3.4 PREPARO DOS NANOCOMPÓSITOS POLÍMERO/TIO ₂	16
3.4.1 Preparo das Amostras	19
3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	20
3.5.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	20
3.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Dispersão em Energia (EDS).....	20
3.5.3 Difração de Raios-X (DRX).....	22

3.5.4	Análise Termogravimétrica (TGA)	22
3.5.5	Análise Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	22
3.5.6	Análise Dinâmico Mecânica (DMA).....	23
3.5.7	Espectrofotometria de Ultravioleta – UV-Vis	25
3.5.8	Avaliação do Índice de Refração dos Nanocompósitos de PP	26
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOFIBRAS DE TIO ₂ SINTETIZADAS	28
4.2	CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DOS NANOCOMPÓSITOS	28
4.3	MORFOLOGIA DOS NANOCOMPÓSITOS DE PP COM TIO ₂	29
4.3.1	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	29
4.3.2	Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV) e Espectroscopia de Dispersão em Energia (EDS).....	36
4.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	39
4.5	ESTABILIDADE TÉRMICA DOS NANOCOMPÓSITOS: ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TGA)	40
4.6	ANÁLISE TÉRMICA POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	49
4.7	ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA (DMA)	56
4.8	ESPECTROFOTOMETRIA DE ULTRAVIOLETA – UV-VIS	70
4.9	ÍNDICE DE REFRAÇÃO (n)	71
5.	CONCLUSÕES	74
6.	REFERÊNCIAS	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura molecular do polipropileno.....	3
Figura 2. Estrutura (A) isodimensional, (B) fibra ou tubo e (C) multicamada. ³⁹	5
Figura 3. Estrutura molecular do TiO ₂	6
Figura 4. Estruturas cristalinas das formas: (a) Anatase e (b) Rutila do TiO ₂	7
Figura 5. Estrutura molecular do PP-g-MA.....	9
Figura 6. Estruturas moleculares do (I) TMPSi, (II) APTESi e (III) TEOSi.	9
Figura 7. Processo de preparação das nanofibras.	14
Figura 8. Esquema do reator/autoclave.	15
Figura 9. Nanofibras de TiO ₂ sintetizadas pelo método hidrotérmico.	15
Figura 10. Nanopartículas de TiO ₂ na forma comercial P-25 da Degussa.	15
Figura 11. Esquema do perfil de temperatura (a) e da configuração das roscas (b) utilizados na extrusora dupla rosca Haake.	17
Figura 12. Dimensões (em mm) do CP em forma de barra obtido na mini-injetora.	20
Figura 13. Micrografias das NF's de TiO ₂ com magnificação (a) de 75000x e (b) de 250000x	28
Figura 14. Corpos de prova dos nanocompósitos de PP com NF's e NP's de TiO ₂	29
Figura 15. Micrografias dos nanocompósitos com 5% de NF's de TiO ₂ funcionalizadas com TMPSi e PP-g-MA (a) 100k e (b) 200k.....	29
Figura 16. Micrografias dos nanocompósitos com 5% de NF's de TiO ₂ compatibilizadas com PP-g-MA (a) 100k e (b) 200k.....	30
Figura 17. Micrografias dos nanocompósitos com 5% de NF's de TiO ₂ funcionalizadas com APTESi (a) 100k e (b) 200k.	30
Figura 18. Micrografias dos nanocompósitos com 5% de NF's de TiO ₂ funcionalizadas com TEOSi (a) 100k e (b) 200k.	31
Figura 19. Micrografias dos nanocompósitos com 5% de NF's de TiO ₂ funcionalizadas com APTESi processados em extrusora (a) 100k e (b) 200k.	31
Figura 20. Micrografias dos nanocompósitos com 5% de NF's de TiO ₂ funcionalizadas com APTESi e PP-g-MA (a) 100k e (b) 300k.....	32
Figura 21. Micrografias dos nanocompósitos com 5% de NP's de TiO ₂ funcionalizadas com TMPSi (a) 15k e (b) 50k.....	33
Figura 22. Micrografias dos nanocompósitos com 10% de NP's de TiO ₂ funcionalizadas com TMPSi (a) 15k e (b) 30k.....	33

Figura 23. Micrografias dos nanocompósitos com 5% de NP's de TiO ₂ compatibilizadas com PP-g-MA (a) 15k e (b) 30k.....	34
Figura 24. Micrografias dos nanocompósitos com 10% de NP's de TiO ₂ compatibilizadas com PP-g-MA (a) 15k e (b) 30k.....	34
Figura 25. Micrografias dos nanocompósitos com 5% de NP's de TiO ₂ funcionalizadas com APTESi processados em extrusora dupla rosca (a) 15k e (b) 50k.....	35
Figura 26. Micrografias dos nanocompósitos com 5% de NP's de TiO ₂ compatibilizadas com PP-g-MA processados em extrusora dupla rosca (a) 100k e (b) 300k.	35
Figura 27. Micrografias eletrônicas de varredura das amostras de (a) PP puro, (b) PP com PP-g-MA, (c) 5NP(TMPSi) e (d) 5NF(APTESi)+PP-g-MA com magnificação de 500x.	37
Figura 28. Micrografias eletrônicas de varredura das amostras de (a) PP puro, (b) PP com PP-g-MA, (c) 5NP(TMPSi) e (d) 5NF(APTESi)+PP-g-MA com magnificação de 10000x.	38
Figura 29. Micrografias eletrônicas de varredura da amostras de 5NP(TMPSi) com magnificação de 20000x e seu respectivo EDS no ponto 1.....	38
Figura 30. Micrografias eletrônicas de varredura da amostra de 5NFs(APTESi)+PP-g-MA com magnificação de 20000x e seu respectivo EDS no ponto 2.	38
Figura 31. Difratogramas de Raios-X do nanocompósito com 5% de nanofibras de TiO ₂ funcionalizadas com TEOSi frente ao PP puro.	39
Figura 32. Curvas de perda de massa pela variação de temperatura do PP puro e dos nanocompósitos com NF's.	41
Figura 33. Curvas DTGA do PP puro e dos nanocompósitos com NF's de TiO ₂	42
Figura 34. Curvas de perda de massa pela variação de temperatura do PP puro e dos nanocompósitos com NP's.	43
Figura 35. Curvas DTGA do PP puro e dos nanocompósitos com NP's de TiO ₂	44
Figura 36. Curvas de perda de massa pela variação de temperatura do PP puro e dos nanocompósitos comparando a geometria das nanocargas.	45
Figura 37. Curvas de perda de massa pela variação de temperatura do PP puro e dos nanocompósitos comparando o método de processamento.	46
Figura 38. Curvas de perda de massa pela variação de temperatura do PP puro e dos nanocompósitos comparando os funcionalizantes utilizados nas nanocargas.....	47
Figura 39. Curvas de perda de massa pela variação de temperatura do PP puro e dos nanocompósitos comparando a influência do percentual das nanocargas.....	48

Figura 40. Termogramas de resfriamento dos nanocompósitos com nanofibras de TiO ₂ frente ao PP puro e PP+PP-g-MA.	50
Figura 41. Termogramas de resfriamento dos nanocompósitos com nanopartículas de TiO ₂ frente ao PP puro e PP+PP-g-MA.....	51
Figura 42. Termogramas de aquecimento dos nanocompósitos com nanofibras de TiO ₂ frente ao PP puro e PP+PP-g-MA.	52
Figura 43. Termogramas de aquecimento dos nanocompósitos com nanopartículas de TiO ₂ frente ao PP puro e PP+PP-g-MA.....	53
Figura 44. Termogramas de aquecimento das amostras 5NF(TMPSi)+PP-g-MA e 5NPs(TMPSi).	56
Figura 45. Curvas do módulo de armazenamento versus temperatura dos nanocompósitos com nanofibras/nanopartículas frente ao PP puro comparando diferentes geometrias das nanocargas.	57
Figura 46. Curvas do módulo de armazenamento versus temperatura dos nanocompósitos com nanofibras/nanopartículas frente ao PP puro comparando diferentes métodos de processamento.	58
Figura 47. Curvas do módulo de armazenamento versus temperatura dos nanocompósitos com nanofibras/nanopartículas frente ao PP puro comparando diferentes tipos de compatibilizantes.	59
Figura 48. Curvas do módulo de armazenamento versus temperatura dos nanocompósitos com nanofibras/nanopartículas frente ao PP puro comparando diferentes percentuais de carga.....	60
Figura 49. Curvas do módulo de perda versus temperatura dos nanocompósitos com nanopartículas/nanofibras frente ao PP puro comparando as geometrias das nanocargas.	61
Figura 50. Curvas do módulo de perda versus temperatura dos nanocompósitos com nanopartículas/nanofibras frente ao PP puro comparando diferentes métodos de processamento.	62
Figura 51. Curvas do módulo de perda versus temperatura dos nanocompósitos com nanopartículas/nanofibras frente ao PP puro comparando diferentes tipos de compatibilizantes.	63
Figura 52. Curvas do módulo de perda versus temperatura dos nanocompósitos com nanopartículas/nanofibras frente ao PP puro comparando diferentes percentuais de carga.	64

Figura 53. Curvas de $\tan\delta$ versus temperatura dos nanocompósitos frente ao PP puro comparando o efeito das geometrias das nanocargas.	65
Figura 54. Curvas de $\tan\delta$ versus temperatura dos nanocompósitos com nanofibras frente ao PP puro comparando diferentes métodos de processamento.	66
Figura 55. Curvas de $\tan\delta$ versus temperatura dos nanocompósitos com nanofibras frente ao PP puro comparando diferentes tipos de funcionalizantes.	67
Figura 56. Curvas de $\tan\delta$ versus temperatura dos nanocompósitos com nanofibras frente ao PP puro comparando diferentes percentuais de carga.	68
Figura 57. Espectros de transmitância UV das amostras de nanocompósitos com nanofibras de TiO_2 frente ao PP puro e ao PP+PP-g-MA.	70
Figura 58. Espectros de transmitância UV das amostras de nanocompósitos com nanopartículas de TiO_2 frente ao PP puro e ao PP+PP-g-MA.	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Amostras processadas em câmara de mistura/extrusora dupla rosca.	19
Tabela 2. Temperaturas de degradação T_{10} e T_{50} das amostras PP puro, PP+PP-g-MA e dos nanocompósitos de PP+TiO ₂	49
Tabela 3. Valores das temperaturas de cristalização e fusão, entalpia e grau de cristalinidade das amostras de PP puro e dos nanocompósitos de PP+TiO ₂	54
Tabela 4. Propriedades dinâmico-mecânicas das amostras PP puro, PP+PP-g-MA e dos nanocompósitos de PP+TiO ₂ a 25°C.	69
Tabela 5. Valores dos índices de refração e absorção das amostras PP puro, PP+PP-g-MA e dos nanocompósitos de PP+TiO ₂	72

LISTA DE SIGLAS

ΔH_m - Variação de entalpia de fusão
 λ - Comprimento de onda
APTESi - Aminopropiltrietóxisilano
CM - Câmara de mistura
CP - Corpo de Prova
DMA - Análise Dinâmico Mecânica
DRX - Difração de Raios-X
DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial
 E' - Módulo de armazenamento
 E'' - Módulo de perda
EDS - Espectroscopia de Dispersão de Energia
EXT - Extrusora
HCl - Ácido clorídrico
MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
NaOH - Hidróxido de sódio
NF - Nanofibra
NP - Nanopartícula
PP - Polipropileno
PP-g-MA – Polipropileno graftizado com anidrido maleico
 T_{10} - temperatura na qual 10% da massa é perdida
 T_{50} - temperatura na qual 50% da massa é perdida
 T_c - Temperatura de cristalização
 T_m - Temperatura de fusão
TEOSi - Trietóxiocilsilano
TGA - Análise Termogravimétrica
 TiO_2 - Dióxido de titânio
TMPSi - Trimetóxiopilsilano
UV-Vis - Ultravioleta Visível
 X_c - Grau de Cristalinidade

RESUMO

Este trabalho tem como objetivos a obtenção e caracterização de nanocompósitos de polipropileno (PP) com nanopartículas e nanofibras, sintetizadas pelo método hidrotérmico, de dióxido de titânio (TiO_2) modificadas com diferentes tipos de organossilanos e/ou polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MA) com o intuito de compatibilizar a carga à matriz polimérica. A caracterização dos nanocompósitos foi realizada através de análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Análise de Termogravimetria (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Dinâmico Mecânica (DMA), Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Dispersão de Energia (MEV-EDS), Espectroscopia Ultravioleta Visível (UV-Vis), Difração de Raios-X (DRX) e índice de refração. As modificações realizadas nas nanocargas (nanopartículas e nanofibras) causaram uma maior organofilicidade às mesmas, melhorando a compatibilidade com a matriz do polímero resultando em uma diminuição no tamanho dos aglomerados de dióxido de titânio. A presença de nanofibras e nanopartículas de TiO_2 resultaram na melhora das propriedades térmicas, óticas e mecânicas do polipropileno, com destaque para a amostra com nanofibras funcionalizada com trietoxioctilsilano (TEOSi). As nanocargas tiveram razoável melhora na dispersão na matriz polimérica, que pode ser comprovado pelas análises de MET. Visto que o TiO_2 possui excelentes características a serem exploradas em matrizes poliméricas e, no entanto, possui diferente polaridade quando comparado à maioria destas matrizes, quando realizada a compatibilização da matriz-carga ou a funcionalização da nanocarga, essa interação entre a nanocarga e a matriz aumenta. Assim, o uso de PP-g-MA como compatibilizante ou de organossilanos, como agentes de funcionalização, indica que os resultados obtidos até então são no mínimo promissores na melhoria das propriedades, tais como óticas e térmicas, dos nanocompósitos.

ABSTRACT

This study aims to obtain nanocomposites of polypropylene with nanoparticles and nanofibers synthesized from titanium dioxide (TiO_2) modified with different types of organosilanes and/or polypropylene grafted with maleic anhydride (PP-g-MA) in order to match the filler to the polymer matrix and then to characterize these materials. The characterization of the nanocomposites was performed by Transmission Electron Microscopy (TEM), Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Dynamic Mechanical Analysis (DMA), Scanning Electron Microscopy coupled to an Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS), Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV-Vis), X-ray Diffraction (XRD), Refractive Index, and Electrical Conductivity. The modification of the nanofillers, nanoparticles and nanofibers, improved their organophilicity and their compatibility with the polymer matrix resulting in a decrease in the size of agglomerated titanium dioxide. The presence of TiO_2 nanoparticles and nanofibers resulted in better thermal, optical and mechanical properties of polypropylene, especially the sample with nanofibers functionalized nanofibers with triethoxyoctylsilane (TEOSi). The nanofillers had reasonable improvement in dispersion in the polymer matrix, which can be evidenced by TEM analysis. Since the TiO_2 has excellent features to be explored in polymers matrices, and yet, has different polarity when compared to most of these matrices, when the compatibility of matrix-filler or the functionalization of the nanofiller is accomplished, the interaction of the nanofiller and matrix increases. Therefore the use of PP-g-MA as compatibilizers or of silanes as functionalization agents indicates that the results obtained so far are at least promising for improving the properties, such as optical and thermal, of the nanocomposites.

1. INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Ao longo das últimas décadas, a utilização de materiais poliméricos aumentou substancialmente para diversos tipos de indústrias e aplicações de commodities. No entanto, como alguns polímeros têm aplicações limitadas, objetiva-se melhorar suas propriedades. Para obtenção destas propriedades melhoradas, a produção de nanocompósitos deve satisfazer os requisitos do mercado¹.

Nos últimos tempos, vem havendo enorme interesse na incorporação de nanopartículas inorgânicas em matrizes poliméricas devido a suas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira serem superiores aos compósitos convencionais². A dispersão a nível nanométrico da carga inorgânica na fase polimérica vem sendo buscada através de uma variedade de condições de processamento. O preparo de nanocompósitos de polímeros permite em muitos casos encontrar uma mescla entre um baixo custo, devido à utilização de menor quantidade de carga, a um excelente nível de desempenho que pode ser resultado do sinergismo entre os componentes³⁻⁵.

Diferentes tipos de nanocargas podem ser utilizados de acordo com o propósito dos nanocompósitos (sílica, nanotubos de carbono, TiO₂, etc.). Dentre as nanocargas, o TiO₂ é interessante, pois em alguns polímeros, tem a capacidade de degradar fotocataliticamente a matéria orgânica, enquanto em outros polímeros, serve para retardar o foto-envelhecimento do polímero através da absorção de luz UV⁶. Além disso, há um grande interesse em torno do desenvolvimento de nanocompósitos com nanopartículas de TiO₂, e isto está fundamentado nas características positivas destes nanocompósitos, tais como: performance mecânica, comportamento dielétrico, propriedades óticas, propriedades de permeação e separação, propriedades térmicas, dentre outras. Por isso, vários autores têm enfatizado as questões ambientais e de segurança destes nanocompósitos constituídos de polímeros orgânicos e TiO₂. Essas nanopartículas são consideradas como não-tóxicas e por isso filmes de nanocompósitos polímero/nanopartículas de TiO₂ foram intitulados de ambientalmente corretos por alguns autores⁷.

No entanto, a afinidade química entre o TiO₂ e o PP (predominantemente hidrofóbico) é bastante reduzida. Para promover uma melhor compatibilidade é necessário modificar quimicamente o dióxido de titânio, utilizando algum tipo de agente de compatibilização,

tais como PP graftizado com anidrido maleico (PP-g-MA) ou organossilanos^{5,8-10}. Dessa forma, o nível de dispersão da carga na matriz é favorecido de maneira termodinâmica¹¹⁻¹³.

Processos, tais como o método de preparação, a concentração dos componentes e a adição de aditivos podem afetar a dispersão (orientação, distribuição e razão de aspecto) do TiO₂ na matriz de PP. Assim, é de suma importância compreender o grau de afinidade química entre os componentes (matriz-carga), pois essas mudanças em sua morfologia podem resultar em modificações significativas nas propriedades finais desses materiais.

A forma de obter os nanocompósitos é um dos fatores que influenciará tanto na morfologia quanto em suas propriedades térmicas e mecânico-dinâmicas. Este trabalho tem como objetivo correlacionar a morfologia dos nanocompósitos de PP/TiO₂, com as suas propriedades mecânicas, óticas e térmicas, utilizando diferentes métodos de preparação e o uso de diferentes aditivos.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é a obtenção de nanocompósitos de PP/TiO₂ através do método de mistura no estado fundido e avaliar a morfologia final e conseqüentemente as propriedades mecânicas e térmicas desses materiais.

Para que estes objetivos sejam atingidos, foram definidos alguns objetivos específicos:

- Estabelecer as melhores condições de processamento, na câmara de mistura e na extrusora dupla rosca, para obter o melhor sistema de nanocompósito.
- Avaliar o efeito da geometria da nanocarga sobre as propriedades finais dos nanocompósitos.
- Avaliar o efeito do percentual de carga sobre as propriedades finais dos nanocompósitos.
- Avaliar a compatibilidade química/interação do compatibilizante e dos organossilanos com a matriz polimérica.
- Correlacionar a morfologia dos nanocompósitos de PP/TiO₂, com as suas propriedades mecânicas, óticas e térmicas, utilizando diferentes métodos de preparação e o uso de diferentes aditivos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO

2.1.1 Polipropileno

Polipropileno (PP) (Figura 1), surgido na Itália nos anos 50, foi o primeiro polímero estereorregular a ser sintetizado que alcançou importância industrial. É um polímero de alto peso molecular, que pode ser produzido em três configurações: atático (aPP), sindiotático (sPP) e isotático (iPP), dependendo da configuração do carbono que contém o grupo metila pendente^{14,15}.

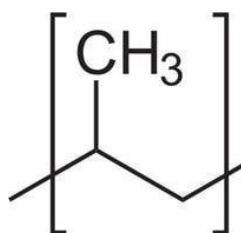


Figura 1. Estrutura molecular do polipropileno.

É um polímero vastamente utilizado em diferentes áreas, no entanto suas propriedades mecânicas, reológicas e térmicas podem ser melhoradas. Um grande número de estudos vem se focando na melhora de uma gama de capacidades para estes materiais utilizados em diversas indústrias, dentre elas: automobilística e também numa área onde parece ter um futuro bem promissor como a aeronáutica. Suas propriedades mecânicas são modificadas geralmente pelo método de mistura no estado fundido com cargas particuladas (argila, mica, talco) e fibrosas (fibras de carbono, aramida, vidro)^{16,17}. A matriz polimérica utilizada neste trabalho foi PP isotático. E esta configuração possui estrutura semicristalina com boas propriedades térmicas.^{18,19}

No entanto, o PP apresenta algumas desvantagens em suas propriedades físicas e químicas que acabam limitando o seu uso em determinadas áreas de aplicação. Dentre elas, podem ser citadas limitações na indústria de embalagens e automobilística, em decorrência da sua elevada permeabilidade a gases, sua baixa estabilidade dimensional. A partir destes problemas, diversas estratégias têm sido empregadas para contornar estas limitações, como por exemplo, o uso de cargas de escala nanométrica. Com a chegada da nanotecnologia, a utilização de nanocargas inorgânicas passou a ser vastamente utilizada

com o intuito de melhorar as propriedades das resinas termoplásticas, dando origem aos nanocompósitos poliméricos. Os nanocompósitos que têm o PP como matriz apresentam melhores propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e de retardo a chama quando comparados ao polímero puro ou aos compósitos convencionais^{20,21}.

2.1.2 Nanocompósitos Poliméricos

Nanocompósitos poliméricos são materiais híbridos formados a partir da combinação de dois ou mais constituintes diferindo em forma e/ou composição química, que sejam essencialmente imiscíveis e que pelo menos um dos componentes tenha dimensões de até 100 nanômetros.²²⁻²⁴

Com o avanço das técnicas de caracterização, desenvolvimento de novos métodos de síntese, além do aperfeiçoamento daqueles já existentes, o controle estrutural dos materiais em escala nanométrica tornou-se uma realidade^{25,29}. Esses tipos de compósitos poliméricos com cargas reforçantes vêm chamando muita atenção dos pesquisadores científicos e das indústrias nos últimos anos, devido às alterações estruturais, mecânicas e térmicas promovidas pelas incorporações das cargas^{26,27}.

As nanocargas inorgânicas têm se destacado com maior força dentre as cargas utilizadas. A introdução de nanopartículas inorgânicas nas matrizes poliméricas orgânicas tem atraído essa atenção devido ao fato das melhoras que os nanocompósitos orgânico-inorgânicos têm a oferecer de forma eficaz nas propriedades físicas dos polímeros. Essas propriedades são afetadas pelo grau de dispersão da carga na matriz do polímero, além da interação matriz-carga. Dentre as mais utilizadas estão argilas, carbonato de cálcio, grafite e talco, conhecidas por proporcionar melhoras em propriedades como: estabilidade térmica, retardamento de chama, condutividade elétrica, resistência ao impacto, etc. Quando estão dispersas adequadamente, essas cargas podem, mesmo em pequenas quantidades, melhorar drasticamente essas propriedades desta classe de compósitos. Além destas mais utilizadas, o dióxido de titânio também vem sendo utilizado durante os últimos anos, e pode trazer consideráveis melhoras nas propriedades destes nanocompósitos.²⁸⁻³⁴

As nanopartículas podem ser encontradas em formas distintas: fibrosa ou tubular (duas dimensões em escala nanométrica), isodimensional (três dimensões em escala nanométrica) e multicamada (espessura em escala nanométrica)^{12, 13, 35-39}. Estes tipos de estruturas estão representados na Figura 2.

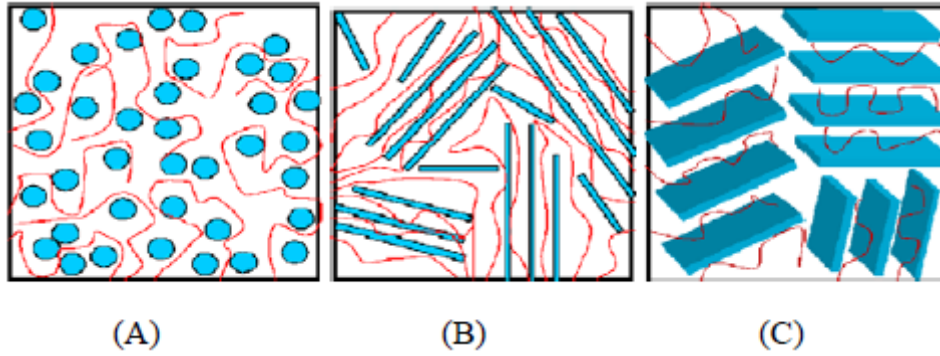


Figura 2. Estrutura (A) isodimensional, (B) fibra ou tubo e (C) multicamada.³⁹

Dentre as pesquisas com nanocompósitos poliméricos, o grupo de pesquisa LPA (Laboratório de Polímeros Avançados) do Instituto de Química vem realizando diversos experimentos com poliolefinas e biopolímeros a fim de alcançar não somente melhores propriedades nos nanocompósitos, mas também um entendimento de como as diferentes variáveis, em um processo de mistura, podem interferir nestes materiais. Dentre as pesquisas realizadas pelo grupo, podem ser citadas: o uso de argilas com diferentes tipos e quantidades de modificadores orgânicos, utilização de plastificantes para auxiliar na esfoliação da argila, obtenção de plastificante a partir de fonte renovável para biopolímeros, obtenção de polímeros com retardamento de chama ou auto-extinção, obtenção de biopolímeros para uso na agricultura na liberação de nutrientes no solo, obtenção de polímero condutores, dentre outros.⁴⁰⁻⁴²

A nanocarga empregada para a obtenção deste trabalho foi o dióxido de titânio, uma carga que vem recebendo grande atenção nos últimos anos. Suas propriedades bactericidas, elétricas, óticas e térmicas seriam de grande interesse quando empregados com o polipropileno, no entanto necessita de maiores estudos para se obter uma boa dispersão na matriz polimérica.

2.1.3 Dióxido de Titânio

Dióxido de titânio (TiO_2), uma molécula polar, é uma substância inorgânica inerte e considerada como não tóxica⁷, necessária como aditivo de alguns setores industriais, entre eles, alimentos e cosméticos, pois combina uma gama de propriedades úteis, como adsorção de água, opacidade e possui baixo nível de toxicidade.

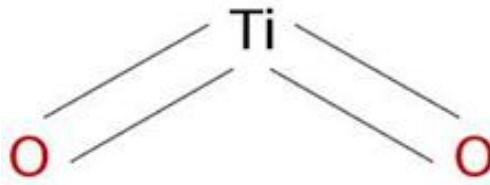


Figura 3. Estrutura molecular do TiO₂.

A indústria de plásticos também vem explorando vastamente o TiO₂. É o pigmento branco mais importante utilizado nas indústrias de polímeros, e é muito utilizado por promover um eficiente espalhamento da luz visível, resultando em brancura, brilho e opacidade quando incorporados ao polímero. Além de ser inerte, apresenta estabilidade térmica mesmo sob as mais severas condições de processamento. Além disso, é também uma substância que interage com a luz, podendo, por exemplo: aumentar a opacidade de um material, através de espalhamento de luz; ou ainda, proteger um polímero da degradação através da absorção de luz UV. Suas nanopartículas são tecnologicamente importantes em muitas áreas devido a sua grande área superficial, que aumenta consideravelmente a atividade como catalisador e sensibilidade como sensores.⁴³⁻⁴⁶

Nos anos 70, Honda e Fujishima demonstraram que o dióxido de titânio TiO₂ possui uma forte atividade bactericida na presença de luz ($\lambda \leq 385$ nm). Até pouco tempo atrás, não havia muitos relatos que testavam essa atividade antibacteriana tanto em pó quanto em solução e também em superfícies revestidas com TiO₂ em microrganismos clinicamente relevantes, tais como *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Listeria monocytogenes*, e *Pseudomonas aeruginosa*.⁴⁷

A nível celular, alguns pesquisadores descobriram diferentes modos de ação da atividade bactericida do TiO₂, entre os quais há dois mecanismos mais aceitos que têm sido propostos: (a) oxidação direta da coenzima A intracelular, levando à inibição da respiração, e (b) perda dos íons de potássio e a liberação lenta de proteínas patogênicas e RNA, resultando na morte intracelular por desordem e decomposição da parede celular.⁴⁸⁻

50

Após 1985, quando Matsunaga e colegas relataram o efeito antimicrobiano do TiO₂, inúmeros estudos têm utilizado o forte poder oxidante do fotocatalisador TiO₂ para purificar a água e o ar de substâncias tóxicas do ambiente. Dióxido de titânio também foi aplicado para desativar bactérias, vírus e células cancerígenas. Muitos estudos utilizaram um pó fino de TiO₂ e uma luz UV/Vis forte, tal como uma lâmpada de mercúrio, para

tratar por fotocatalise, água contendo substâncias tóxicas ou bactérias. Dentre os fotocatalisadores, a forma comercial mais utilizada é a do P-25 da Degussa^{47-49,51-55}. Esta forma possui dois tipos de cristais, Anatase e Rutila, apresentando uma proporção de 3:1, respectivamente.

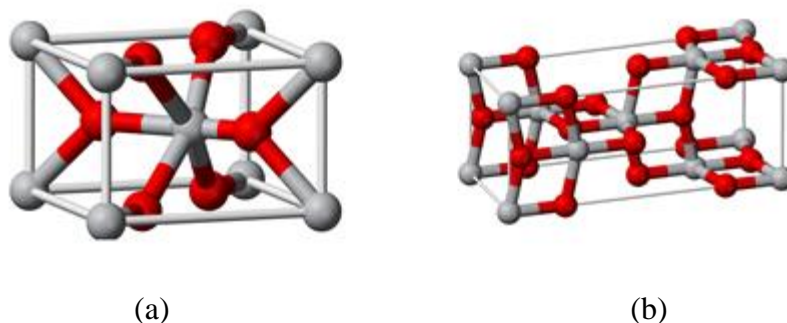


Figura 4. Estruturas cristalinas das formas: (a) Anatase e (b) Rutila do TiO_2

A deposição coloidal de TiO_2 em placas de aço, polímeros, vidros e têxteis é utilizada para preparar superfícies auto-limpantes e auto-desinfetantes, apresentando uma atividade fotocatalítica significativa. Além disso, o preparo e a avaliação de filmes de TiO_2 têm recebido muita atenção durante a última década uma vez que foram relatados serem eficazes inclusive na redução de infecções hospitalares. O interesse particular na mistura TiO_2 -têxteis é baseado no fato de que a estrutura porosa hidrofílica, como encontrado em tecidos de algodão, proporciona um ambiente apropriado para o crescimento de bactérias. Recentemente, nanopartículas de TiO_2 têm demonstrado fortes efeitos anti-bacterianos em têxteis desenvolvidos para aplicações médicas.^{49, 58,59}

2.1.4 Nanocompósitos Poliméricos com Dióxido de Titânio

Nanocompósitos poliméricos com TiO_2 têm sido previamente estudados, e ainda há um crescimento de relatórios que tenha o objetivo de trabalhar com um óxido nanoparticulado em matrizes poliméricas. A combinação das propriedades destas nanocargas inorgânicas em polímeros com objetivo industrial em diversas áreas vem sendo buscada, como por exemplo, na área de embalagens de alimentos. Além disso, há a necessidade de a dispersão do componente inorgânico na matriz do polímero ser melhorada.^{43, 46, 60-62}

Estes trabalhos vêm sendo realizados com a obtenção dos nanocompósitos de polímero/ TiO_2 tanto pelo processo de mistura no estado fundido quanto pelo processo

sol-gel (*in situ*) utilizando polímeros, tais como: polipropileno, polietileno, dentre outros, ou ainda, copolímeros.^{29, 43, 46, 63}

A adição de nanopartículas inorgânicas aumenta a estabilidade do polímero. Assim, a adição de nanopartículas de TiO₂ faz com que a matriz do polímero estabilize, fazendo com que a decomposição, analisada por TGA, se dá de forma muito mais lenta que do polímero puro⁶². Outros autores observaram mudanças na cristalinidade em filamentos de nanocompósitos em relação a amostra pura; o que foi atribuído à interferência de nanopartículas de TiO₂ durante a cristalização, agindo como uma espécie de impureza⁶². Alguns estudos revelaram também que com a adição de uma quantidade de TiO₂ na matriz polimérica há uma maior densidade de cristais e que o aumento do teor de nanopartículas de TiO₂ acima de determinada percentagem, causou redução na cristalinidade, o que foi explicado pela presença de grandes agregados que impediram o crescimento de cristais.^{43,62}

Outros estudos relataram também que a inserção de dióxido de titânio levou a aumentos nos valores do módulo de elasticidade e também na resistência à tração.⁶²

Além disso, autores relataram que nanocompósitos de alguns polímeros com TiO₂ são fotocoloridos na presença de radiação UV/Vis emitidas por lâmpadas fluorescentes⁶¹. Outra propriedade interessante detectada foi a de proteção UV de nanocompósitos PP/TiO₂, que alguns autores relataram uma excelente proteção UV, onde eles observaram que a adição de pequena quantidade de nanopartículas de TiO₂ resultou em uma diminuição brusca da transmitância de raios UVA e UVB.⁶²

A modificação de uma matriz polimérica para impedir o crescimento ou reduzir a adesão de microrganismos prejudiciais é outro objetivo desejável. Assim, existe um certo interesse no desenvolvimento de materiais antimicrobianos para aplicação na saúde e dispositivos biomédicos, alimentícios, industriais e de higiene pessoal.^{31, 32, 43, 46}

2.1.5. Compatibilizantes

Um dos objetivos mais desejados dos nanocompósitos inorgânicos é alcançar uma boa interação matriz-carga. No entanto essa dispersão da carga na matriz ocorre, normalmente, com pouca eficácia. Para isso, a fim de promover a compatibilidade entre a carga e a matriz polimérica (polar e apolar, respectivamente), pode ser promovida a modificação da superfície hidrofílica da carga. Uma maneira de promover essa compatibilidade é a utilização de agentes compatibilizantes. Dentre esses agentes

compatibilizantes estão os PP's graftizados com grupos polares, tais como: ácido acrílico, anidrido maleico, etc.^{31, 63-65}

Outro método de promover essa melhora na interação matriz-carga é a utilização de organossilanos, que são conhecidos como agentes de acoplamento eficientes e que vêm tendo extensa utilização em formulações adesivas e materiais compósitos. Suas aplicações têm tido sucesso na aplicação em compósitos poliméricos reforçados com cargas inorgânicas.⁶⁶⁻⁷⁰

Neste trabalho, para se buscar essa melhor interação matriz-carga, foram empregados um compatibilizante (Figura 5): polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MA) e três diferentes organossilanos (Figura 6): Trimetoxipropilsilano (TMPSi), Aminopropiltriétossilano (APTESi) e Trietoxioctilsilano (TEOSi), utilizados como funcionalizantes.

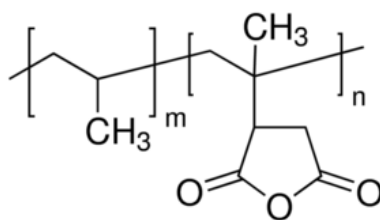


Figura 5. Estrutura molecular do PP-g-MA

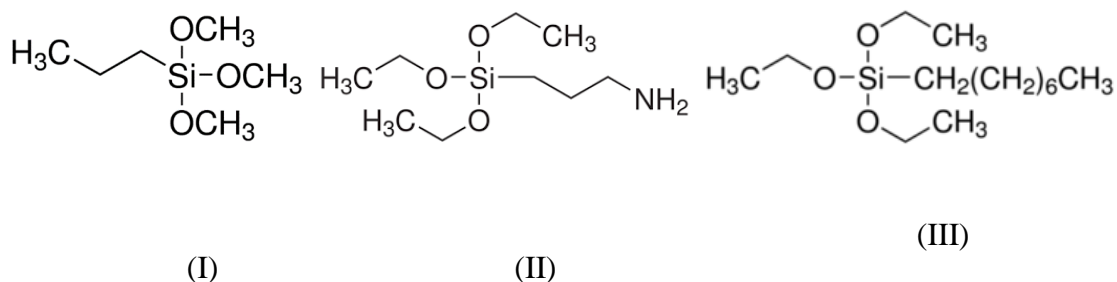


Figura 6. Estruturas moleculares do (I) TMPSi, (II) APTESi e (III) TEOSi.

2.1.6 Mistura no Estado Fundido

Nesse trabalho, a mistura da matriz com as nanocargas foi realizada pelo método de mistura no estado fundido, a qual é uma alternativa comum, particularmente útil para tratar polímeros termoplásticos. Esta técnica faz uso do fato de os termoplásticos

amolecem quando aquecidos. Enquanto os polímeros amorfos podem ser processados acima de sua temperatura de transição vítrea (T_g), os polímeros semi-cristalinos precisam ser aquecidos até uma temperatura acima de sua temperatura de fusão, o suficiente para induzir seu amolecimento. As vantagens desta técnica são a sua velocidade e simplicidade, além da reprodutibilidade no setor industrial. Atualmente, nanocompósitos de PP são aplicados com maior frequência em indústrias automobilísticas, cabos, embalagens, etc.^{63, 71}

2.1.7 Propriedades dos nanocompósitos

Nanocompósitos poliméricos contendo pequenas quantidades de nanocargas (2-5 %) normalmente apresentam melhoras significativas em diversas propriedades, tais como: estabilidade térmica, mecânicas, óticas, elétricas, resistência à chama, etc.

2.1.7.1 Estabilidade Térmica

A utilização de nanopartículas em matrizes poliméricas tem como uma de suas principais características aumentar a estabilidade térmica destes polímeros.⁷²

A incorporação de cargas inorgânicas, em muitos casos, aumenta a estabilidade térmica da matriz polimérica restringindo a saída dos voláteis formados pela decomposição do polímero⁷⁰⁻⁷³. Essa estabilidade é uma propriedade importante no processamento e aplicação de materiais. Muitos fatores, tais como a cristalinidade e estrutura da unidade de repetição podem influenciar a estabilidade térmica dos polímeros.^{77, 78}

Muitos autores já relataram em estudos onde se aplica o dióxido de titânio com diferentes geometrias em escala nanométrica (nanopartículas, nanotubos e nanofibras) em matrizes poliméricas^{72,79-83}, resultando no aumento de cerca de 30°C na estabilidade térmica dos nanocompósitos quando comparados ao polipropileno puro.⁸³

2.1.7.2 Propriedades Mecânicas

A realização de medidas das propriedades mecânicas de nanocargas é tecnicamente dificultada pelas suas dimensões. Portanto, a obtenção dos dados experimentais destas propriedades é limitada.⁸⁴

Uma das alternativas para a obtenção destas propriedades é a análise dinâmico-mecânica (DMA) dos nanocompósitos. Este tipo de análise fornece as informações sobre as propriedades mecânicas e reológicas dos materiais, e é utilizada na determinação de

propriedades como temperatura de transição vítrea (T_g), tensão-deformação, fragilidade, miscibilidade de blendas poliméricas, entre outras.⁸⁵⁻⁸⁷

Nos últimos anos, as pesquisas com compósitos têm utilizado cada vez mais a análise dinâmico-mecânica para estudo e caracterização das propriedades mecânicas, devido às situações de carregamento dinâmico observadas frequentemente onde são utilizados estes materiais.^{88, 89}

2.1.7.3 Fotoproteção Ultravioleta

O processo chamado de espalhamento de luz, onde partículas, ao interagirem com uma ou mais partículas ou com um campo, sofrem mudança em sua energia ou trajetória. O espalhamento de luz nos materiais que possuem nanopartículas inorgânicas como carga em matrizes poliméricas (nanocompósitos) é notavelmente reduzido quando comparado com os compósitos relacionados, que compreendem partículas de maior tamanho ($> 50-100 \text{ nm}$)⁹⁰. Isto ocorre, pois sabe-se que quanto maior for o tamanho da partícula, maior será o espalhamento gerado pela mesma. Esta característica torna estes nanocompósitos particularmente atrativos para aplicações óticas. Existem alguns estudos onde nanocompósitos poliméricos com partículas de TiO_2 apresentam uma única forma cristalina: a rutila. Essa forma possui uma combinação de propriedades óticas atraentes, como absorção de luz UV próxima aos comprimentos de onda de luz visível, transparência na faixa de comprimentos de onda do visível, além de um elevado índice de refração (2,6 - 2,9)^{90,91}. Assim, os nanocompósitos contendo rutila podem ser de interesse para a fabricação de filtros UV visualmente “transparentes”, para revestimentos de materiais e lentes UV-sensíveis. No entanto, sistemas polímero- TiO_2 , que possuem em sua composição somente a fase rutila são difíceis de serem encontrados. Partículas de TiO_2 que dispersam a luz de forma significativa já vem sendo utilizados como absorvedores de luz UV em compósitos poliméricos, mas a maioria destes, além da forma rutila, contém a forma anatase, forma que apresenta, em pequena quantidade, absorção de luz UV, e além disso, pode degradar o polímero quando exposta à luz UV devido a sua atividade fotoquímica, resultando num problema na fotoproteção destes nanocompósitos.^{90, 91}

Alguns trabalhos com fibras poliméricas e TiO_2 vem recebendo atenção nos últimos anos devido às desvantagens apresentadas em algumas propriedades por esses polímeros, como estabilidade térmica, estabilidade UV, dentre outras, e assim necessitam de estabilizantes UV, como o TiO_2 , a fim de proteger essas fibras contra problemas de

armazenamento e uso^{83,92-95}. Dentre esses trabalhos, existem alguns que visam melhorar a fotoproteção UV de fibras poliméricas para aplicação na indústria têxtil, onde avalia-se, segundo normas técnicas^{97,98}, a transmitância dos materiais na faixa de comprimento de onda (λ) de 280 a 400 nm para classificar o material segundo seu Fator de Proteção Ultravioleta (FPU) nas faixas de UVA (280-320nm) e UVB (320-400 nm)⁹⁹, onde verificou-se valores de transmitância tendendo a zero.⁸³

2.1.7.4 Índice de refração

Alguns materiais que possuem alto índice de refração costumam oferecer as características de desempenho superiores para algumas aplicações práticas, principalmente na área de telecomunicações. Por exemplo, a eficiência de extração de um diodo de luz emissora quase dobra quando o índice de refração do encapsulante aumenta de 1,5 para 2,0. No entanto, a maioria dos materiais orgânicos possui baixos índices de refração, na faixa de 1,4, devido a limitações geradas pelas suas estruturas químicas. Alguns polímeros têm índices de refração superiores a 1,7, porém, eles geralmente apresentam elevadas dispersões óticas e absorvem fortemente na região do visível, o que limita a sua aplicação em dispositivos óticos^{100,101}. Para superar esta limitação, cargas inorgânicas com elevado índice de refração, tais como TiO₂, ZrO₂, SnO₂ e CdS, são incorporados nas matrizes poliméricas. Assim, ao incorporar estes materiais inorgânicos que possuem altos índices de refração nas matrizes poliméricas pode-se amenizar essas deficiências e resultar em sistemas que têm índices de refração que são ajustáveis ao longo de um amplo intervalo. A partir disso, ultimamente, alguns estudos vêm demonstrando sínteses destes materiais híbridos polímero/inorgânicos que exibem as características de possuir altos índices de refração.^{100,101}

Sabe-se que nanocompósitos poliméricos com alto índice de refração tem muitas aplicações práticas, tais como: revestimentos anti-reflexo, sistemas de gravação holográfica, dispositivos optoeletrônicos, telecomunicações, dentre outros¹⁰²⁻¹⁰⁶. No caso do TiO₂, uma nanocarga inorgânica com alto índice de refração, cujos cristais na forma anatase e rutila apresentam índices de refração de 2,5 e 2,7, respectivamente, vem sendo muito utilizada como carga em matrizes poliméricas, visando a alteração das propriedades óticas.^{101,106,107}

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

Foram utilizados os seguintes materiais:

- Polipropileno homopolímero H503 fabricado pela Braskem S/A com índice de fluidez de 3,5 g/10 min (2,16 kg/230°C) e densidade de 0.905 g/mL.

- Polipropileno graftizado com 5,5% de Anidrido Maléico fabricado pela Clariant com densidade de 0,93 g/mL.

- Dióxido de titânio adquirido pela Degussa (Evonik) sob o nome comercial Aeroxide® TiO₂ P25, lote 4161040998, com uma área superficial específica de 35-65 m²/g, com tamanho médio de partícula de 21 nm e densidade de 4,26 g/mL.

- Antioxidante comercializado pela Ciba sob o nome Irganox B-215, contendo uma mistura 2:1 de fosfito (Irgafos 168) e de um antioxidante fenólico (Irganox 1010).

- Ácido Clorídrico (HCl) P.A. comercializado pela VETEC, com 35% de concentração e densidade de 1,19 g/mL.

- Hidróxido de Sódio (NaOH) (em micropérolas) P.A. comercializado pela VETEC.

- Acetona P.A., comercializado pela FMaia, com 97% de pureza e densidade de 0,791 g/mL.

- Etanol P.A., comercializado pela Nuclear, com 95% de pureza e densidade de 0,81 g/mL.

- Trimetóxiopropilsilano, comercializado pela Sigma-Aldrich, com 97% de pureza e densidade de 0,938 g/mL.

- Aminopropiltriétoxissilano, comercializado pela Sigma-Aldrich, com 98% de pureza e densidade de 0,946 g/mL.

- Triétoxioctilsilano, comercializado pela Sigma-Aldrich, com 97,5% de pureza e densidade de 0,88 g/mL.

3.2 SÍNTESE DAS NANOFIBRAS

A partir das nanopartículas (NP's) de TiO_2 é possível obter nanofibras (NF's) de TiO_2 realizando o processo de síntese hidrotérmica¹⁰⁸. A Figura 7 mostra o processo de síntese das nanofibras (NF's)(Figura 9) de TiO_2 , com uma adaptação no método hidrotérmico. Coloca-se 10g de TiO_2 (P25-Degussa) (Figura 10) em um reator de aço inoxidável (Figura 8) com volume de 300 mL, com revestimento interno de teflon, e adiciona-se 150 mL de uma solução 9 mol/L de NaOH. A mistura é então agitada por aproximadamente 24 horas a uma temperatura de 180°C para formação das NF's. A temperatura é controlada por um termopar inserido numa cavidade específica da tampa do reator/autoclave. Após isso, espera-se que o recipiente atinja a temperatura ambiente e lava-se com uma solução de HCl 0,1 mol/L em um funil de vidro sinterizado, até que o pH do filtrado seja neutralizado. O sólido é então lavado com água destilada e acetona. Após essa lavagem, o filtrado é seco sob vácuo.¹⁰⁹

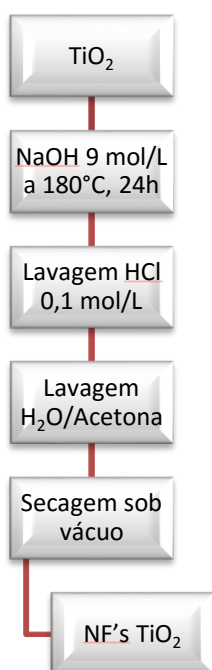


Figura 7. Processo de preparação das nanofibras.



Figura 8. Esquema do reator/autoclave.

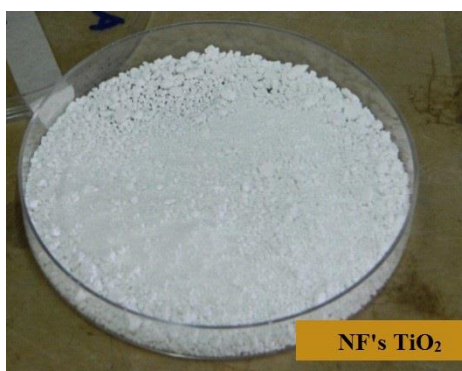


Figura 9. Nanofibras de TiO₂ sintetizadas pelo método hidrotérmico.



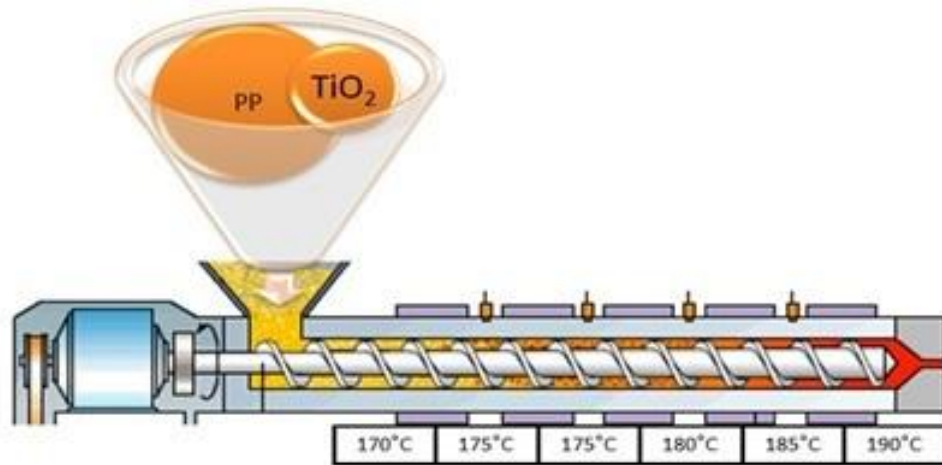
Figura 10. Nanopartículas de TiO₂ na forma comercial P-25 da Degussa.

3.3 FUNCIONALIZAÇÃO DAS NANOESTRUTURAS DE TIO₂

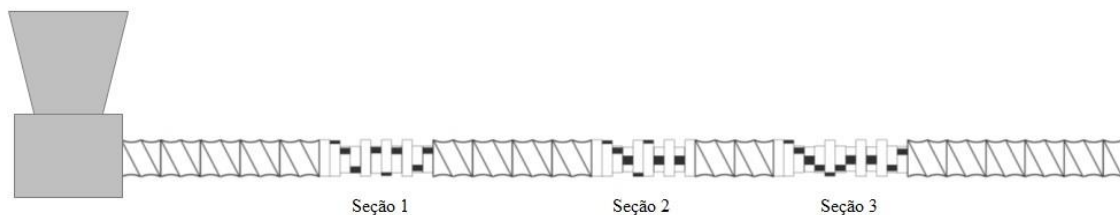
As nanocargas (NP's e NF's) foram imersas em uma solução aquosa de trimetoxipropilsilano (TMPSi) (90 % H₂O, 5% EtOH e 5% TMPSi) e secas a 180°C por aproximadamente 2 horas em uma estufa, a fim de modificar suas propriedades originalmente hidrofílicas. Após tal imersão, a funcionalização tornou-as hidrofóbicas. Para confirmação da hidrofobicidade, depositou-se uma gota de água sobre grãos das amostras (NF's e NP's funcionalizados) e pôde-se verificar que os grãos não se dissolveram nas gotas de água, ficando suspensas sobre essas gotas, confirmando a organofilicidade das nanocargas funcionalizadas. Para fins de comparação, foram processadas amostras com outros dois diferentes organossilanos: solução aquosa de aminopropiltriétoxissilano (APTESI) (90 % H₂O, 5% EtOH e 5% APTESI) e solução aquosa de triétoxioctilsilano (TEOSi) (90 % H₂O, 5% EtOH e 5% TEOSi). Ambas funcionalizações demonstraram o mesmo comportamento no teste com a gota de água.

3.4 PREPARO DOS NANOCOMPÓSITOS POLÍMERO/TIO₂

Os nanocompósitos foram processados em uma câmara de mistura Haake Rheomix 600 p, equipado com sistema de controle Rheocord, durante 10 minutos a 190 °C utilizando um rotor com uma velocidade de 60 rpm. Além disso, foram realizadas misturas na extrusora Haake modelo Rheomex PTW16/25 de duplo parafuso co-rotatórios com diâmetro de 16 mm e L/D = 25 (Figura 11). O perfil de temperatura da zona do alimentador para a zona da matriz foi de 170, 175, 175, 180, 185, 190 °C (Figura 11a), com uma velocidade de 100 rpm e com uma taxa de alimentação de aproximadamente 10 g/min e com um perfil de alto cisalhamento (Figura 11 b). Essas misturas foram realizadas com a finalidade de comparar o efeito da mistura no processamento entre os nanocompósitos.



(a)



(b)

Figura 11. Esquema do perfil de temperatura (a) e da configuração das roscas (b) utilizados na extrusora dupla rosca Haake.

Foram obtidas 14 amostras diferentes (Tabela 1). Dentre elas, 11 amostras foram processadas em câmara de mistura e 3 amostras em extrusora dupla rosca. As amostras foram processadas variando a geometria (NP ou NF), carga (5 ou 10%) e o funcionalizante/compatibilizante (TMPSi, APTESi, TEOSi ou PP-g-MA).

Dentre as amostras processadas em câmara de mistura, duas não tinham TiO_2 como carga: PP puro e PP com PP-g-MA. Além destas duas, foram processadas 5 amostras com nanofibras e 4 amostras com nanopartículas.

Foi processada 1 amostra com NF's compatibilizada com PP-g-MA: nanocompósitos de PP com NF's de TiO_2 , utilizando 5% m/m de NF's de TiO_2 sem funcionalização e com 5% m/m de PP-g-MA [**5NF+PP-g-MA**]. Foi processada 1 amostra com NF's funcionalizadas com APTESi: nanocompósitos de PP com NF's de TiO_2 , utilizando 5% m/m de NF's de TiO_2 funcionalizadas com APTESi [**5NF(APTESi)**]. Além disso, 1 amostra com NF's funcionalizadas com TEOSi: nanocompósitos de PP com NF's de TiO_2 , utilizando 5% m/m de NF's de TiO_2 funcionalizadas com TEOSi [**5NF(TEOSi)**]. Além disso, 2 amostras foram processadas a fim de buscar um sinergismo entre o

compatibilizante PP-g-MA com as NF's funcionalizadas com TMPSi/APTESi: nanocompósitos de PP com NF's de TiO₂, utilizando 5% m/m de NF's de TiO₂ funcionalizadas com TMPSi e acrescidos 5% m/m de PP-g-MA [**5NF(TMPSi)+PP-g-MA**]; nanocompósitos de PP com NF's de TiO₂, utilizando 5% m/m de NF's de TiO₂ funcionalizadas com APTESi e acrescidos 5% m/m de PP-g-MA [**5NF(APTESi)+PP-g-MA**].

As amostras com NP's foram processadas com 5 ou 10% de carga com TMPSi ou adicionando o PP-g-MA (compatibilizante). Foram processadas as 2 amostras utilizando TMPSi: nanocompósitos de PP com NP's de TiO₂, utilizando 5% m/m de NP's de TiO₂ funcionalizadas com TMPSi [**5NP(TMPSi)**]; nanocompósitos de PP com NP's de TiO₂, utilizando 10% m/m de NP's de TiO₂ funcionalizadas com TMPSi [**10NP(TMPSi)**]. E ainda, foram processadas 2 amostras utilizando PP-g-MA como compatibilizante, sem a funcionalização de organossilano: nanocompósitos de PP com NP's de TiO₂, utilizando 10% m/m de NP's de TiO₂ e acrescidos 5% m/m de PP-g-MA [**5NP+PP-g-MA**]; nanocompósitos de PP com NP's de TiO₂, utilizando 10% m/m de NP's de TiO₂ sem funcionalização e com 10% m/m de PP-g-MA [**10NP+PP-g-MA**].

Além disso, para modo de comparação com as misturas realizadas em câmara de mistura, foram processadas três misturas de nanocompósitos de PP com TiO₂ em uma extrusora dupla rosca. Dentre as 3 misturas, 1 amostras utilizando NF's e 2 amostras com NP's. A amostra com NF foi processada utilizando APTESi como funcionalizante: nanocompósitos de PP com NP's de TiO₂, utilizando 5% m/m de NP's de TiO₂ funcionalizadas com APTESi [**5NP(APTESi)EXT**]. Dentre as amostras com NP's processadas, uma foi processada utilizando APTESi: nanocompósitos de PP com NF's de TiO₂, utilizando 5% m/m de NF's de TiO₂ funcionalizadas com APTESi [**5NF(APTESi)EXT**]; enquanto a outra amostra foi processada utilizando PP-g-MA: nanocompósitos de PP com NP's de TiO₂, utilizando 5% m/m de NP's de TiO₂ sem funcionalizar e com 5% m/m de PP-g-MA [**5NP+PP-g-MA(EXT)**].

Tabela 1. Amostras processadas em câmara de mistura/extrusora dupla rosca.

Amostra	PP (g)	PP-g-MA (g)	NF TiO₂ (g)	NP TiO₂ (g)	Silano
PP puro	44	-	-	-	-
PP+PP-g-MA	41,8	2,2	-	-	-
5NF(TMPSi)+PP-g-MA	39,6	2,2	2,2	-	TMPSi
5NF+PP-g-MA	39,6	2,2	2,2	-	-
5NP(TMPSi)	41,8	-	-	2,2	TMPSi
10NP(TMPSi)	39,6	-	-	4,4	TMPSi
5NP+PP-g-MA	39,6	2,2	-	2,2	-
10NP+PP-g-MA	37,4	2,2	-	4,4	-
5NF(APTESi)	41,8	-	2,2	-	APTESi
5NF(APTESi)+PP-g-MA	39,6	2,2	2,2	-	APTESi
5NF(TEOSi)	41,8	-	2,2	-	TEOSi
5NF(APTESi) EXT	135	-	-	7,5	APTESi
5NP(APTESi) EXT	142,5	-	7,5	-	APTESi
5NP+PP-g-MA (EXT)	142,5	7,5	-	7,5	-

*Todas as amostras foram processadas com 0,1g de antioxidante.

Após a mistura, as amostras obtidas em câmara de mistura foram moídas em um moinho Seibt MGHS 2/180 para o posterior preparo das amostras (filmes e corpos de prova).

3.4.1 Preparo das Amostras

Para realizar as análises térmicas e óticas foram preparadas amostras de filmes finos em uma prensa hidráulica (Caver, série Monarch, modelo 3710) a 190°C por 5 minutos (3 minutos de fusão e 2 minutos sob uma pressão de 5 lbf/pol²).

As amostras utilizadas em ensaios de MET, MEV, DR-X, DMA, índice de refração e condutividade elétrica foram produzidas em uma mini-injetora (Haake minijet II) com temperatura do cilindro a 190°C e do molde à 30°C (pressão de injeção de 280 barr; pressão de recalque 240 barr) para obter corpos de prova em forma de barra (Figura 12).

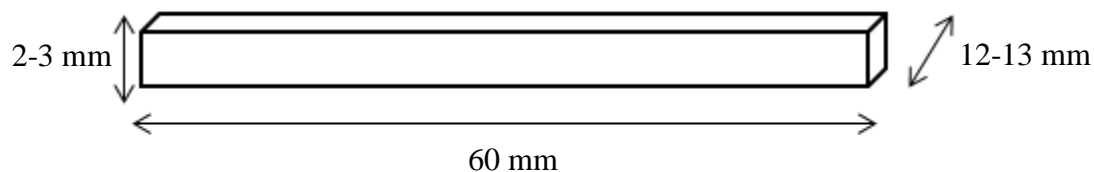


Figura 12. Dimensões (em mm) do CP em forma de barra obtido na mini-injetora.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.5.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Neste tipo de microscopia, um feixe de elétrons é acelerado em uma coluna sob alto vácuo em direção à amostra, através de um potencial elétrico positivo. Quando esses elétrons atingem a amostra, produzem diferentes interações. O feixe transmitido é analisado na microscopia eletrônica de transmissão. A parcela de elétrons transmitida através da amostra é projetada sobre uma tela fosforescente, onde as partes escuras da imagem correspondem a regiões em que poucos elétrons foram transmitidos, ou seja, regiões mais densas ou espessas. Assim, é possível observar a dispersão de cargas e aditivos em compostos poliméricos, bem como a separação de fases em sistemas poliméricos multifásicos (blendas e copolímeros).¹¹⁰

Para a microscopia eletrônica de transmissão (MET), cortes com espessura de aproximadamente 70 nm foram obtidos utilizando-se um ultramicrotomo (RMC CXL) com câmara criogênica acoplada. Primeiramente, as amostras foram polidas com navalha de vidro e então cortadas com uma lâmina de diamante, e estes cortes foram coletados em telas de cobre de 300 mesh. As microscopias foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão JEOL modelo JEM 1200 Ex II, com tensão de aceleração de 80kV.

3.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Dispersão em Energia (EDS)

As técnicas de microscopia eletrônica são baseadas nos diferentes sinais produzidos pela interação dos elétrons com a amostra, cujo espalhamento pode ser elástico ou inelástico. O espalhamento elástico afeta a trajetória do elétron sem alterar sua energia cinética e é

responsável pelo fenômeno de retroespalhamento, que gera um tipo de sinal utilizado em MEV. O espalhamento inelástico se refere aos processos que causam a perda de energia dos elétrons incidentes. Essa perda produz vários outros efeitos, como, por exemplo, emissão de elétrons secundários, de raios X e de elétrons Auger. Estes elétrons secundários são os mais abundantes e sua detecção permite a construção de imagens de MEV.¹¹¹

As imagens obtidas têm alta profundidade de foco, o que torna possível a obtenção de diferentes relevos da superfície da amostra e resoluções da ordem de até 10 nm. A coluna do MEV consiste basicamente em uma fonte de elétron, lentes eletromagnéticas e bobinas de varredura, sob vácuo. O microscópio possui normalmente um filamento de tungstênio como fonte de elétrons, com lentes eletromagnéticas em conjunto com diafragmas (utilizados para diminuir o diâmetro do feixe de elétrons) e as bobinas de varredura defletem o feixe e controlam sua varredura sobre a superfície da amostra. A imagem é formada coletando-se um sinal particular em função da posição do feixe sobre a amostra.¹¹¹

No EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) um feixe de elétrons incide sobre a amostra provocando a excitação dos elétrons mais internos dos átomos e dos íons constituintes. Ao retornarem para sua posição inicial, a energia adquirida é emitida (liberada) em comprimento de onda no espectro de raios-X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição em amostras de tamanhos muito reduzidos ($< 5\mu\text{m}$), permitindo uma análise quase que pontual.¹¹¹

Os nanocompósitos de PP obtidos com as nanocargas de TiO_2 passaram por uma quebra criogênica. Antes da realização das análises, a superfície da amostra onde ocorreu a fratura passou por um recobrimento com uma fina camada de ouro, para conduzir o excesso de carga negativa sem causar danos às amostras e sem prejudicar a análise. Através das técnicas de MEV-EDS foi possível avaliar as diferentes morfologias e confirmar as composições da superfície das amostras. As microscopias foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL modelo JSM 5800 operando a 15 kV.

3.5.3 Difração de Raios-X (DRX)

Esta técnica permite realizar estudos na estrutura dos materiais através do espalhamento coerente da radiação X por estruturas organizadas¹¹². O feixe de radiação pode ser monocromático e ser obtido através das seguintes alternativas: fontes com bandas de emissão intensa que podem ser filtradas, fontes radioativas ou um cristal analisador de estrutura bem definida.

No presente trabalho, os nanocompósitos foram analisados para confirmar a possibilidade da existência da fase cristalina β do polipropileno vista nos termogramas de aquecimento dos nanocompósitos de PP com nanofibras de TiO₂. As difrações foram realizadas em um Difrátômetro da marca Siemens modelo D-500 equipado com radiação CuK α , operando com um comprimento de onda de $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$. As condições de análise foram: 1,0° de ângulo inicial, 45° de ângulo final e 0,05° de incremento.

3.5.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria é uma técnica de análise térmica onde a variação de massa da amostra é determinada em função da temperatura ou do tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada e linear de temperatura. A instrumentação consiste em uma termobalança acoplada a um forno com temperatura programável e controle de atmosfera (O₂ ou N₂).¹¹³

Para materiais poliméricos, as curvas de TGA podem fornecer informações sobre a estabilidade térmica, o efeito de aditivos sobre a cinética de degradação, a determinação dos conteúdos de umidade e de aditivos, dentre outras.

Essa técnica foi realizada em um aparelho TA Instruments modelo Q50, sob atmosfera de nitrogênio, utilizando em torno de $12,0 \pm 3,0 \text{ mg}$ de amostra, as quais foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 20°C/min até a temperatura de 700°C. A partir das curvas, obteve-se as temperaturas de degradação T₁₀, temperatura na qual 10% a massa é perdida, e de degradação T₅₀, temperatura na qual 50% a massa é perdida, além do percentual de resíduo das amostras.

3.5.5 Análise Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A cristalização da matriz polimérica e os efeitos térmicos que a carga proporciona podem ser monitorados por calorimetria exploratória diferencial (DSC). Esta técnica

baseia-se na variação de fluxo de calor de uma amostra em função da temperatura ou do tempo, fornecendo os valores de temperaturas de fusão (T_m) e de cristalização (T_c), da variação de entalpia de fusão (ΔH_m) e do grau de cristalinidade (X_c) das amostras. As análises térmicas por calorimetria exploratória diferencial foram realizadas em aparelho TA Instruments modelo Q20. O grau de cristalinidade foi determinado a partir da seguinte Equação 1:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{w \cdot \Delta H_m^0} \cdot 100 \quad (1)$$

Onde: ΔH_m^0 é o calor de fusão da substância pura com 100% de cristalinidade; w é a fração em massa do PP encontrado no nanocompósito. O valor de ΔH_m^0 para o PP foi de 190 J/g.¹¹⁴

Para a realização das análises foram utilizados entre $8,0 \pm 2,0$ mg de amostra (em forma de filme). As amostras foram submetidas a uma faixa de temperatura de -30°C a 200°C sob taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera de nitrogênio. A T_c foi obtida no primeiro resfriamento (ciclo 1) e a T_m e a ΔH_m foram obtidas no segundo aquecimento (ciclo 2).

3.5.6 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

Ao se submeter sólidos perfeitamente elásticos a uma deformação, toda a energia é armazenada sob forma de energia potencial. Enquanto isso, na deformação de líquidos perfeitamente viscosos, toda a energia usada é dissipada sob forma de calor. Polímeros apresentam um comportamento viscoelástico, ou seja, intermediário entre sólido e líquido: enquanto uma parte da energia é armazenada, a outra é dissipada sob forma de calor. A contribuição elástica e viscosa para o comportamento mecânico do polímero depende da temperatura e da escala de tempo do experimento.¹¹⁵

A análise dinâmico-mecânica é capaz de fornecer informações a respeito do comportamento viscoelástico do sistema, desmembrando-se o módulo em duas componentes: a contribuição elástica (módulo de armazenamento) (Equação 2) e a viscosa (módulo de perda) (Equação 3).

$$E' = E * \cos \delta \quad (2)$$

Onde:

$E = (\sigma_0/\varepsilon_0)$; σ_0 = tensão inicial; ε_0 = deformação inicial; δ = ângulo de defasagem.

O módulo de armazenamento (E') representa a medida de energia mecânica que o material é capaz de armazenar, em determinadas condições experimentais, na forma de energia potencial ou elástica. O módulo de perda (E'') é definido como sendo a razão entre a amplitude da componente da tensão fora de fase em relação à deformação pela amplitude da deformação (Equação 3).

$$E'' = E * \sin \delta \quad (3)$$

O módulo de perda é diretamente proporcional ao calor dissipado (H) por ciclo, de acordo com a equação (4):

$$H = \pi E'' \varepsilon_m^2 \quad (4)$$

Onde: ε_m é o valor máximo da deformação durante o ciclo.

Dividindo-se a equação (3) pela equação (2) tem-se a equação 5:

$$E''/E' = (E * \sin \delta) / (E * \cos \delta) = \tan \delta \quad (5)$$

Onde: $\tan \delta$ é denominada fator de perda.

A razão adimensional entre a energia perdida por ciclo (normalmente dissipada na forma de calor) e a energia máxima armazenada por ciclo (e, portanto, totalmente recuperável) é conhecida como fator de perda ($\tan \delta$). Esse fator de perda expressa a capacidade de conversão em energia mecânica que um material tem.¹¹⁵

As propriedades viscoelásticas foram caracterizadas em um aparelho TA Instruments modelo Q800 equipado com o dispositivo (clamp) single-cantilever. Foram utilizados corpos de prova retangulares 35 x 10 x 2 mm. As análises em método não-isotérmico foram determinadas em taxa de aquecimento de 3 °C/min com frequência de 1Hz e amplitude de deformação de 0,1% na faixa de temperatura de - 30 até 130°C.

3.5.7 Espectrofotometria de Ultravioleta – UV-Vis

A espectrofotometria visível (Vis) e ultravioleta (UV) é um dos métodos analíticos mais utilizados em diversas áreas. É aplicada para determinações de compostos inorgânicos e orgânicos. A espectroscopia de absorção molecular é valiosa para a identificação dos grupos funcionais na molécula. Além disso, são de grande importância as aplicações da espectroscopia de absorção Vis/UV na determinação quantitativa de compostos contendo grupos absorventes.¹¹⁶

A região UV-Vis do espectro é geralmente considerada na faixa de 190 a 800 nm. As energias correspondentes a essas regiões são de aproximadamente 150 a 72 k.cal.mol⁻¹ na região UV, e de 72 a 36 k.cal.mol⁻¹ para a região Vis. Energias dessa magnitude correspondem, na maioria das vezes, à diferença entre estados eletrônicos de muitas moléculas.^{116, 117}

De um ponto de vista prático, o aspecto mais importante do cálculo quântico é a determinação de quanta energia é absorvida pela amostra. Isto é descrito pela lei de *Beer-Lambert* (Equação 6), que dá a relação entre a intensidade da luz incidindo na solução (I_0), e a intensidade da luz saindo da solução (I).¹¹⁶

$$\text{Log } (I_0/ I) = A = \varepsilon cl \quad (6)$$

Onde:

A = absorvância

ε = coeficiente de absorção

c = concentração do material absorvedor

l = espessura da amostra através da qual a luz passa.

As análises espectrofotométricas dos nanocompósitos foram realizadas em um espectrofotômetro UV da marca Varian modelo Cary 50 UV-Vis . As análises foram realizadas na faixa de 200 a 800 nm, para transmissão (T) e absorvância (A). As análises de transmissão foram limitadas à faixa de 280 a 400 nm, pois, segundo normas técnicas, é a faixa de emissão dos raios UVA (280 a 320 nm) e UVB (320 a 400 nm). Foram

analisados filmes dos nanocompósitos e do PP, de espessuras conhecidas, e a partir dos valores obtidos, os mesmos foram recalculados levando-se em conta as espessuras de cada filme (previamente medidos), resultando nas transmitâncias relativas (T_r).

3.5.8 Avaliação do Índice de Refração dos Nanocompósitos de PP

Os índices de refração n e de absorção k de um material formam as constantes óticas. Estas constantes são os parâmetros que determinam a interação entre a luz e o material numa interface descontínua. Os índices n e k são as partes real e imaginária do índice de refração complexo (Equação 7) ¹¹⁸:

$$\tilde{n} = n + ik \quad (7)$$

Assim, considerando a amostra como sendo um volume ideal, as partes real e imaginária do índice de refração complexo podem ser calculados a partir dos parâmetros $\tan \Psi$ e $\cos \delta$ medidos, conhecendo o ângulo de incidência. O índice ótico e da espessura de uma camada transparente em um substrato conhecido também pode ser deduzido da mesma forma. Este tipo de análise é característico de uma medida elipsométrica com um comprimento de onda único. ¹¹⁸

A elipsometria é uma técnica ótica dedicada à análise de superfícies. Ela baseia-se na medida da variação do estado de polarização da luz após a reflexão sobre uma superfície plana. As fortes vantagens desta técnica são seu caráter não destrutivo, sua alta sensibilidade devido à medição da fase da luz refletida, sua grande faixa de medição (a partir de frações de camadas únicas até micrômetros), e as possibilidades de controlar processos complexos em tempo real. ¹¹⁸

Foram realizadas análises de elipsometria dos corpos de prova das amostras de PP e seus nanocompósitos. A partir do software *WinElli II*, onde é executada a análise, pode-se fazer um cálculo no volume, que só está disponível para os dados elipsométricos. Ele permite o cálculo dos valores de n e k para cada comprimento de onda, expressando os valores em uma planilha de dados.

Para o cálculo de volume ¹¹⁹ assumiu-se que a amostra é somente o volume. Nesta condição a relação elipsométrica pode ser invertida e os índices óticos do volume pode ser diretamente deduzido a partir das relações (Equação 8):

$$\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_a} = \sin^2 \Phi + \sin^2 \Phi \tan^2 \Phi \frac{(1-\rho)^2}{(1+\rho)^2} \quad (8)$$

onde: ε_s é a constante dielétrica extraída, ε_a é a constante dielétrica ambiente (geralmente igual a 1), Φ é o ângulo de incidência e ρ é a razão de reflexão, e é dada pela Equação 9:

$$\rho = \tan\Psi e^{i\Delta} \quad (9)$$

Onde:

$\tan\Psi$ = razão entre as amplitudes após a reflexão

$i\Delta$ = diferença de fase induzida pela reflexão

A partir dessas equações, o *software* fornece diretamente os resultados, expressando os valores de n e k em uma única planilha.

As análises foram realizadas no Instituto de Física da UFRGS no departamento de Laser e Ótica.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOFIBRAS DE TiO₂ SINTETIZADAS

Ao misturar o precursor P25 com a solução de NaOH 9 mol/L, obteve-se uma dispersão no recipiente de teflon. Ao abrir o reator (após o tempo de reação) observa-se que a dispersão se transforma em um aglomerado branco. Transcorrido o processo de lavagem ácida (HCl 0,1 mol/L) até a neutralização do filtrado e com água destilada, o produto sofre uma certa desaglomeração, tonando-se um pó branco com aspecto molhado. O produto passa pelo processo de secagem à pressão reduzida, e após extrair todo o solvente obtêm-se as NF's com aspecto de um pó branco fino e desaglomerado.

A Figura 13 mostra que as NF's foram sintetizadas com sucesso, pelo método hidrotérmico, sendo bem dispersas e bem formadas. As dimensões da menor nanofibra encontrada foram de 341 nm de comprimento e 30 nm de espessura.

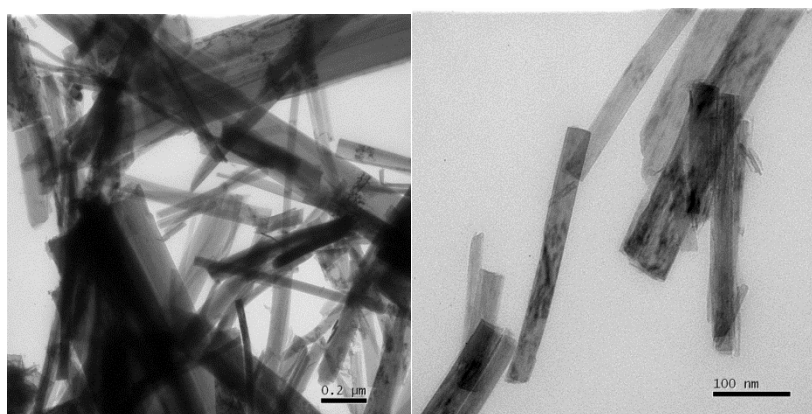


Figura 13. Micrografias das NF's de TiO₂ com magnificação (a) de 75000x e (b) de 250000x

4.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DOS NANOCOMPÓSITOS

Foi observado que quando adicionadas NP's ao PP, os nanocompósitos ficaram mais esbranquiçados. Já quando a carga adicionada foram NF's, os nanocompósitos se tornaram mais amarelados. Este branqueamento já era esperado, devido ao espalhamento de luz resultante das nanopartículas de TiO₂, que resultam na opacidade da matriz polimérica.^{101, 107}

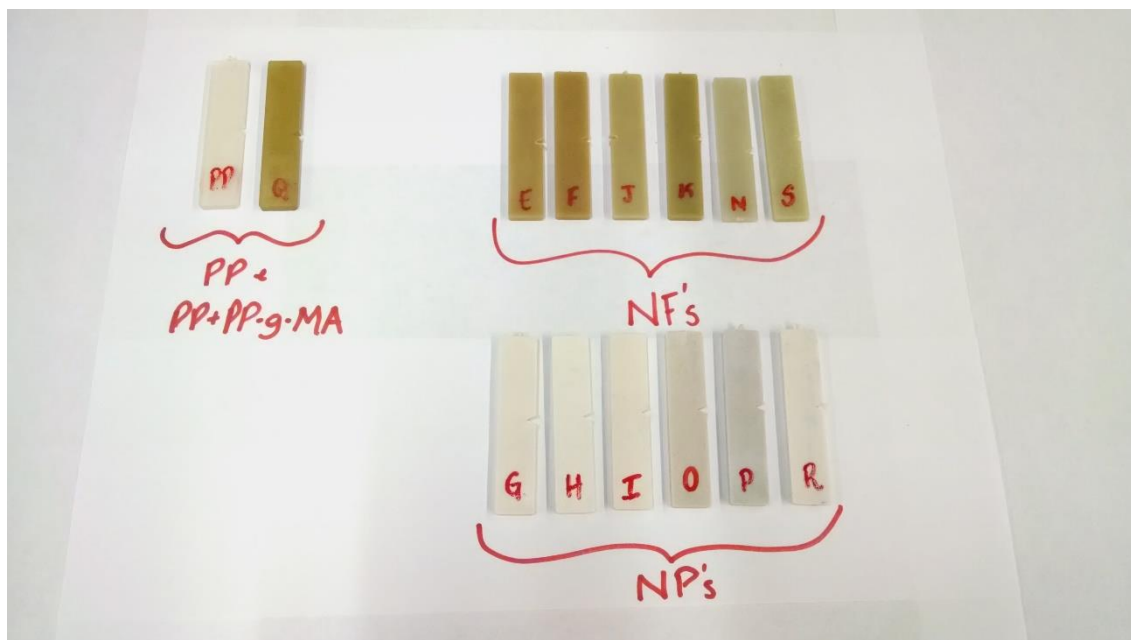


Figura 14. Corpos de prova dos nanocompósitos de PP com NF's e NP's de TiO_2

4.3 MORFOLOGIA DOS NANOCOMPÓSITOS DE PP COM TiO_2

4.3.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As morfologias dos nanocompósitos com NF's de TiO_2 foram avaliadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e podem ser visualizadas nas figuras 15 a 20.

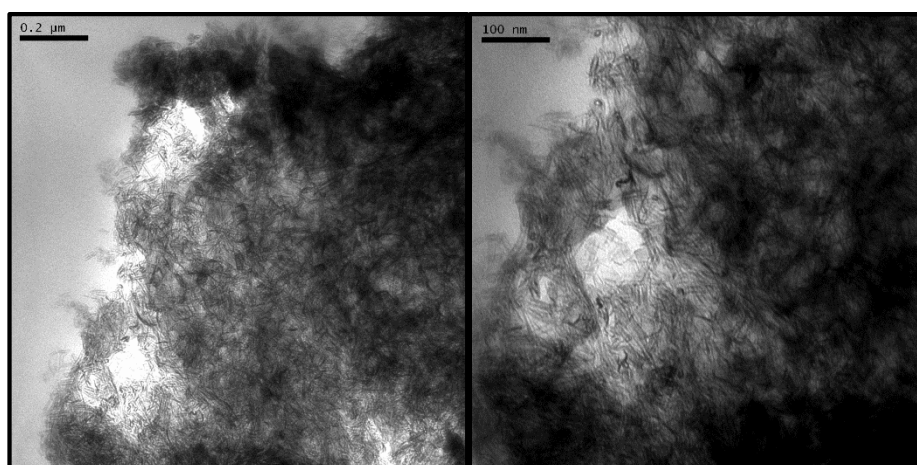


Figura 15. Micrografias dos nanocompósitos com 5% de NF's de TiO_2 funcionalizadas com TMPSi e PP-g-MA (a) 100k e (b) 200k.

Na Figura 15 pode-se verificar que a amostra 5NF(TMPSi)+PP-g-MA apresentou um grande aglomerado de fibras na matriz do polímero levando a acreditar que a funcionalização das NF's com TMPSi juntamente com a compatibilização com PP-g-MA não foi eficaz.

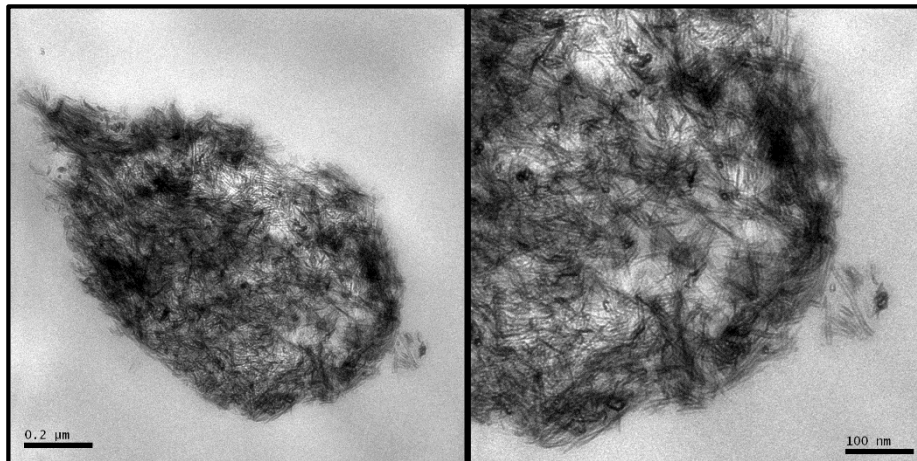


Figura 16. Micrografias dos nanocompósitos com 5% de NF's de TiO_2 compatibilizadas com PP-g-MA (a) 100k e (b) 200k.

Na Figura 16 pode-se verificar que a amostra 5NF+PP-g-MA apresentou um grande aglomerado de fibras na matriz do polímero com uma tendência de dispersão levemente maior que no caso anterior. No entanto, essa compatibilização das NF's com PP-g-MA também não foi eficaz.

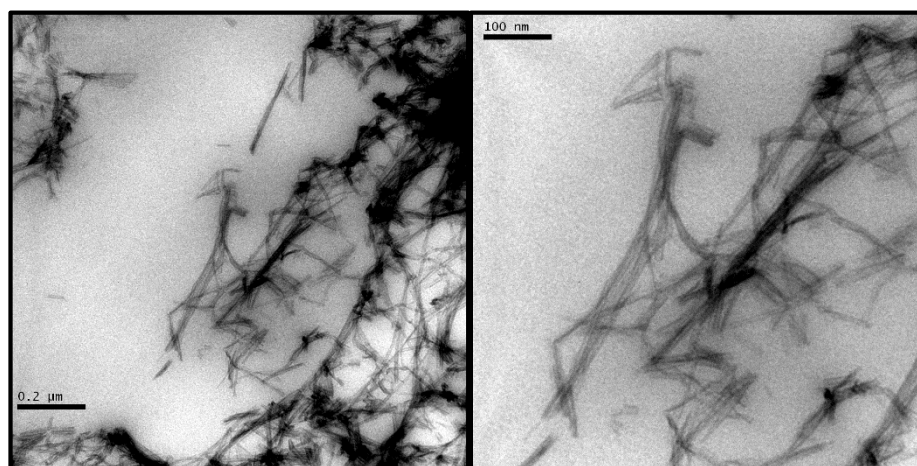


Figura 17. Micrografias dos nanocompósitos com 5% de NF's de TiO_2 funcionalizadas com APTESi (a) 100k e (b) 200k.

Na Figura 17 pode-se verificar que a amostra 5NF(APTESi) apresentou menores aglomerados e com uma dispersão muito maior que nos casos anteriores com TMPSi. A partir dessa verificação, pode-se dizer que a funcionalização das fibras com o APTESi foi mais eficaz que com o TMPSi.

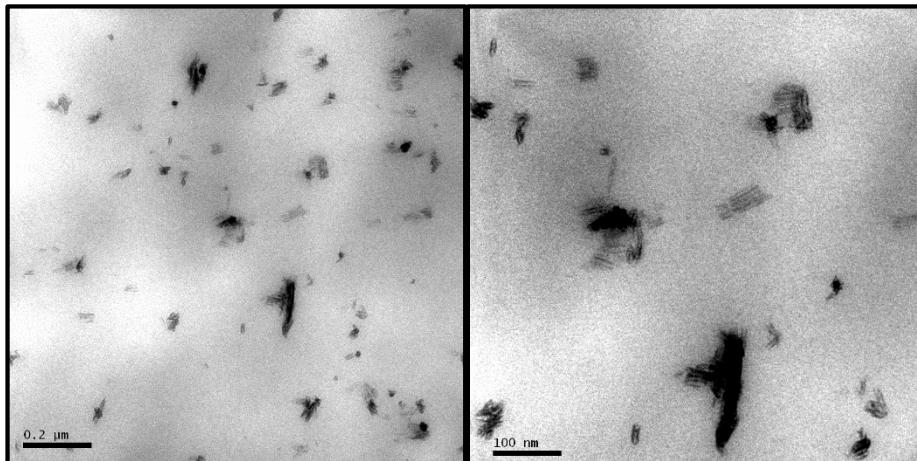


Figura 18. Micrografias dos nanocompósitos com 5% de NF's de TiO_2 funcionalizadas com TEOSi (a) 100k e (b) 200k.

Na Figura 18 pode-se verificar que a amostra 5NF(TEOSi) apresentou pequenos aglomerados e com uma dispersão muito melhor. A partir dessa verificação, pode-se dizer que, assim como no caso do APTESi, a funcionalização das fibras com o TEOSi também foi mais eficaz que com o TMPSi.

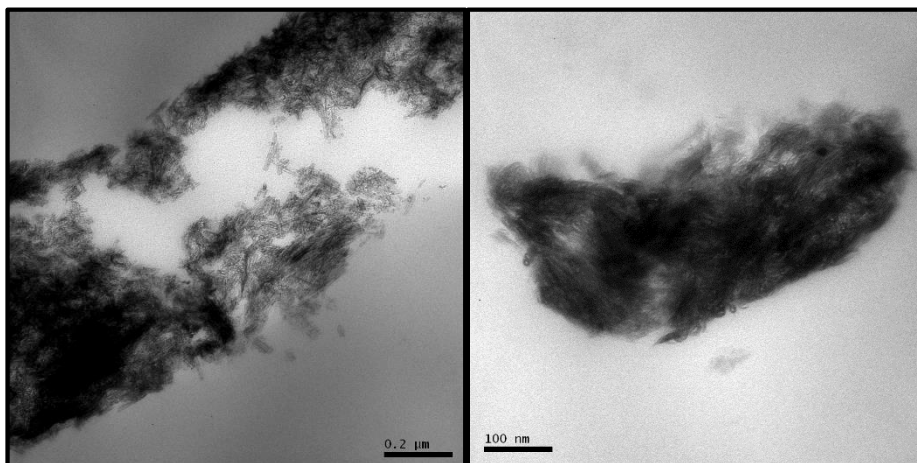


Figura 19. Micrografias dos nanocompósitos com 5% de NF's de TiO_2 funcionalizadas com APTESi processados em extrusora (a) 100k e (b) 200k.

Na Figura 19 pode-se verificar que a amostra 5NF(APTESi)EXT apresentou grandes aglomerados, com uma leve tendência a dispersão. Esperava-se que essa amostra apresentasse um resultado parecido com o da amostra 5NF(APTESi). No entanto, possivelmente o organossilano tenha hidrolisado durante o processamento na banheira de resfriamento da extrusora, piorando o grau de funcionalização e consequentemente, dificultando a dispersão das fibras na matriz polimérica.

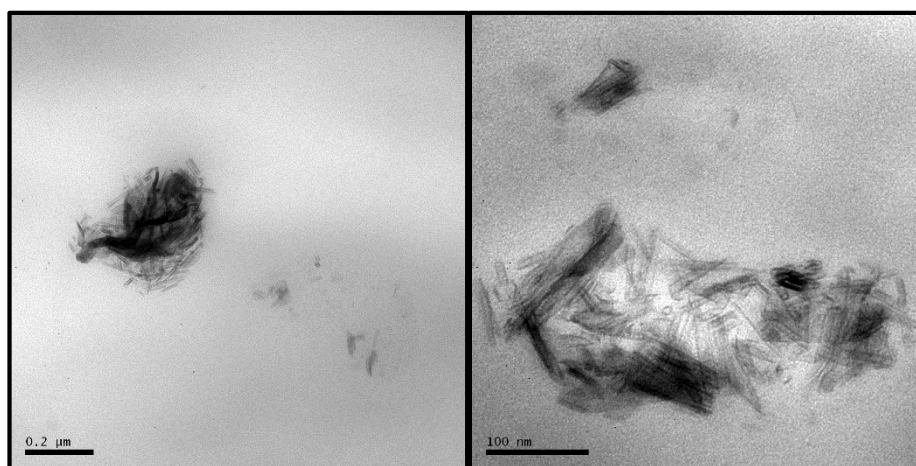


Figura 20. Micrografias dos nanocompósitos com 5% de NF's de TiO₂ funcionalizadas com APTESi e PP-g-MA (a) 100k e (b) 300k.

Na Figura 20 pode-se verificar que a amostra 5NF(APTESi)+PP-g-MA apresentou pequenos aglomerados e com uma tendência a dispersão maior do que no caso do TMPSi. A partir dessa verificação, pode-se dizer que a funcionalização das fibras com o APTESi foi novamente mais eficaz que com o TMPSi. Entretanto, a amostra processada sem o compatibilizante PP-g-MA (Figura 17) apresentou melhor tendência a dispersão.

Dentre os nanocompósitos com nanofibras de TiO₂, as amostras que foram funcionalizadas com APTESi e TEOSi apresentaram menos aglomerados das nanocargas na matriz polimérica, o que indica que a funcionalização com estes dois organossilanos resultou em uma leve melhora na dispersão. Isto demonstra que o grupo amina e a maior cadeia do organossilano parecem afetar no efeito do grau de dispersão das fibras no polipropileno. As nanofibras apresentaram dimensões bem variadas, onde foram encontradas fibras bem curtas e algumas longas (menos aglomeradas).

Assim como os nanocompósitos com NF's, as morfologias dos nanocompósitos com NP's de TiO₂ também foram avaliadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e podem ser visualizadas nas figuras 21 a 26.

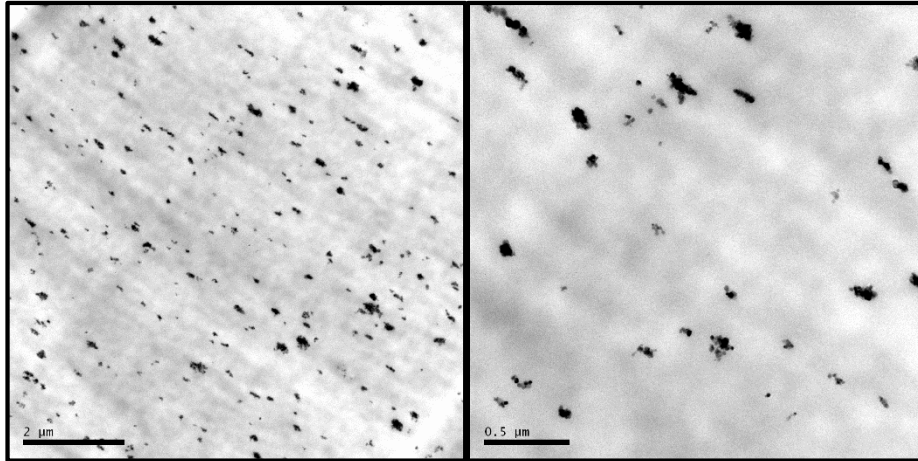


Figura 21. Micrografias dos nanocompósitos com 5% de NP's de TiO_2 funcionalizadas com TMPSi (a) 15k e (b) 50k.

Nas Figuras 21 e 22 pode-se verificar que tanto na amostra 5NP(TMPSi) quanto na amostra 10NP(TMPSi) há uma dispersão razoável com pequenos aglomerados das NP's ao longo da matriz polimérica. Além disso, é possível verificar que há uma maior quantidade de carga na matriz do polímero (Figura 21), o que já era esperado, visto que esta apresenta 10% de carga.

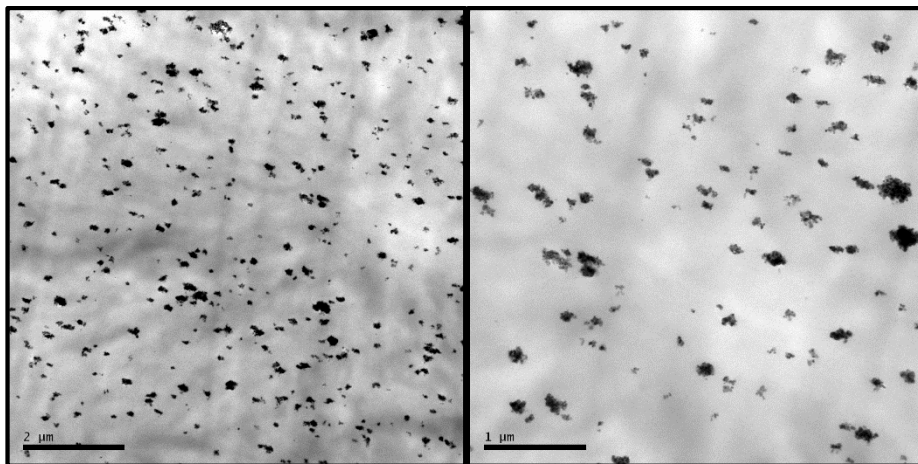


Figura 22. Micrografias dos nanocompósitos com 10% de NP's de TiO_2 funcionalizadas com TMPSi (a) 15k e (b) 30k.

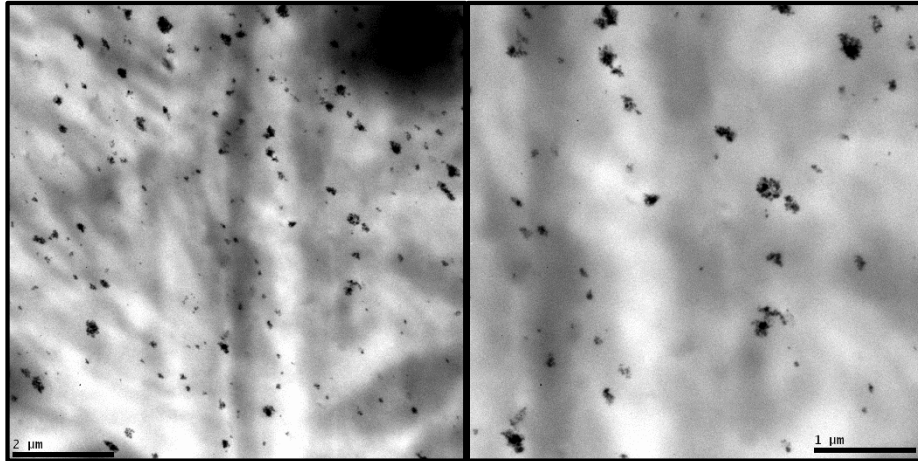


Figura 23. Micrografias dos nanocompósitos com 5% de NP's de TiO_2 compatibilizadas com PP-g-MA (a) 15k e (b) 30k.

Na Figura 23 pode-se verificar que a amostra 5NP+PP-g-MA apresentou uma dispersão razoável e aglomerados um pouco maiores quando comparados com as demais amostras com NP's.

Na Figura 24 pode-se verificar que a amostra 10NP+PP-g-MA apresentou pequenos aglomerados e uma dispersão razoavelmente boa. Além disso, é possível verificar que as NP's parecem dispersar um pouco menos com a adição de PP-g-MA, visto que os aglomerados parecem ser levemente maiores que no caso da amostra sem o PP-g-MA como no caso da Figura 22.

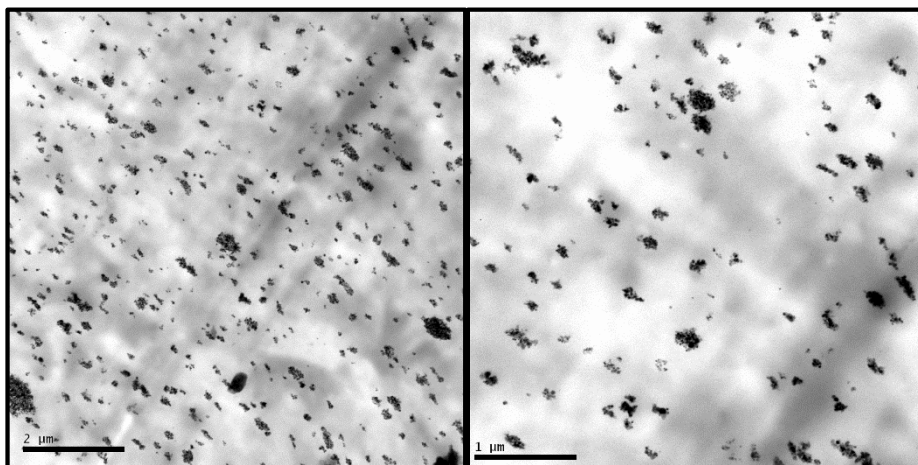


Figura 24. Micrografias dos nanocompósitos com 10% de NP's de TiO_2 compatibilizadas com PP-g-MA (a) 15k e (b) 30k.

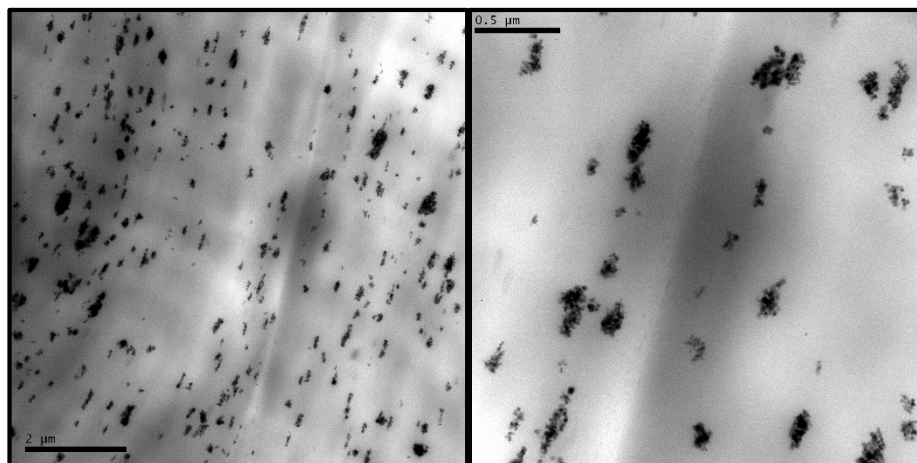


Figura 25. Micrografias dos nanocompósitos com 5% de NP's de TiO_2 funcionalizadas com APTESi processados em extrusora dupla rosca (a) 15k e (b) 50k.

Na Figura 25 pode-se verificar que a amostra 5NP(APTESi)EXT apresentou uma dispersão razoavelmente boa e aglomerados um pouco maiores quando comparados com as amostras com TMPSi. Entretanto, é possível verificar que as NP's parecem dispersar um pouco mais que no caso das NP's funcionalizadas com TMPSi (Figura 21).

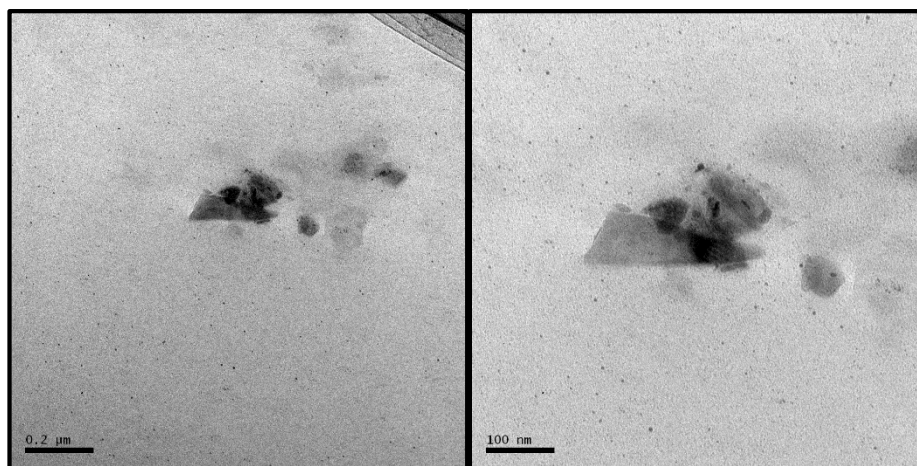


Figura 26. Micrografias dos nanocompósitos com 5% de NP's de TiO_2 compatibilizadas com PP-g-MA processados em extrusora dupla rosca (a) 100k e (b) 300k.

Na Figura 26 não pode-se concluir nada, visto que a amostra 5NP+PP-g-MA(EXT) em todas as oportunidades os cortes se rasgaram, impossibilitando qualquer análise quanto à dispersão e aglomerações. Além disso, para se obter alguma visualização das nanocargas, realizou-se maiores ampliações (100 e 300k) que nos demais nanocompósitos com nanopartículas.

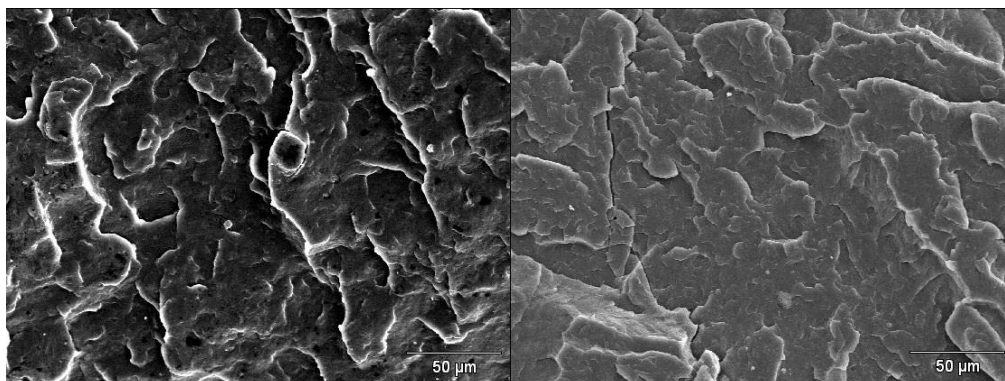
Dentre os nanocompósitos com nanopartículas de TiO_2 , o tipo de funcionalização e/ou compatibilização das partículas não parece ter modificado o grau de dispersão das nanocargas na matriz de polipropileno. As NP's parecem estar dispersas em pequenos aglomerados na matriz.

A partir das micrografias, acredita-se que as nanofibras sofram maior influência da compatibilização/funcionalização quando comparadas às nanopartículas, já que os agentes parecem resultar em diferenças nas dispersões deste tipo de geometria, diminuindo o tamanho dos aglomerados. Enquanto isso, as nanopartículas não parecem sofrer tal influência dos organossilanos ou do PP-g-MA, já que os aglomerados parecem ser relativamente pequenos em todos os casos. Essa influência pode ser interessante, já que os organossilanos utilizados podem ser variados até se encontrar o melhor desempenho na dispersão das NF's na matriz do polímero.

4.3.2 Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV) e Espectroscopia de Dispersão em Energia (EDS)

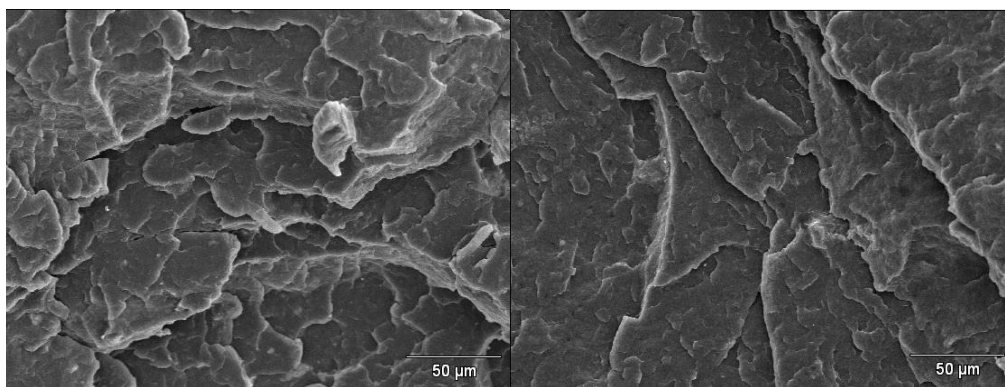
Para uma melhor compreensão do efeito da variação da geometria da nanocarga sobre a matriz polimérica nas fraturas das amostras, foram realizadas microscopias eletrônicas de varreduras (Figuras 27 e 28) em magnificações de 500x, 1500x, 5000x, 10000x e 20000x.

A fim de avaliar as fraturas das amostras, foram comparadas as amostras de PP puro, PP+PP-g-MA, 5NP(TMPSi) e 5NF(APTESi)+PP-g-MA.



(a)

(b)



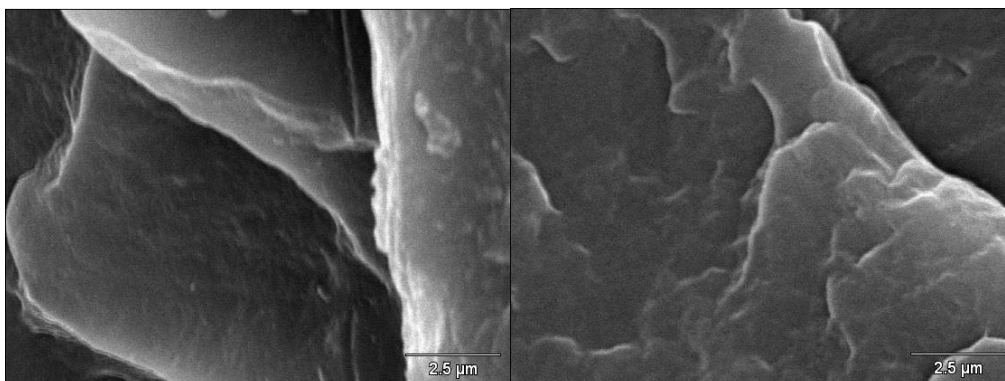
(c)

(d)

Figura 27. Micrografias eletrônicas de varredura das amostras de (a) PP puro, (b) PP com PP-g-MA, (c) 5NP(TMPSi) e (d) 5NF(APTESi)+PP-g-MA com magnificação de 500x.

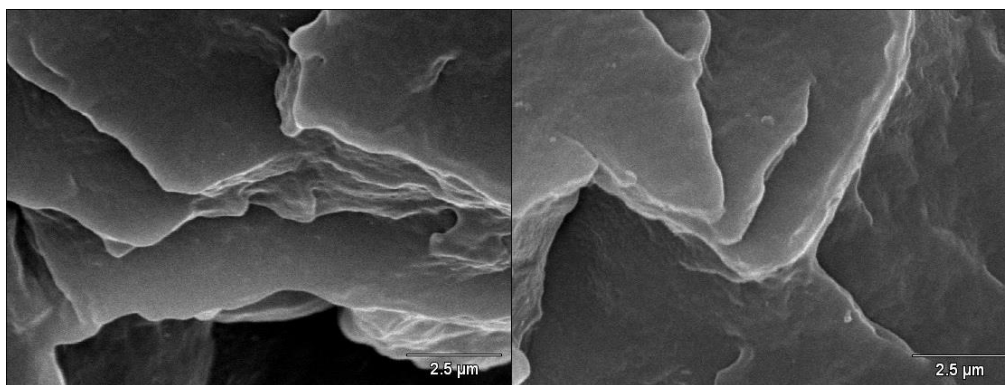
A partir das micrografias com magnificação de 500 vezes, representadas na Figura 27, as amostras de PP (Figura 27a), PP+PP-g-MA (Figura 27b) e do nanocompósito com NP's (Figura 27c) apresentaram fissuras levemente diferentes quando comparadas às amostras dos nanocompósitos com NF's (Figura 27d), onde a fissura das nanocargas parecem ter dado maior resistência à matriz polimérica, dificultando a quebra das amostras, resultando em diferentes níveis de camadas. Isso deve ser referente à adesão das nanofibras à matriz do polímero, que faz com que haja um entrelaçamento das fibras de TiO_2 no polipropileno, resultando em fraturas mais dificultadas e camadas diferentes das geradas nas fraturas das demais amostras.

A partir das micrografias com magnificação de 10000 vezes, representadas na Figura 28, não foi possível visualizar a diferença das fissuras da amostra com nanofibras, visualizadas anteriormente nas micrografias de menor magnificação.



(a)

(b)



(c)

(d)

Figura 28. Micrografias eletrônicas de varredura das amostras de (a) PP puro, (b) PP com PP-g-MA, (c) 5NP(TMPSi) e (d) 5NF(APTESi)+PP-g-MA com magnificação de 10000x.

Além disso, foram realizadas as análises de Espectroscopia de Dispersão em Energia (EDS) das amostras dos nanocompósitos, para a confirmação dos picos de titânio (Ti) oriundos das nanocargas. Nas Figuras 29 e 30 estão representados as EDS das amostras 5NP(TMPSi) e 5NF(APTESi)+PP-g-MA, respectivamente.

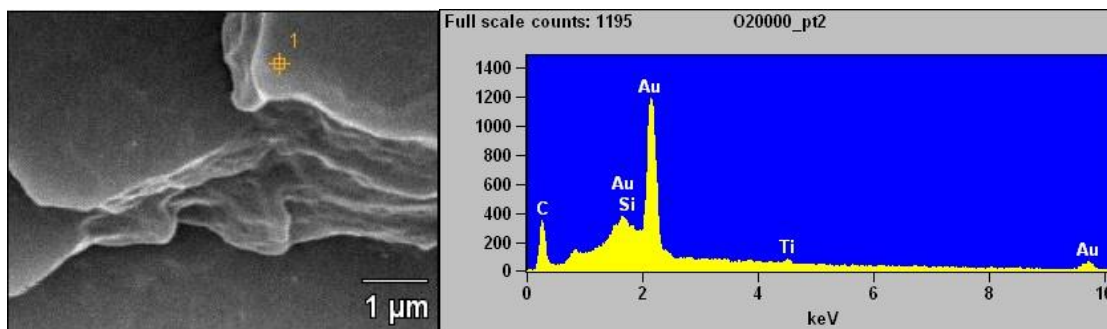


Figura 29. Micrografias eletrônicas de varredura da amostras de 5NP(TMPSi) com magnificação de 20000x e seu respectivo EDS no ponto 1.

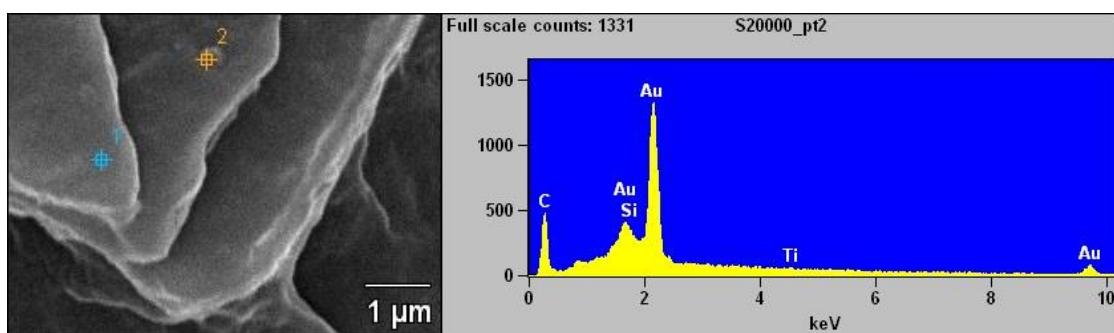


Figura 30. Micrografias eletrônicas de varredura da amostra de 5NFs(APTESi)+PP-g-MA com magnificação de 20000x e seu respectivo EDS no ponto 2.

Nas figuras 29 e 30 foi possível verificar a existência de picos de titânio e consequentemente confirmar sua existência pelas linhas $K\alpha$ em aproximadamente 4,5 keV.¹²⁰

4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Foram realizadas análises de difração de raios-X nas amostras de PP puro e dos nanocompósitos com TiO_2 com o objetivo de encontrar o pico referente a nucleação β do polipropileno¹²¹⁻¹²⁷. Na Figura 31, estão representados os difratogramas das amostras de PP puro e do nanocompósito contendo 5% de nanofibras de TiO_2 funcionalizadas com TEOSi.

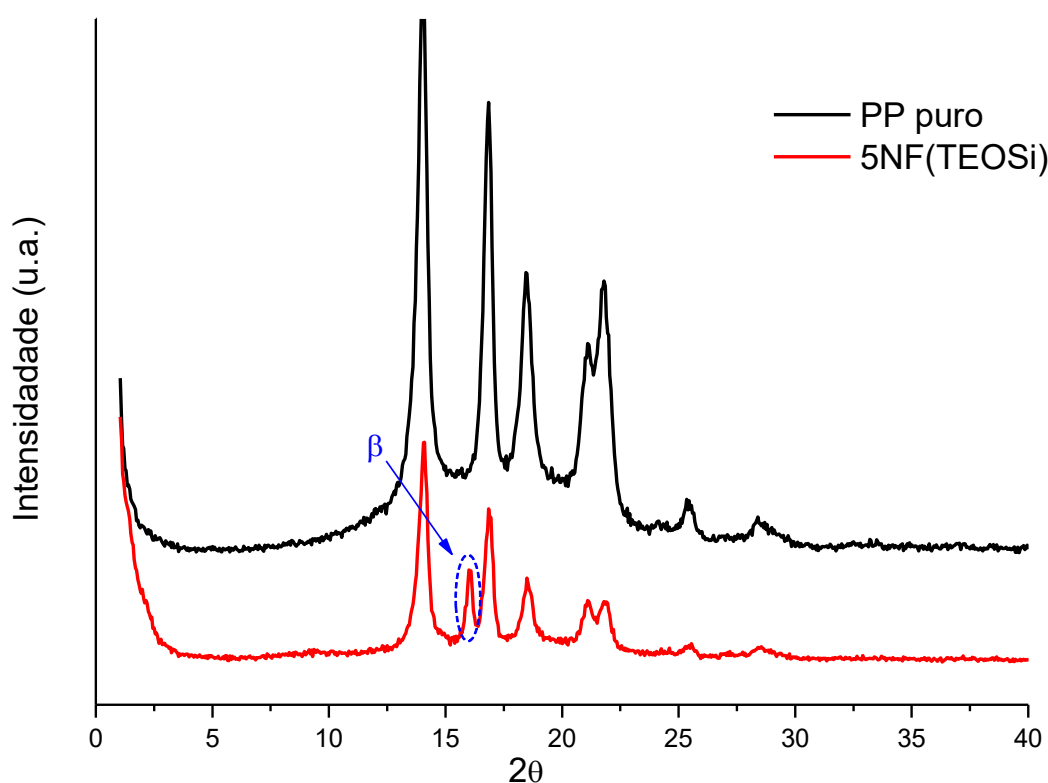


Figura 31. Difratogramas de Raios-X do nanocompósito com 5% de nanofibras de TiO_2 funcionalizadas com TEOSi frente ao PP puro.

A partir dos difratogramas obtidos, foi possível confirmar a existência do pico referente à nucleação β dos cristais de PP (aproximadamente $2\theta=16^\circ$)¹²⁶ visualizada nas curvas de aquecimento, nas análises de DSC, dos nanocompósitos com nanofibras de TiO_2 .

4.5 ESTABILIDADE TÉRMICA DOS NANOCOMPÓSITOS: ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TGA)

Análises termogravimétricas foram realizadas a fim de investigar o comportamento dos nanocompósitos durante o aquecimento sob atmosfera inerte (N_2). A degradação térmica do polímero pode ser melhorada ou inibida pela adição de nanopartículas, dependendo da dispersão e das forças interfaciais destas com a matriz. Este comportamento pode ser devido ao efeito exercido pelas nanofibras e nanopartículas de TiO_2 e à adsorção físico-química dos produtos de degradação à superfície das nanocargas que retardam a saída dos gases de decomposição.^{128,129}

O comportamento térmico das amostras está apresentado nas curvas de perda de massa versus temperatura nas Figuras 33 e 35, onde são comparados os comportamentos das amostras dos nanocompósitos com NF's de TiO_2 e NP's de TiO_2 frente ao PP puro, respectivamente.

Na Figura 32, foi possível verificar que com a incorporação das nanofibras de dióxido de titânio na matriz de polipropileno observou-se um aumento das temperaturas de degradação, que pode estar relacionado à restrição a saída dos voláteis formados pela decomposição do polímero. A amostra do nanocompósito 5NF(TEOSi) apresentou melhor estabilidade térmica dentre os demais nanocompósitos com nanofibras e ao PP puro. Isto pode ter ocorrido devido à melhor dispersão das nanofibras na matriz polimérica ocasionada pela funcionalização realizada com o TEOSi, antes da mistura com o PP.

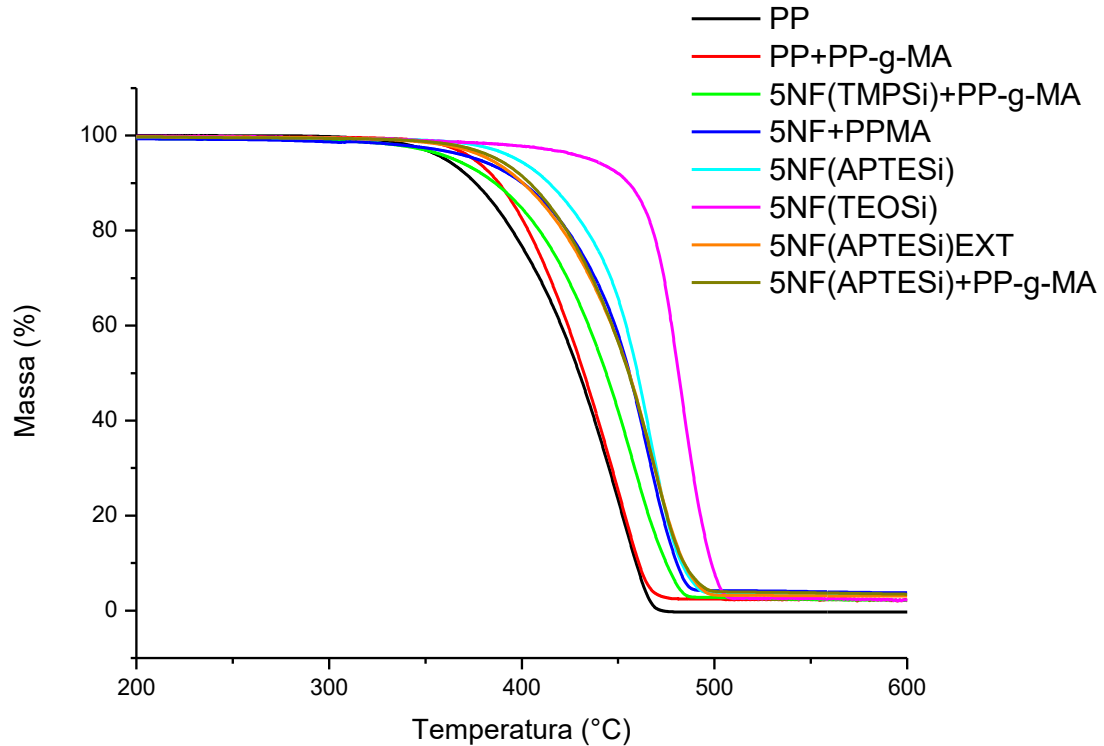


Figura 32. Curvas de perda de massa pela variação de temperatura do PP puro e dos nanocompósitos com NF's.

Além de avaliar as curvas de perda massa das amostras, realizou-se também a avaliação das derivadas das análises termogravimétricas (DTGA) das curvas de perda de massa das amostras. Nas figuras 34 e 36, estão representadas as curvas DTGA das nanofibras e nanopartículas de TiO_2 , respectivamente.

Assim como nos termogramas dos nanocompósitos com nanofibras (Figura 32), na Figura 33, em suas curvas DTGA foi verificada a melhora na estabilidade térmica de todos os nanocompósitos com nanofibras, quando comparados ao PP puro e à amostra de PP com PP-g-MA, comprovando que o dióxido de titânio age positivamente na matriz polimérica aumentando a temperatura de degradação dos nanocompósitos, independente do compatibilizante utilizado. Na amostra da nanofibra funcionalizada com TEOSi, o nanocompósito teve sua degradação iniciada em aproximadamente 450°C , ou seja, quase 150°C a mais do que a amostra de PP puro, que teve início em aproximadamente 300° . Além disso, enquanto a amostra de PP teve uma degradação mais lenta, este nanocompósito com TEOSi teve uma degradação muito mais rápida após o seu início.

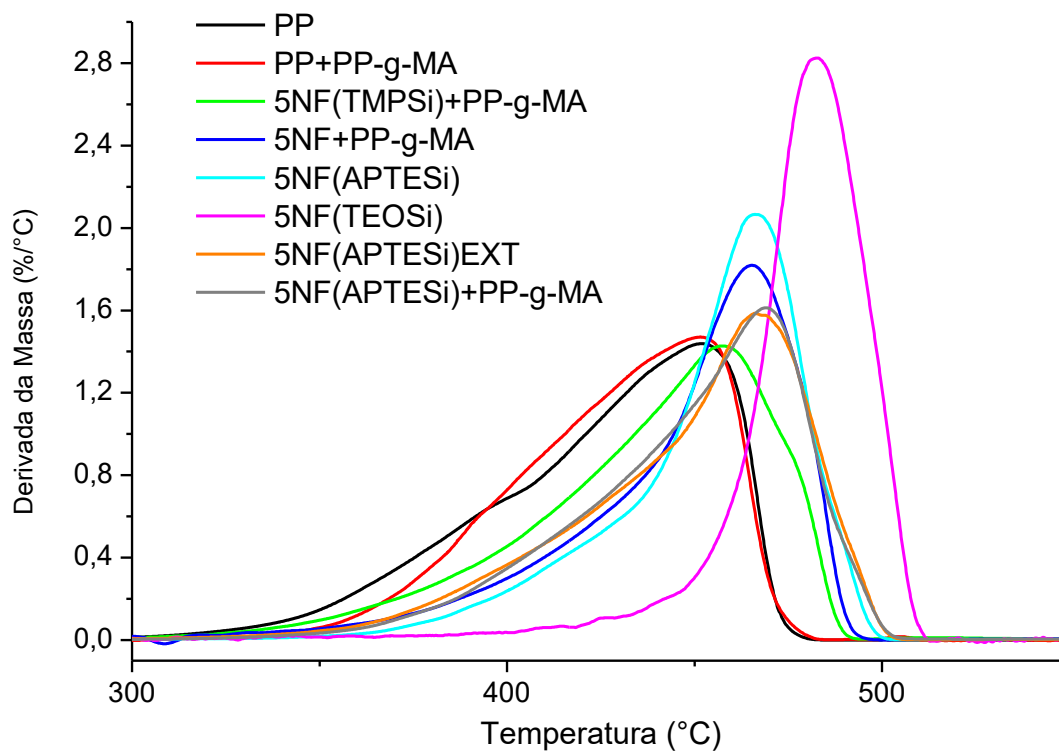


Figura 33. Curvas DTGA do PP puro e dos nanocompósitos com NF's de TiO₂.

Assim como no caso das nanofibras, com a incorporação das nanopartículas de dióxido de titânio na matriz de polipropileno foi observado um aumento da temperatura de decomposição máxima que pode estar relacionado à restrição a saída dos voláteis formados pela decomposição do polímero. Na Figura 34, pôde-se verificar que todos os nanocompósitos com nanopartículas apresentaram maior estabilidade térmica do que PP puro e PP+PP-g-MA, com maior destaque para as amostras dos nanocompósitos 5NP+PP-g-MA(EXT), 10NP+PP-g-MA e 10NP(TMPSi), que apresentaram maior estabilidade térmica dentre nanocompósitos com nanopartículas. No caso das amostras com 10%, provavelmente devido à maior quantidade de nanocarga na matriz, aumentando a temperatura de degradação destas amostras, e no caso da amostra com 5% de NP, provavelmente devido a boa interação do PP-g-MA com a nanopartícula.

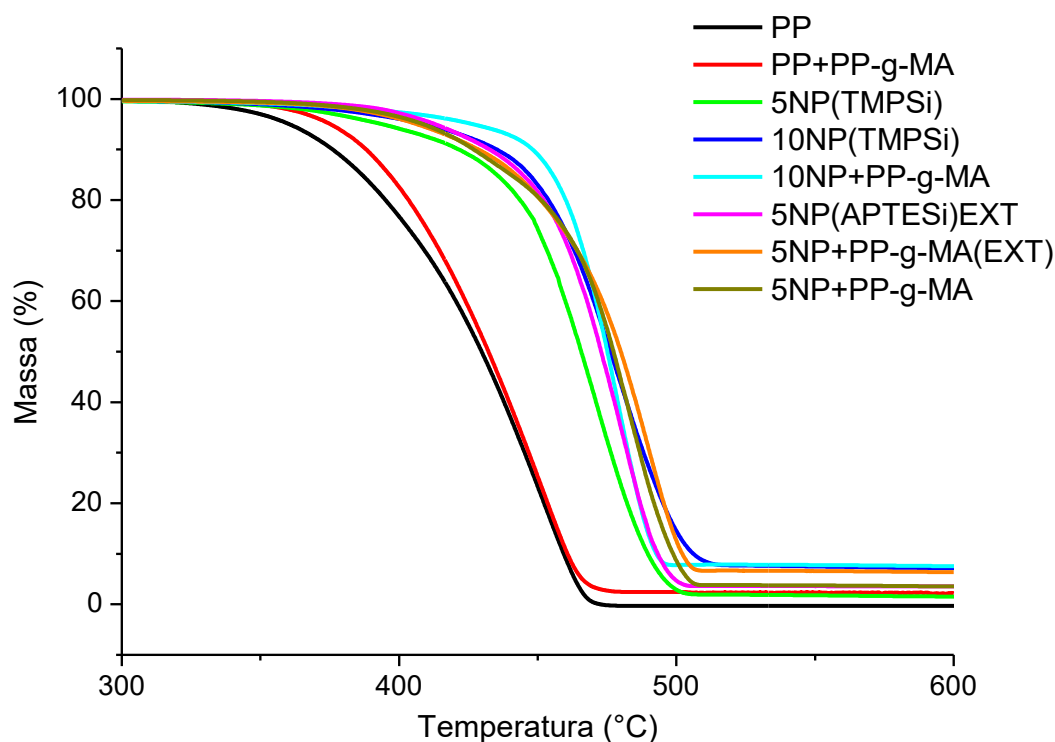


Figura 34. Curvas de perda de massa pela variação de temperatura do PP puro e dos nanocompósitos com NP's.

No caso das curvas DTGA dos nanocompósitos com nanopartículas, na Figura 35, também foi verificada a melhora na estabilidade térmica, quando comparados ao PP puro e à amostra de PP com PP-g-MA, comprovando mais uma vez que o dióxido de titânio age positivamente na matriz polimérica aumentando a temperatura de degradação dos nanocompósitos, independente do compatibilizante ou percentual de carga, além ainda da geometria, já que as nanofibras também resultaram em aumento dessas temperaturas. Além disso, é possível afirmar que as amostras dos nanocompósitos com nanopartículas de TiO_2 tiveram o início de sua degradação retardados em aproximadamente 80°C , iniciando em torno de 380°C e ainda, sua degradação foi mais rápida que a amostra de PP puro, que teve uma degradação mais lenta.

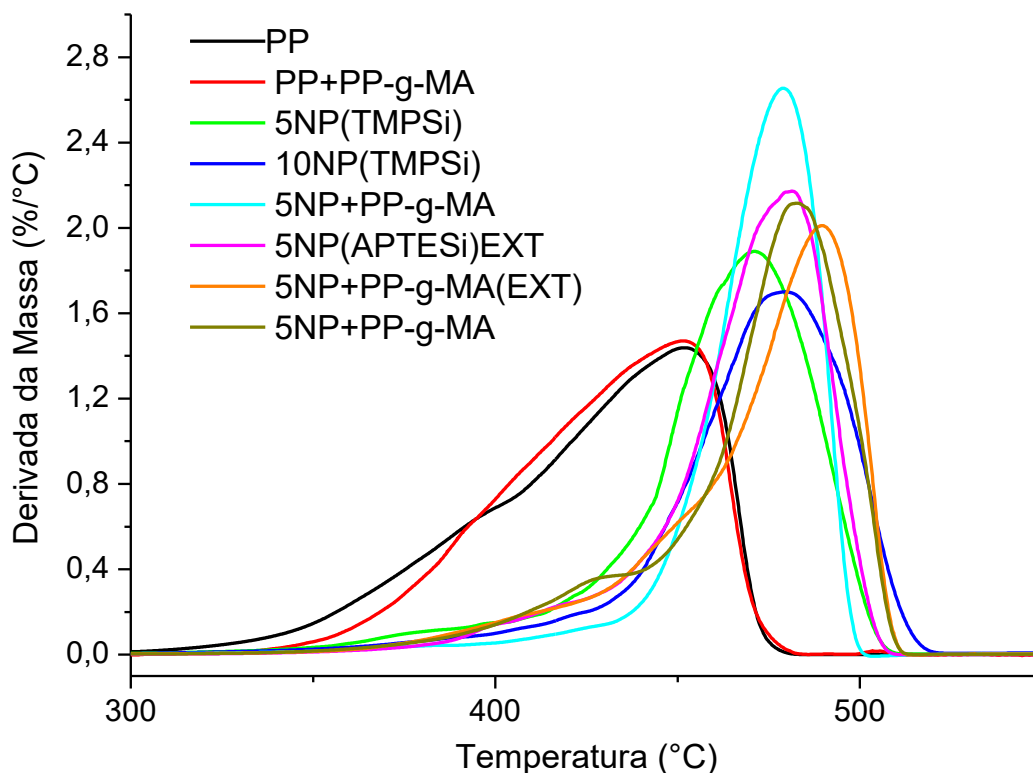


Figura 35. Curvas DTGA do PP puro e dos nanocompósitos com NP's de TiO₂.

Para uma melhor comparação do comportamento das nanocargas dentre as amostras, nas Figuras 36, 37, 38 e 39, realizou-se um estudo comparativo com o objetivo de obter melhores avaliações quanto: à geometria, ao método de processamento, aos agentes funcionalizantes das nanocargas e ao percentual de nanocarga utilizado, respectivamente. Na Figura 36, pôde-se verificar que a geometria das nanocargas parecem ter influência na estabilidade térmica dos nanocompósitos, com destaque para as nanopartículas. Neste caso, tanto as NP's compatibilizadas com PP-g-MA quanto as funcionalizadas com APTESi apresentaram maiores temperaturas de degradação frente ao PP e aos nanocompósitos carregados com nanofibras. Neste caso, as nanopartículas parecem ter tido uma maior influência quando comparadas às nanofibras. No entanto, não podemos concluir que esta é a melhor geometria, visto que as nanofibras funcionalizadas com TEOSi tiveram as maiores temperaturas de degradação inicial (T₁₀) e final (T₅₀) (Tabela 2) dentre os nanocompósitos.

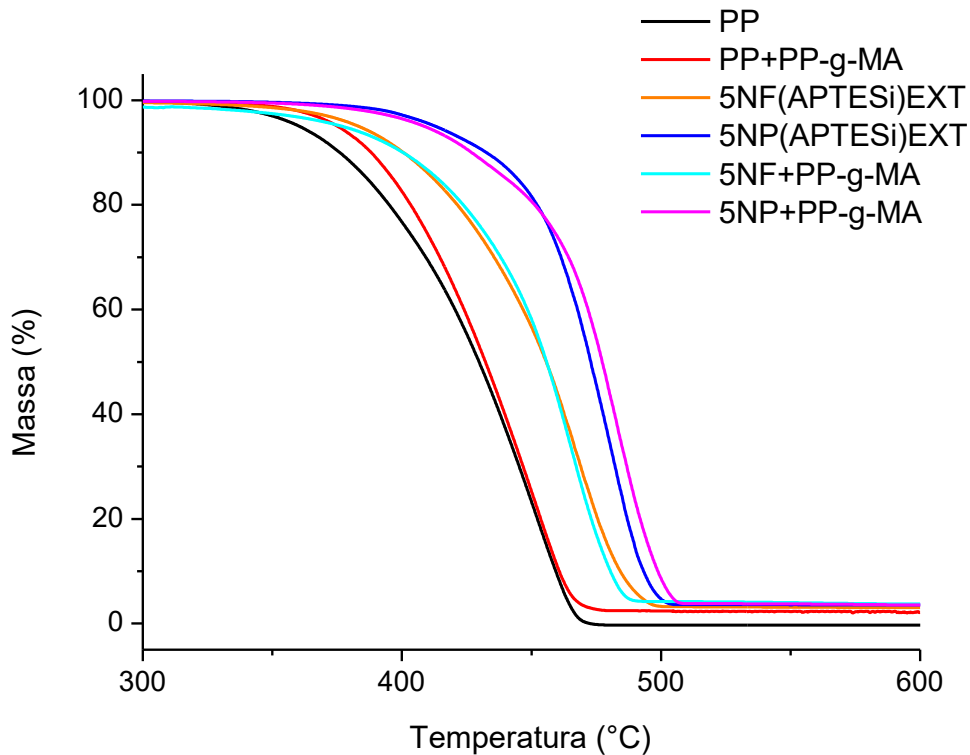


Figura 36. Curvas de perda de massa pela variação de temperatura do PP puro e dos nanocompósitos comparando a geometria das nanocargas.

Na Figura 37, realizou-se um comparativo das amostras quanto ao tipo de processamento utilizado na mistura dos nanocompósitos, e partir desta avaliação foi possível verificar que os métodos de mistura empregados para o caso das NP's tiveram a mesma influência na estabilidade térmica das amostras, visto que essas amostras foram compatibilizadas com PP-g-MA e ambas tiveram um aumento de cerca de 50°C em suas temperaturas de degradação T_{10} e cerca de 70°C em sua temperatura de degradação T_{50} frente à amostra de PP puro. E no caso das NF's, que foram funcionalizadas com APTESi, foi possível verificar uma leve diminuição das T_{10} e T_{50} da amostra processada em extrusora, devido a provável hidrólise do organossilano durante o processamento. A partir disto, pode-se concluir que ambos os métodos de processamento foram eficientes para realizar as misturas dos nanocompósitos, desde que não ocorra a hidrólise do organossilano durante o processamento.

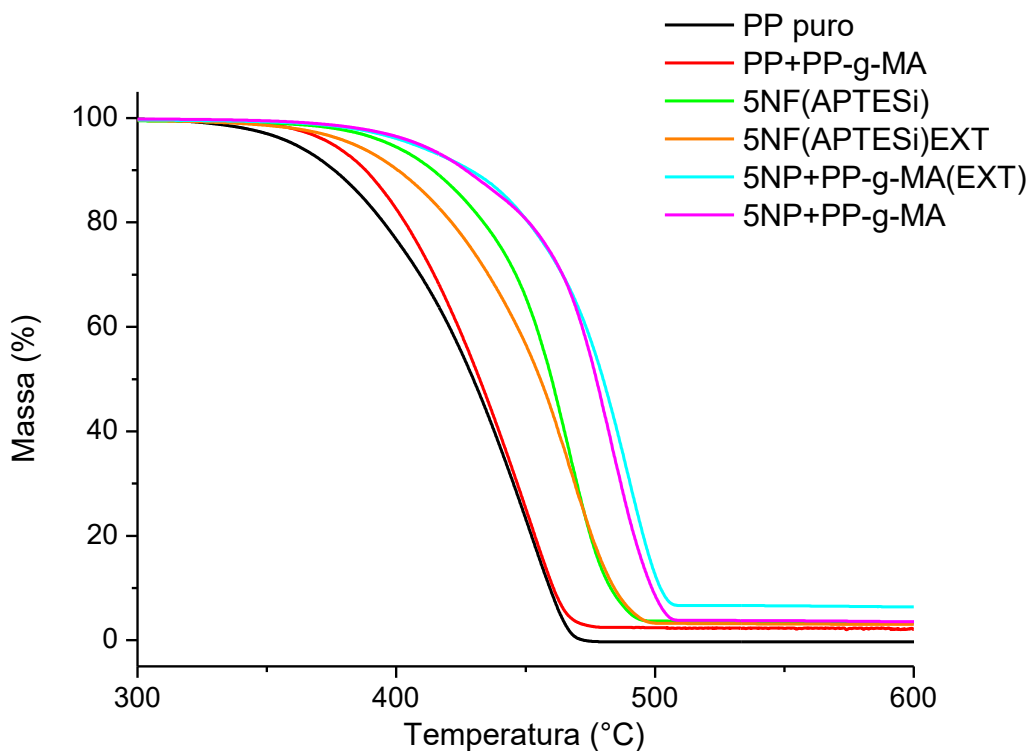


Figura 37. Curvas de perda de massa pela variação de temperatura do PP puro e dos nanocompósitos comparando o método de processamento.

Na Figura 38, realizou-se um comparativo das amostras quanto ao tipo de funcionalizante utilizado nas nanofibras e foi verificado que o agente funcionalizante influencia na estabilidade térmica do material, onde os nanocompósitos em que se utilizou APTESi e TEOSi na funcionalização das cargas apresentaram aumentos significativos nas temperaturas de degradação, e com destaque para a amostra com nanofibra funcionalizada com TEOSi que resultou num aumento de mais de 80 °C (Tabela 2) na T_{10} quando comparada à matriz do polímero puro. Isto indica que o organossilano com grupo alquila de maior cadeia teve maior influência na estabilidade dos nanocompósitos. Esse resultado já era esperado, já que após a funcionalização do TiO_2 a cadeia alquila (apolar) com oito carbonos fica disponível para se ligar à matriz do polipropileno (apolar).¹³⁰

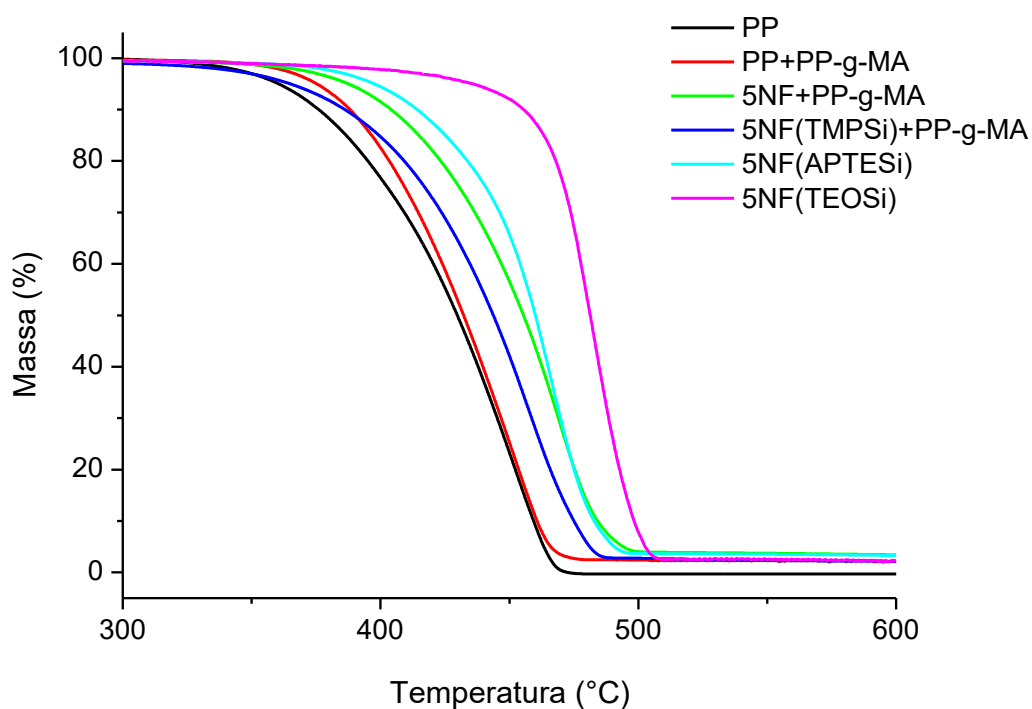


Figura 38. Curvas de perda de massa pela variação de temperatura do PP puro e dos nanocompósitos comparando os funcionalizantes utilizados nas nanocargas.

Na Figura 39, realizou-se um comparativo das amostras quanto ao percentual de carga utilizado e a partir disto, é possível afirmar que apesar do aumento nas temperaturas de degradação das amostras, não foi possível verificar que o percentual de carga tenha exercido influência muito grande na estabilidade térmica das amostras, visto que as diferenças das T_{10} e T_{50} (Tabela 2) das amostras com 5 ou 10 % de carga não tenham sido muito significativas. Em ambos os casos, na T_{10} , foi possível notar que as amostras com maior percentual de carga, apresentaram maior estabilidade. No entanto, no caso da T_{50} , as nanopartículas funcionalizadas com TMPSi, a diferença foi um pouco mais notável (cerca de 10°C) do que no caso das NP's com PP-g-MA, cujas temperaturas de degradação dos nanocompósitos com 10% de carga foram muito semelhantes em comparação às amostras com 5% de carga. Isto demonstra que as NP's parecem ser mais suscetíveis à compatibilização com o PP-g-MA do que à funcionalização com o TMPSi.

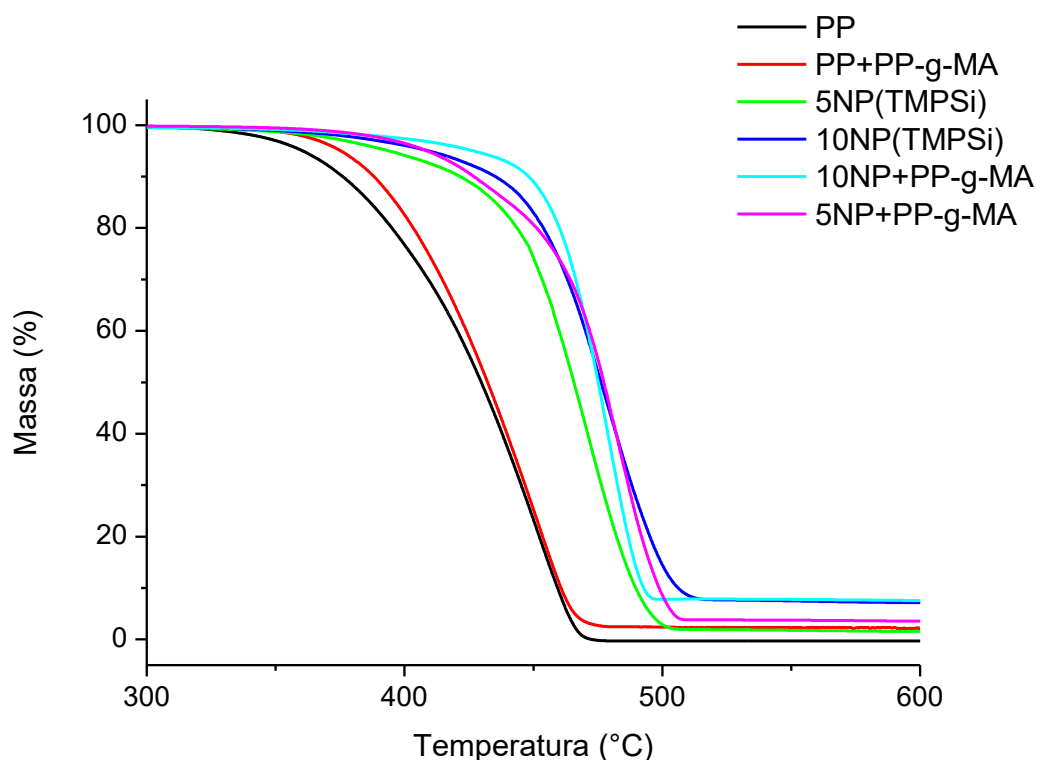


Figura 39. Curvas de perda de massa pela variação de temperatura do PP puro e dos nanocompósitos comparando a influência do percentual das nanocargas.

Na Tabela 2 estão representados os valores das temperaturas de degradação T_{10} e T_{50} das amostras de PP puro, PP+PP-g-MA e dos nanocompósitos com NF's e NP's de TiO₂, bem como seus respectivos resíduos.

As amostras apresentaram diferentes temperaturas de degradação T_{10} e T_{50} , com destaque para as amostras 5NP+PP-g-MA(EXT), 10NP(TMPSi), 10NP+PP-g-MA, 5NF(APTESi) e 5NF(TEOSi), que apresentaram consideráveis mudanças quando comparadas ao PP puro e PP+PP-g-MA. De modo geral, foi possível verificar que, na média, a estabilidade térmica dos nanocompósitos com nanopartículas foi maior do que os nanocompósitos com nanofibras. Dentre os nanocompósitos com NP's, as amostras com 10% de NP's tiveram aumentos consideráveis em suas T_{10} e T_{50} devido à maior quantidade de carga, e no caso da amostra com 5% de NP's compatibilizadas com PP-g-MA (5NP+PP-g-MA(EXT)) observou-se um leve aumento na T_{50} quando comparada à amostra com 5% de NP's funcionalizadas com TMPSi (5NP(TMPSi)), devido a melhor compatibilização da NP com o PP-g-MA quando comparado ao TMPSi. Enquanto isso, dentre os nanocompósitos com NF's, a amostra com 5% de NF's funcionalizadas com APTESi teve um aumento significativo em sua T_{50} ; e a amostra do nanocompósito com 5% de NF's funcionalizadas com TEOSi apresentou melhoras consideráveis nas temperaturas de

degradação inicial (T_{10}) e final (T_{50}). No caso do APTESi, a melhor estabilidade térmica se deve possivelmente pela melhor interação das NF's com a matriz do polímero, devido aos grupos etóxi disponíveis¹³¹. Já no caso do TEOSi, possivelmente essa melhora seja originada pela melhor interação das NF's com o PP devido à cadeia alquila com oito carbonos.¹³⁰

Tabela 2. Temperaturas de degradação T_{10} e T_{50} das amostras PP puro, PP+PP-g-MA e dos nanocompósitos de PP+TiO₂.

Amostra	T₁₀ (°C)	T₅₀ (°C)	Resíduo (%)
PP puro	374,2	434,5	0
PP+PP-g-MA	388,1	432,1	0,5
5NF(TMPSi)+PP-g-MA	385,2	442,5	2,32
5NF+PP-g-MA	400,7	454,3	3,68
5NP(TMPSi)	420,8	465,6	1,42
10NP(TMPSi)	447,9	474,9	6,98
5NP+PP-g-MA	424,4	476,0	3,66
10NP+PP-g-MA	448,1	475,1	7,32
5NF(APTESi)	414,2	458,9	3,22
5NF(APTESi)+PP-g-MA	404,2	453,5	3,2
5NF(TEOSi)	455,0	481,5	2,02
5NF(APTESi) (EXT)	401,1	455,9	3,01
5NP(APTESi) (EXT)	431,2	471,5	3,66
5NP+PP-g-MA (EXT)	428,9	480,5	5,2

4.6 ANÁLISE TÉRMICA POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Os termogramas representados nas Figuras 40 e 41 demonstram regiões de cristalização dos nanocompósitos de PP com nanofibras de TiO₂ e nanopartículas de TiO₂, respectivamente.

Na Figura 40 estão representados os termogramas de resfriamento das amostras dos nanocompósitos com nanofibras, e a partir destas curvas de resfriamento não se pode afirmar que houve diferenças significativas nas temperaturas de cristalização dos nanocompósitos, portanto é possível afirmar que este tipo de geometria do TiO_2 não atua como agente nucleante, já que sua T_c não aumentou¹²¹. Além disso, a partir dos picos de cristalização, é possível verificar que as nanofibras apresentaram menor uniformidade no tamanho dos cristais do polipropileno, já que foi observada uma leve diminuição da altura e um alargamento da base do pico. Portanto, é possível afirmar que há uma maior heterogeneidade dos cristais de polipropileno.

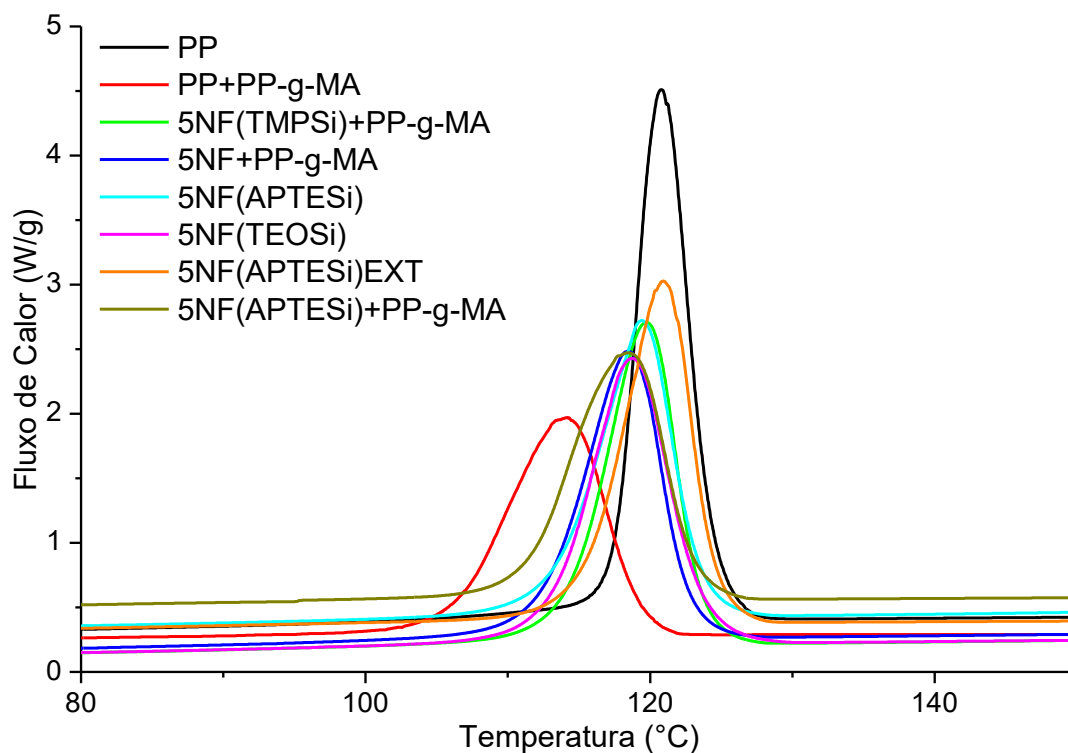


Figura 40. Termogramas de resfriamento dos nanocompósitos com nanofibras de TiO_2 frente ao PP puro e PP+PP-g-MA.

Na Figura 41 estão representados os termogramas de resfriamento das amostras dos nanocompósitos com nanopartículas de TiO_2 , e assim como nas amostras com nanofibras, os nanocompósitos carregados com nanopartículas não sofreram mudanças significativas em suas temperaturas de cristalização, portanto esse tipo de geometria do TiO_2 também não atuou como agente nucleante, já que sua T_c também não aumentou¹²¹. Assim como no caso das nanofibras, a partir dos picos de cristalização dos nanocompósitos com

nanopartículas, é possível verificar que as nanopartículas apresentaram menor uniformidade no tamanho dos cristais do PP, já que foi observada uma leve diminuição da altura dos picos e um alargamento de sua base, resultando em cristais mais heterogêneos.

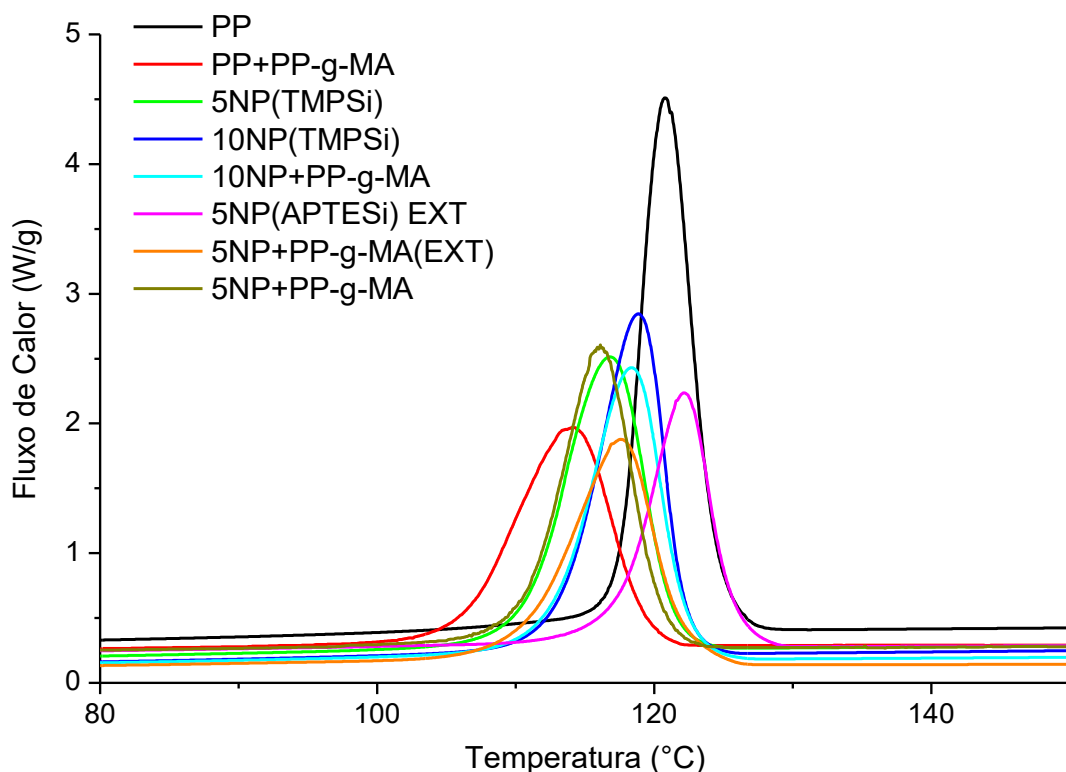


Figura 41. Termogramas de resfriamento dos nanocompósitos com nanopartículas de TiO_2 frente ao PP puro e PP+PP-g-MA.

Nas Figuras 42 e 43 encontram-se os termogramas que mostram a região onde ocorre a fusão cristalina dos nanocompósitos com nanopartículas e nanofibras, respectivamente. Na Figura 42 estão representados os termogramas de aquecimento das amostras dos nanocompósitos com nanofibras de TiO_2 . A partir das curvas de aquecimento, pôde-se verificar que a temperatura de fusão dos cristais não aumentou significativamente. Além disso, foi observada a existência de dois picos de fusão em todas as curvas de aquecimento das amostras dos nanocompósitos com nanofibras. O surgimento deste segundo pico de fusão, em torno de 150°C , está possivelmente relacionado à formação de uma nova fase cristalina, induzida pela nanofibra¹²⁰⁻¹²². É provável que essa fase cristalina seja do tipo β , uma vez que sua temperatura de fusão é de aproximadamente 150°C .¹²⁰⁻¹²²

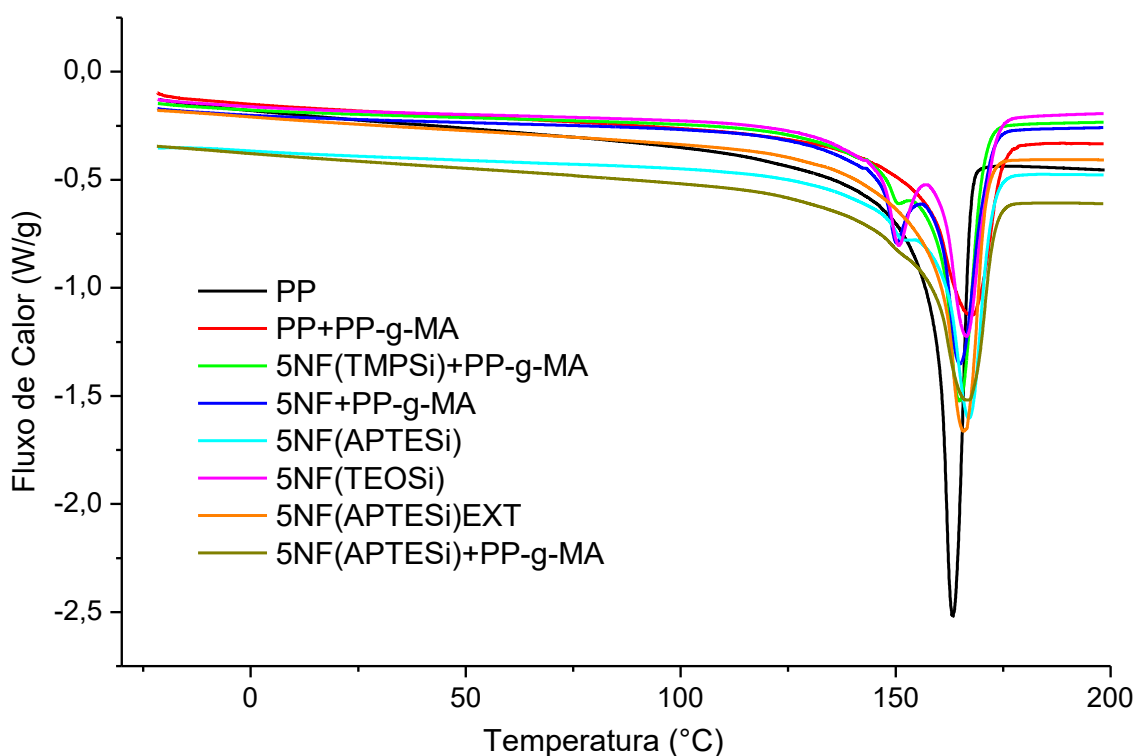


Figura 42. Termogramas de aquecimento dos nanocompósitos com nanofibras de TiO_2 frente ao PP puro e PP+PP-g-MA.

Na Figura 43 estão representados os termogramas de aquecimento das amostras dos nanocompósitos com nanopartículas de TiO_2 . Assim como no caso das nanofibras, as curvas de aquecimento das amostras com nanopartículas não demonstraram aumento significativo das temperaturas de fusão dos cristais. No entanto, no caso das nanopartículas, não se observou o surgimento do pico da segunda fusão cristalina. A partir destes resultados, seria possível concluir que a nanofibra de TiO_2 atuasse como uma espécie de agente de nucleação β ¹²², e a partir dos difratogramas das amostras (Figura 31) foi possível confirmar a existência do pico referente à fase β do polipropileno, visto que o difratograma dos nanocompósitos com NF's demonstrou o pico característico em aproximadamente $2\theta=16$ ¹²⁶. Dessa forma, pode-se concluir que as nanofibras de TiO_2 estejam agindo como uma espécie de agente de nucleação β .¹²⁰⁻¹²²

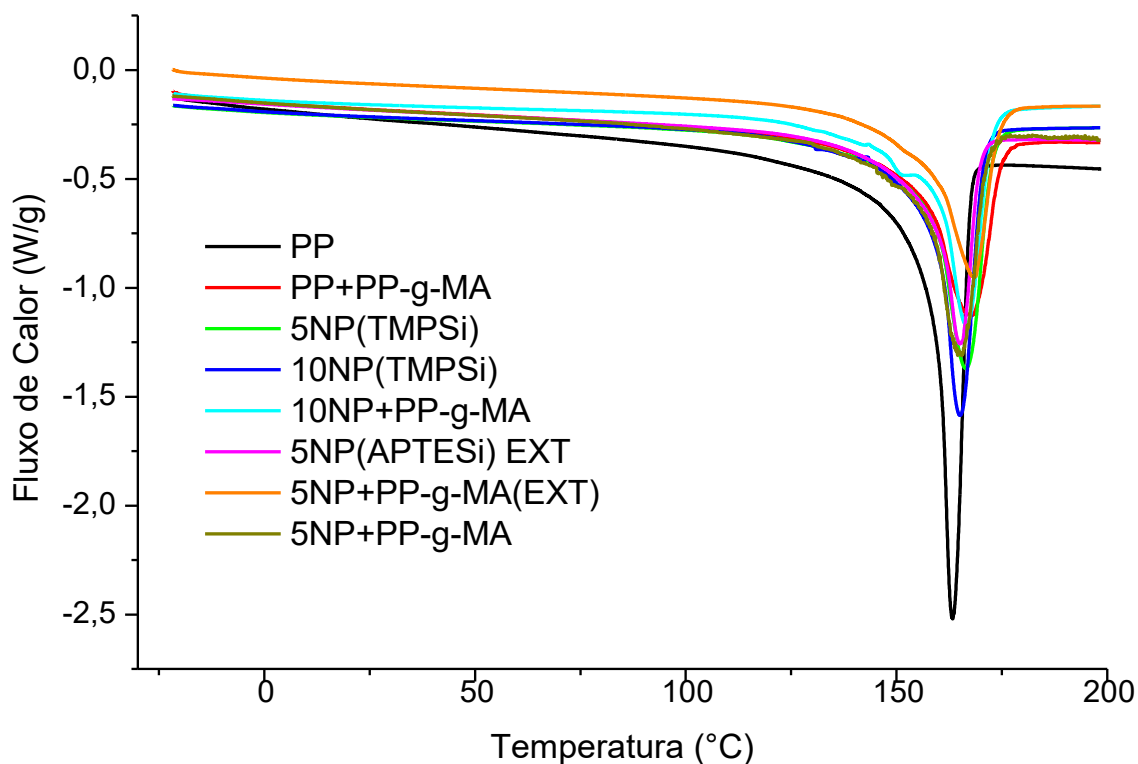


Figura 43. Termogramas de aquecimento dos nanocompósitos com nanopartículas de TiO_2 frente ao PP puro e PP+PP-g-MA.

A partir dos termogramas obtidos, com os valores das temperaturas e das entalpias, calculou-se o grau de cristalinidade das amostras (Tabela 3).

Conforme a Tabela 3, as temperaturas de cristalização para os nanocompósitos variam entre 116,1 e 122,2 °C, o que indica que o TiO_2 não atua como agente nucleante¹²². As temperaturas de fusão variam de 163,3 a 168,2 °C. Através dos dados de entalpia de fusão obtidos a partir da análise de DSC, foi observada uma variação de 63,4 a 106,4 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ entre as nanocargas. A partir destes dados, foi calculado o grau de cristalinidade dos nanocompósitos e foi observada uma variação de 35 a 58%, o que pode ser devido a heterogeneidade dos cristais causada pela inserção das nanocargas na matriz do polímero. Para uma melhor observação da formação do pico da segunda fusão cristalina, na Figura 45 estão representados os gráficos dos nanocompósitos 5NF(TMPSi)+PP-g-MA e 5NP(TMPSi), onde é visível a formação de um segundo pico na fusão do nanocompósito com nanofibra.

Tabela 3. Valores das temperaturas de cristalização e fusão, entalpia e grau de cristalinidade das amostras de PP puro e dos nanocompósitos de PP+TiO₂.

Amostra	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH (J/g)	X_c
PP	120,8	163,3	103,7	54,6
PP+PP-g-MA	114,1	167,4	72,6	40,2
5NF(TMPSi)+PP-g-MA	120,4	164,8	99,2	58,0
5NF+PP-g-MA	120,2	165,0	100,6	58,8
5NP(TMPSi)	121,8	166,4	97,7	54,1
10NP(TMPSi)	118,67	165,1	97,4	56,9
5NP+PP-g-MA	116,1	165,4	85,2	49,8
10NP+PP-g-MA	118,7	166,5	95,3	59,0
5NF(APTESi)	119,6	167,0	90,6	50,2
5NF(APTESi)+PP-g-MA	118,5	166,6	82,4	48,2
5NF(TEOSi)	119,0	166,5	106,4	58,9
5NF(APTESi) EXT	120,9	165,7	91,5	50,7
5NP(APTESi) EXT	122,2	165,0	63,4	35,1
5NP+PP-g-MA (EXT)	117,5	168,2	70,4	38,9

A existência destes picos referentes aos prováveis cristais de fase β do polipropileno, em aproximadamente 150°C (Figura 44), encontrados nos termogramas de aquecimento dos nanocompósitos com nanofibras, pôde ser confirmada através de análise de difração de raios-X (Figura 31) a partir da identificação do pico da fase β nos difratogramas das amostras.

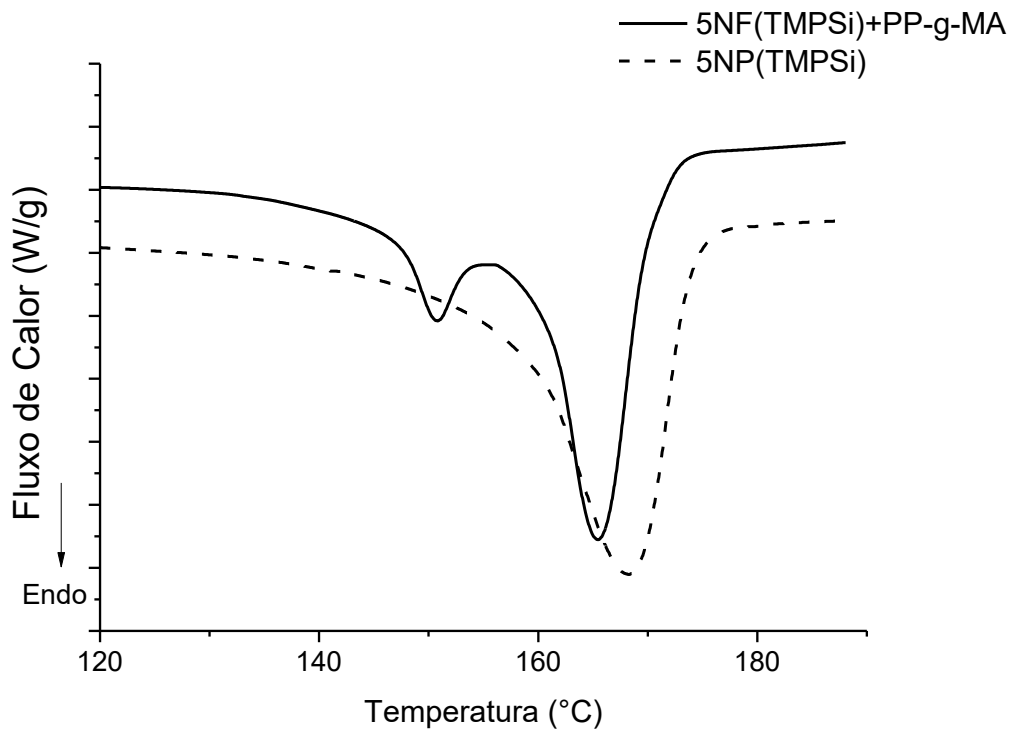


Figura 44. Termogramas de aquecimento das amostras 5NF(TMPSi)+PP-g-MA e 5NPs(TMPSi).

4.7 ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA (DMA)

O polipropileno é um polímero semicristalino, e por isso, apresenta diferentes processos de relaxação correspondentes à fase cristalina, à fase amorfa e à interface entre ambas as fases. A região vítrea (abaixo da T_g) é caracterizada por movimentos locais, tais como flexão e alongamento de ligações e movimento de cadeias laterais (transições γ e β) que levam a uma diminuição no seu módulo de armazenamento (E'). Essas transições locais acontecem quando há volume livre suficiente para permitir os movimentos de curto alcance. Quando o material alcança a temperatura correspondente à região de transição vítrea (T_g), as cadeias longas amorfas começam a se movimentar, ocasionando um aumento no módulo de perda (E'') devido à dissipação de energia.¹³²⁻¹³⁵

Em um nanocompósito com carga inorgânica, as nanopartículas restringem o movimento das moléculas da matriz polimérica, o que aumenta o módulo de armazenamento (principalmente no platô elástico) e conseqüentemente interferem nos tempos de relaxação. A heterogeneidade entre os tempos de relaxação pode ser observada através do alargamento do pico presente nas curvas do E'' . Nas temperaturas acima da T_g , no platô elástico, a porção amorfa da matriz atinge movimentos coordenados. Os valores dos

módulos nessa região irão depender principalmente das interações entre a matriz e a nanocarga. É natural que o sistema que apresente um módulo de armazenamento maior no platô elástico, também apresente um maior módulo de perda, uma vez que quanto maior for a energia armazenada por um emaranhado de cadeias, maior será a energia dissipada quando essas cadeias desemaranharem.¹³²⁻¹³⁵

Foram realizadas análises de DMA de todos os nanocompósitos, de uma amostra de PP com PP-g-MA e, ainda, PP puro. As curvas de E' , E'' e $\tan\delta$, a seguir representadas, foram geradas de modo que pudesse ser realizada uma comparação dos nanocompósitos quanto às diferentes geometrias (fibra e partícula), diferentes métodos de processamento (câmara de mistura e extrusora dupla rosca), diferentes funcionalizantes (APTESi, TMPSi e TEOSi), e também, diferentes quantidades de carga (5 e 10%).

Apesar dos nanocompósitos apresentarem valores ligeiramente maiores de E' , a geometria não pareceu exercer muita influência nos valores de E' . Assim, pode-se dizer que o módulo de armazenamento independe da geometria da partícula de TiO_2 (nanofibras e nanopartículas), uma vez que não houve diferença significativa entre os módulos das amostras apresentadas na Figura 45.

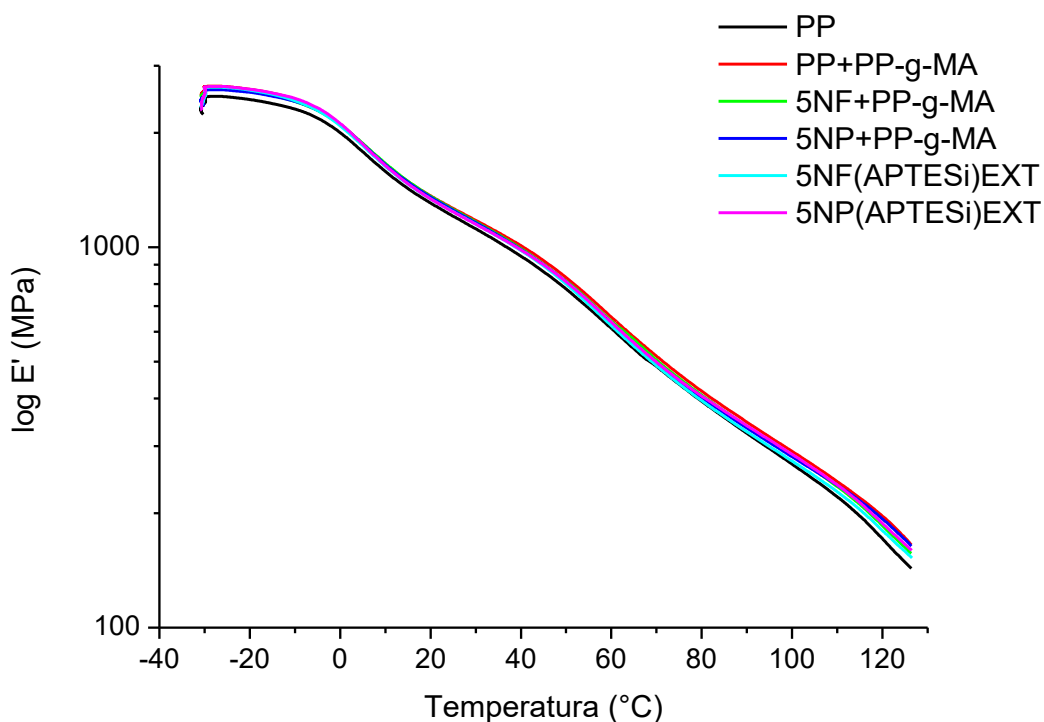


Figura 45. Curvas do módulo de armazenamento versus temperatura dos nanocompósitos com nanofibras/nanopartículas frente ao PP puro comparando diferentes geometrias das nanocargas.

Dentre os nanocompósitos processados de diferentes maneiras, na Figura 46, todos apresentaram maior módulo de armazenamento quando comparados com o PP puro. Quanto ao tipo de processamento utilizado, este só apresenta efeito no módulo de armazenamento quando avaliado para os nanocompósitos produzidos com NP's, ou seja, o processo por extrusão é levemente mais eficiente na dispersão das nanopartículas de TiO_2 do que o processo por câmara de mistura. No entanto, o mesmo não ocorre para os compósitos produzidos com NF's, visto que o nanocompósito com as fibras passou por funcionalização com APTESi antes do processamento, que pode ter provocado a hidrólise do organossilano.

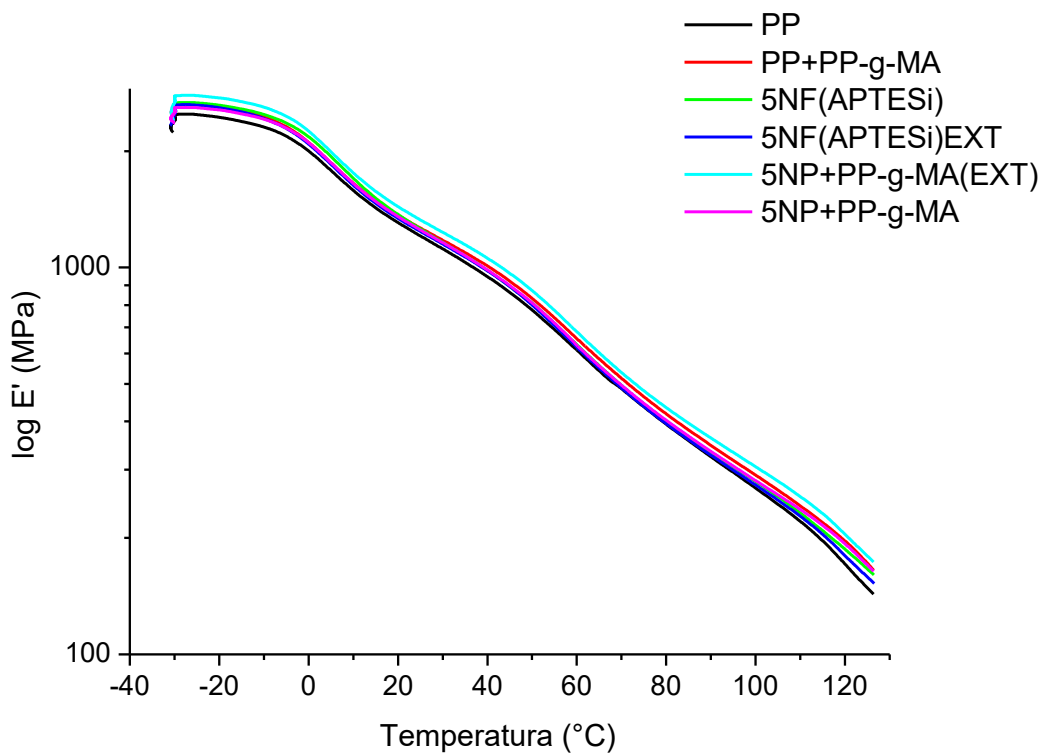


Figura 46. Curvas do módulo de armazenamento versus temperatura dos nanocompósitos com nanofibras/nanopartículas frente ao PP puro comparando diferentes métodos de processamento.

Na Figura 47 estão representadas as curvas de E' dos nanocompósitos com nanofibras funcionalizadas de diferentes formas, e dentre eles, com exceção das NF's funcionalizadas com TEOSi, todos apresentaram maior módulo de armazenamento quando comparados com o PP puro. Na região do platô vítreo é possível avaliar a configuração resultante do nanocompósito após o processamento. As amostras 5NF(TEOSi) e 5NF(TMPSi)+PP-g-MA apresentaram valores de E' similares ao do PP

puro nessa região, indicando que não houve variação no volume livre e, portanto, não houve influência desses compatibilizantes durante o processamento. As amostras 5NF(APTESi) e PP-g-MA apresentaram maiores valores de E' , o que indica menor volume livre disponível. É provável que a funcionalização das NF's com APTESi tenha auxiliado na interação entre a carga e a matriz durante o processamento, uma vez que o volume livre resultante foi menor. No entanto, na região do platô elástico o PP-g-MA apresentou valores de E' maiores do que todas as outras amostras, inclusive PP puro. Como nessa região ocorre movimentos de cadeias em alta escala e as interações intermoleculares são mais relevantes do que as restrições físicas, conclui-se que os compatibilizantes/organossilanos testados não tiveram o efeito positivo esperado nas interações entre o polímero e as NF's. Nesse caso, as interações intermoleculares foram reforçadas apenas com o uso de anidrido maleico.

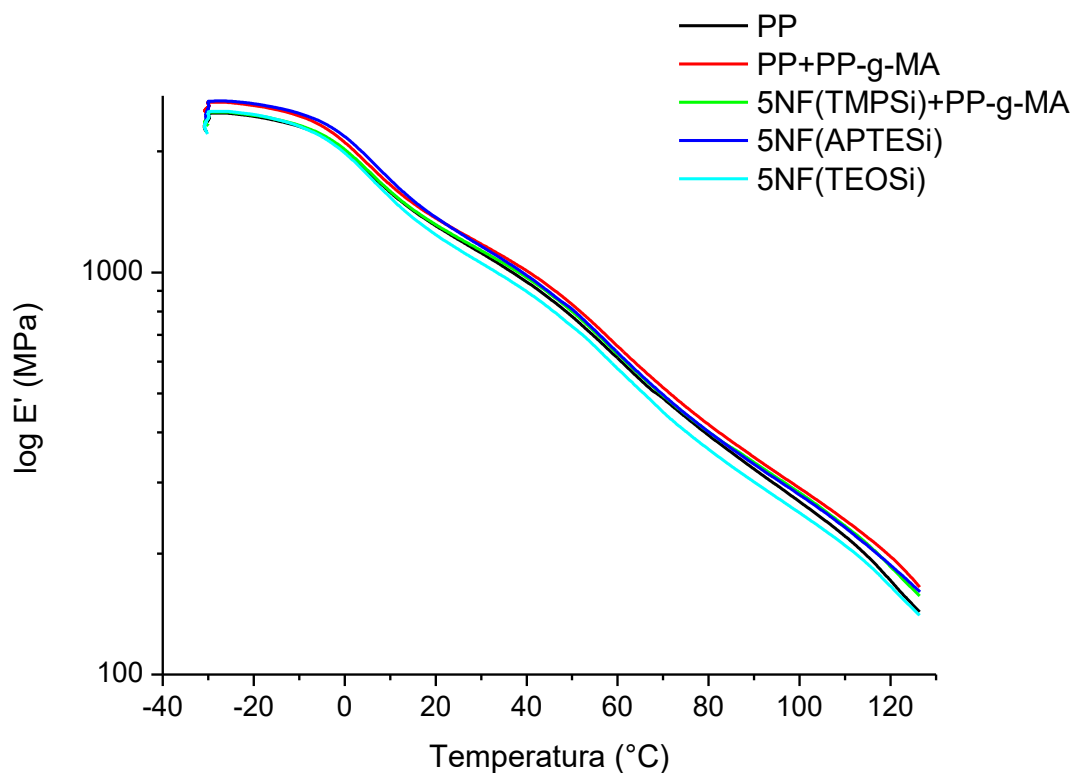


Figura 47. Curvas do módulo de armazenamento versus temperatura dos nanocompósitos com nanofibras/nanopartículas frente ao PP puro comparando diferentes tipos de compatibilizantes.

Na Figura 48 estão representadas as curvas de E' dos nanocompósitos com diferentes percentuais de nanocargas, e dentre eles, com exceção das NP's funcionalizadas com TMPSi, todos apresentaram maior módulo de armazenamento quando comparados com o PP puro. O nanocompósito com NP's funcionalizadas com TMPSi apresentou leve piora nos valores de E' , o que talvez possa ser explicado pela má dispersão das nanopartículas pela matriz polimérica, já que tanto os nanocompósitos com 5% de carga quanto com 10% tiveram os piores valores dentre os nanocompósitos. Os nanocompósitos produzidos com 10% de partículas apresentaram módulos E' semelhantes ao do PP puro. Os valores de E' exibidos pela amostra 5NP(TMPSi) foram menores do que do PP puro, sugerindo a ineficácia deste composto como compatibilizante. Já a amostra 5NP+PP-g-MA apresentou o mesmo desempenho mecânico que a amostra PP+PP-g-MA, o que indica a irrelevância ou a má distribuição das nanopartículas funcionalizadas com TMPSi presentes e mais uma vez o efeito positivo do anidrido maleico. Enquanto isso os nanocompósitos de NP's com PP-g-MA apresentaram os maiores valores de E' , sendo que amostra 10NP+PP-g-MA apresentou os maiores valores de, provavelmente pela sua maior quantidade de carga quando comparada à amostra 10NP+PP-g-MA.

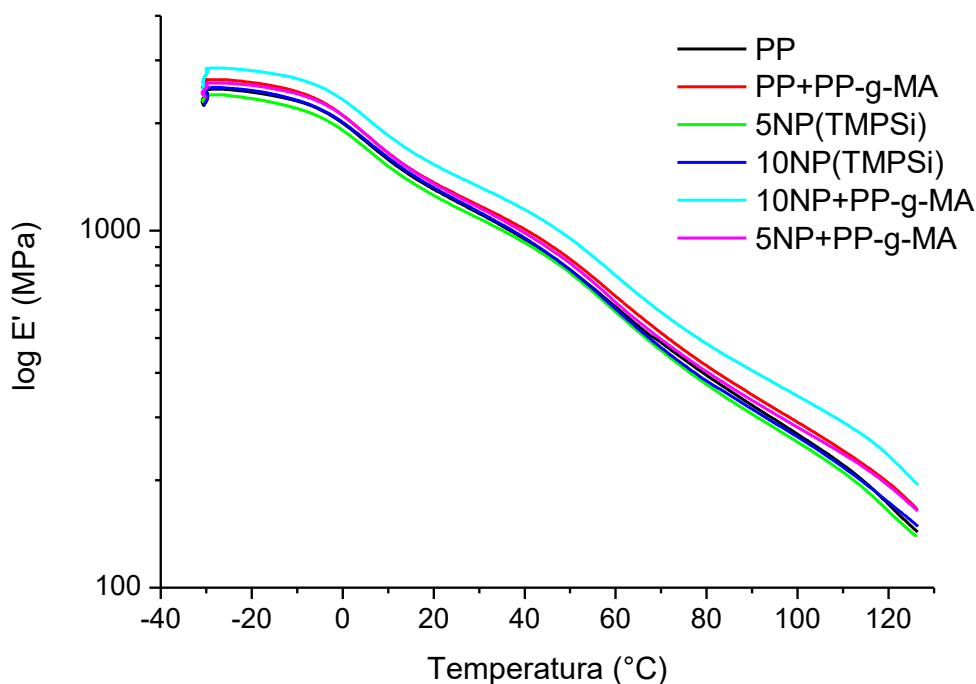


Figura 48. Curvas do módulo de armazenamento versus temperatura dos nanocompósitos com nanofibras/nanopartículas frente ao PP puro comparando diferentes percentuais de carga.

Além disso, as curvas de módulo de perda também foram geradas e analisadas de modo que pudesse ser realizada uma comparação dos nanocompósitos quanto às geometrias (Figura 49), aos métodos de processamento (Figura 50), aos funcionalizantes (Figura 51) e da quantidade de nanocarga (Figura 52).

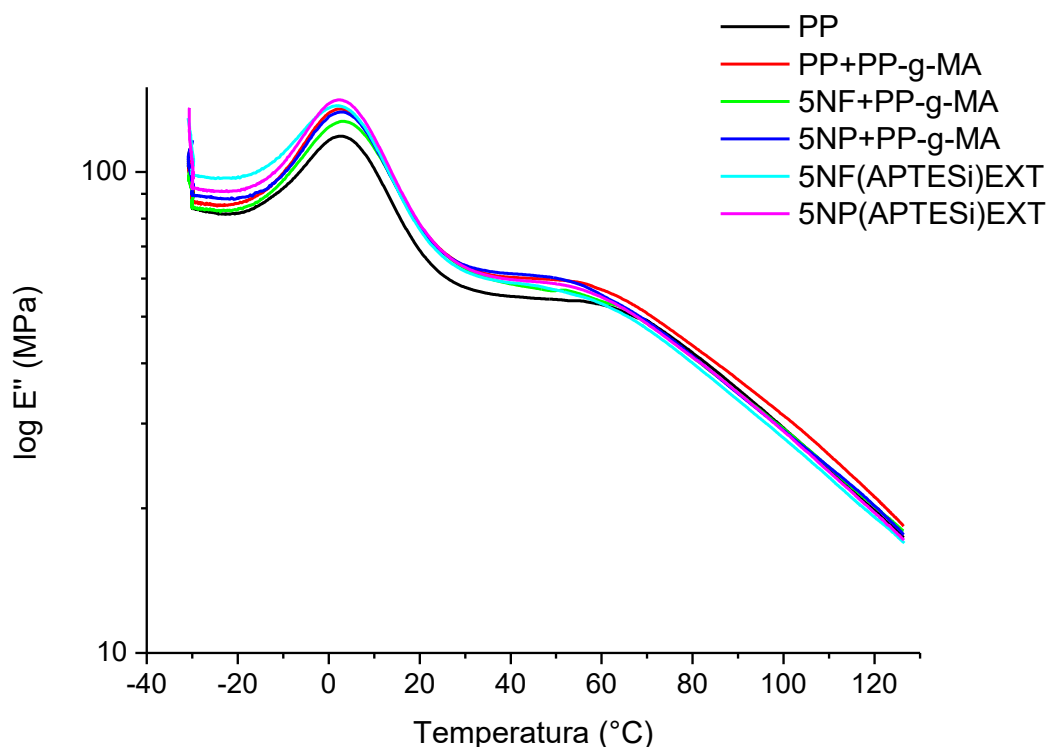


Figura 49. Curvas do módulo de perda versus temperatura dos nanocompósitos com nanopartículas/nanofibras frente ao PP puro comparando as geometrias das nanocargas.

Na Figura 49 é possível verificar que os picos presentes nas curvas das amostras PP+PP-g-MA e 5NF+PP-g-MA são ligeiramente mais largos que os demais, e por isso estas apresentam um sistema menos homogêneo, em outras palavras, possuem emaranhados de variados tempos de relaxação. Dentre os nanocompósitos com diferentes geometrias, todos apresentaram maior módulo de perda quando comparados com o PP puro. Isto era esperado, visto que como há uma maior energia armazenada, maior será sua dissipação de energia. No entanto, ao atingir temperaturas maiores que 60°C, quando a mobilidade das cadeias do PP aumenta, o módulo de perda diminuiu para os nanocompósitos, mostrando que as nanocargas estão restringindo o movimento destas cadeias, ou seja, as duas geometrias parecem influenciar quase da mesma forma no módulo de perda, e conseqüentemente que há uma certa interação das cargas, tanto da nanofibra quanto da

nanopartículas, com o polímero. Foi possível identificar uma leve diferença para a nanofibra, que apesar de ser esperado que tivesse um módulo de perda maior devido ao fato de que as fibras tendem a se desemaranhar, a mesma apresentou valores de E'' menores, mostrando que sua interação com o polipropileno tende a ser melhor.

Na Figura 50 estão representadas as curvas de E'' dos nanocompósitos processados de diferentes maneiras, e todos eles apresentaram maior módulo de perda quando comparados com o PP puro. Pôde-se verificar que as misturas realizadas em câmara de mistura parecem ser mais eficazes, visto que dentre as amostras avaliadas, a amostra 5NP+PP-g-MA(EXT) teve os valores do módulo de perda, em temperaturas acima de 60°C, maiores até que o polipropileno, mostrando que esta amostra teve uma menor interação com a matriz polimérica do que a amostra 5NP+PP-g-MA, obtida em câmara de mistura. Tal interação pode ser explicada pelo menor tempo de residência que as amostras processadas em extrusora dupla rosca têm em comparação às processadas em câmara de mistura, resultando numa interação carga-polímero menor.

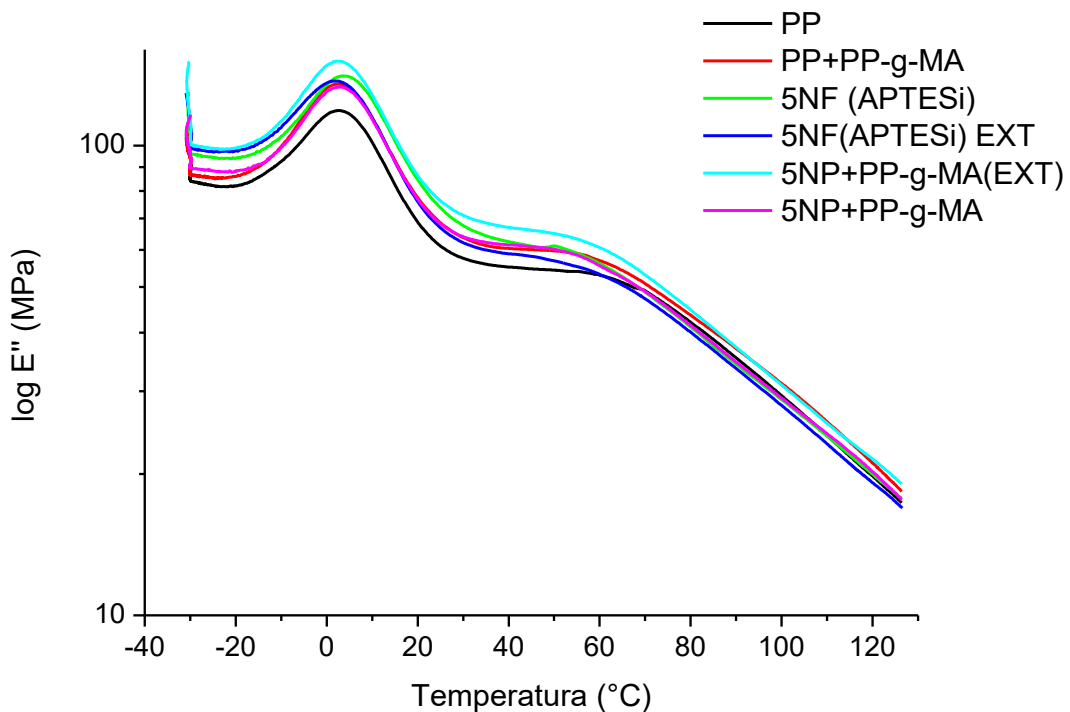


Figura 50. Curvas do módulo de perda versus temperatura dos nanocompósitos com nanopartículas/nanofibras frente ao PP puro comparando diferentes métodos de processamento.

Dentre os nanocompósitos com nanofibras funcionalizadas de diferentes formas (Figura 51), todos apresentaram maior módulo de perda quando comparados com o PP puro. Como esperado, as amostras 5NP+PP-g-MA(EXT), 5NF(APTESi) e PP+PP-g-MA que exibiram os maiores módulos de armazenamento E' (Figuras 46 e 47), também exibiram os maiores módulos de perda E'' (Figuras 50 e 51), respectivamente. O mesmo ocorreu para a amostra 5NF(TEOSi) que apresenta os menores módulos (E' e E''). Os nanocompósitos com NF's funcionalizadas com TEOSi e APTESi apresentaram menores valores de módulo de perda em temperaturas acima de 60°C , o que indica que estes dois funcionalizantes tenham resultado numa melhor interação das nanofibras à matriz do polímero, visto que apesar de as fibras tenderem a desemaranharem quando há um aumento na movimentação das cadeias do polipropileno, as mesmas restringiram o movimento destas cadeias, diminuindo seus valores de E'' .

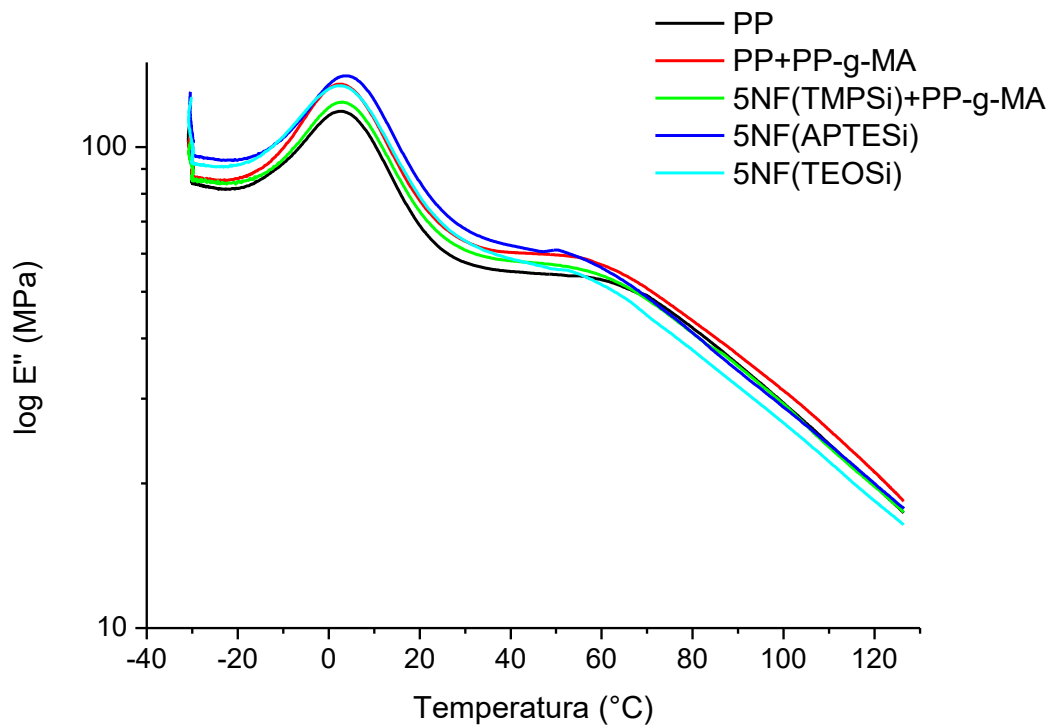


Figura 51. Curvas do módulo de perda versus temperatura dos nanocompósitos com nanopartículas/nanofibras frente ao PP puro comparando diferentes tipos de compatibilizantes.

Dentre os nanocompósitos com diferentes quantidades de carga (Figura 52), todos apresentaram maiores valores de módulo de perda quando comparados com o PP puro. Os valores de E'' dentre os nanocompósitos não foram muito distintos, sendo que os das NP's compatibilizadas com PP-g-MA tiveram valores ligeiramente maiores, provavelmente pela presença do compatibilizante, já que essas amostras também apresentaram maiores valores de E' , e ainda, dentre as amostras compatibilizadas com PP-g-MA, a que continha 10% de nanocarga teve maiores valores, provavelmente devido ao maior percentual contido na matriz. A amostra 10NP+PP-g-MA apresentou valores de E'' maiores mesmo em temperaturas acima de 60°C, o que pode estar ligado ao motivo dela ter apresentado maior armazenamento de energia, e possivelmente pelas NP's não apresentarem uma restrição ao movimento das cadeias, este nanocompósito teve uma dissipação de energia alta.

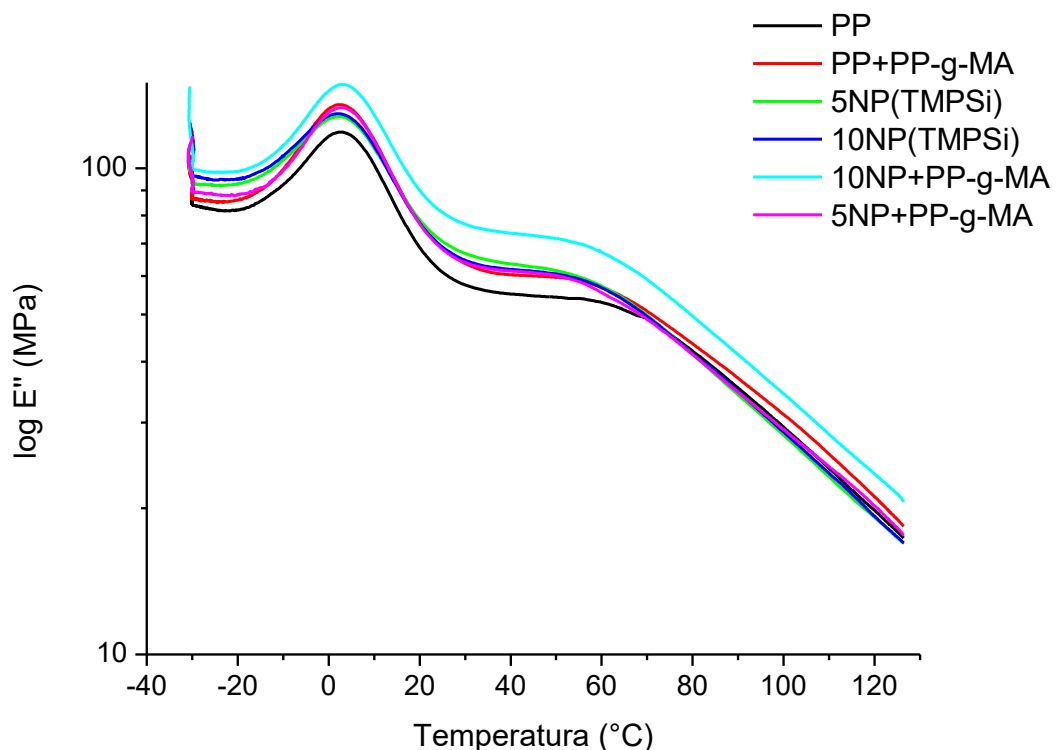


Figura 52. Curvas do módulo de perda versus temperatura dos nanocompósitos com nanopartículas/nanofibras frente ao PP puro comparando diferentes percentuais de carga.

Analisando as Figuras 49, 50, 51 e 52, verifica-se que todos os nanocompósitos apresentaram o seguinte comportamento: todos possuem módulo de perda maior que o PP puro. No entanto, com exceção da amostra 10NP+PP-g-MA, a partir da temperatura de 60°C estes passam a ter um módulo de perda menor (ao mesmo tempo em que exibem um módulo de armazenamento maior) que o PP puro. E apesar do fato de que quanto maior for a energia armazenada por um emaranhado de cadeias, maior será a energia dissipada quando elas desemaranharem, em temperaturas mais altas, tal comportamento se inverteu, e isto está ligado ao fato de que há uma certa interação das cargas com a matriz do polímero, o que restringe a movimentação das cadeias poliméricas, diminuindo os valores do módulo de perda dos nanocompósitos.

Além disso, as curvas de $\tan\delta$ também foram geradas (a partir de seus módulos de armazenamento e perda) e analisadas de modo que pudesse ser realizada uma comparação dos nanocompósitos quanto às geometrias (Figura 53), aos métodos de processamento (Figura 54), aos funcionalizantes (Figura 55) e à quantidade de nanocarga (Figura 56).

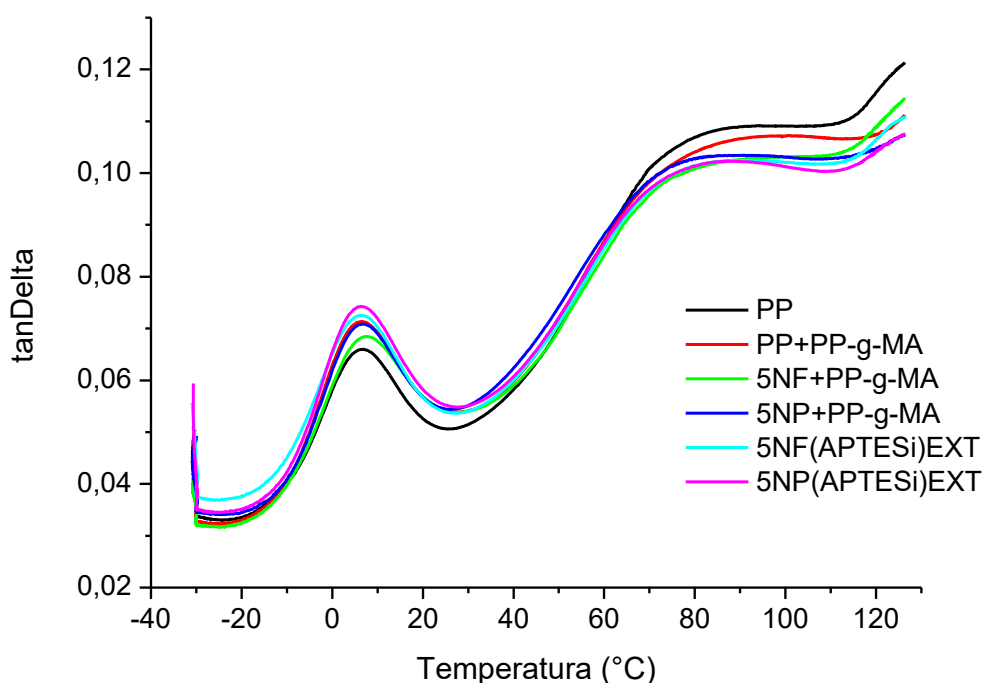


Figura 53. Curvas de $\tan\delta$ versus temperatura dos nanocompósitos frente ao PP puro comparando o efeito das geometrias das nanocargas.

Dentre os nanocompósitos com diferentes geometrias (Figura 53), todos apresentaram maiores valores de $\tan\delta$ quando comparados com o PP puro. No entanto, todos os nanocompósitos apresentaram uma inversão da curva de $\tan\delta$ em temperaturas acima de 60°C . Isto se deve ao fato de que houve uma diminuição do módulo de perda dos nanocompósitos a temperaturas superiores a esta quando comparados ao PP, como resultado da interação das cargas com a matriz, restringindo a mobilidade das cadeias. E assim, era esperado que tal comportamento na inversão da curva ocorresse também no caso das curvas de $\tan\delta$, visto que essas curvas são originadas a partir da razão E''/E' .

Dentre os nanocompósitos com diferentes métodos de processamento (Figura 54), todos apresentaram maiores valores de $\tan\delta$ quando comparados com o PP puro. E assim como no caso da comparação de diferentes geometrias, todos os nanocompósitos apresentaram uma inversão da curva em temperaturas acima de 60°C , pelo mesmo motivo: maior interação da carga com a matriz. Este resultado está diretamente ligado a maior restrição da movimentação das cadeias, que faz com que os valores do módulo de perda diminuam, prevalecendo o módulo de armazenamento.

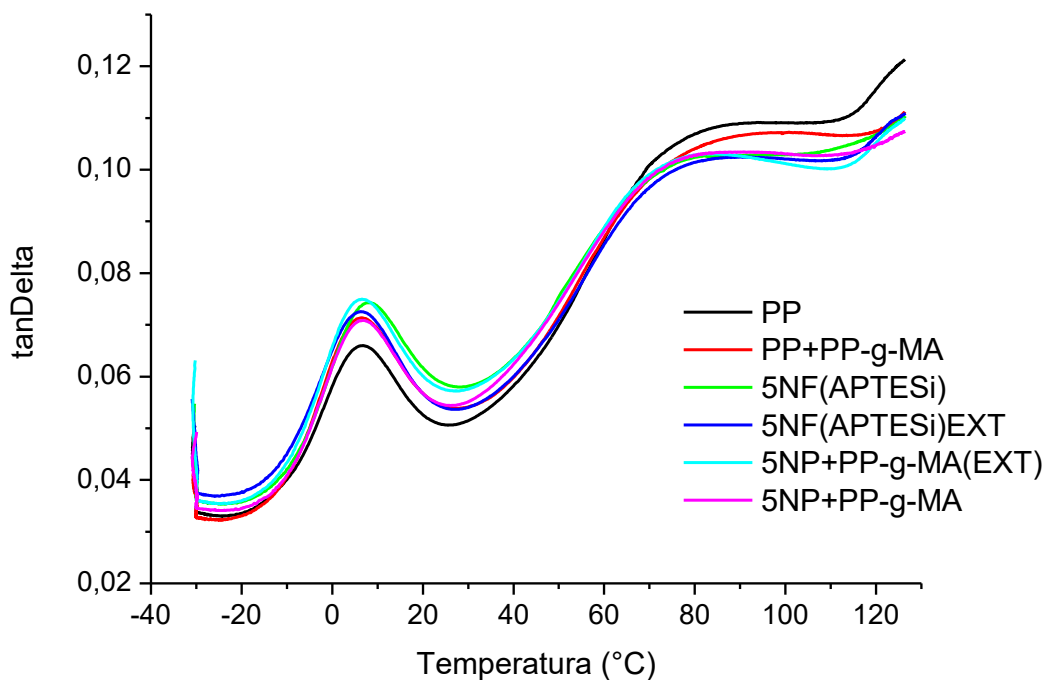


Figura 54. Curvas de $\tan\delta$ versus temperatura dos nanocompósitos com nanofibras frente ao PP puro comparando diferentes métodos de processamento.

Dentre os nanocompósitos com nanofibras funcionalizadas de diferentes formas (Figura 55), todos apresentaram maiores valores de $\tan\delta$ quando comparados com o PP puro. Assim como no caso da comparação de diferentes geometrias e métodos de processamento, todos os nanocompósitos apresentaram uma inversão da curva em temperaturas acima de 60°C . No caso do nanocompósito com nanofibras funcionalizadas com TEOSi, a inversão se deu de forma mais sutil, sendo que seu valor de $\tan\delta$ acima destas temperaturas quase se igualaram ao PP puro. Isto se deve ao fato de esta amostra ter apresentado módulo de armazenamento mais baixo que as demais enquanto seu módulo de perda também foi menor. Essa menor dissipação de energia está diretamente relacionada à transferência de energia da matriz para a carga inorgânica, originada pela melhor interação deste tipo de funcionalização da nanofibra.

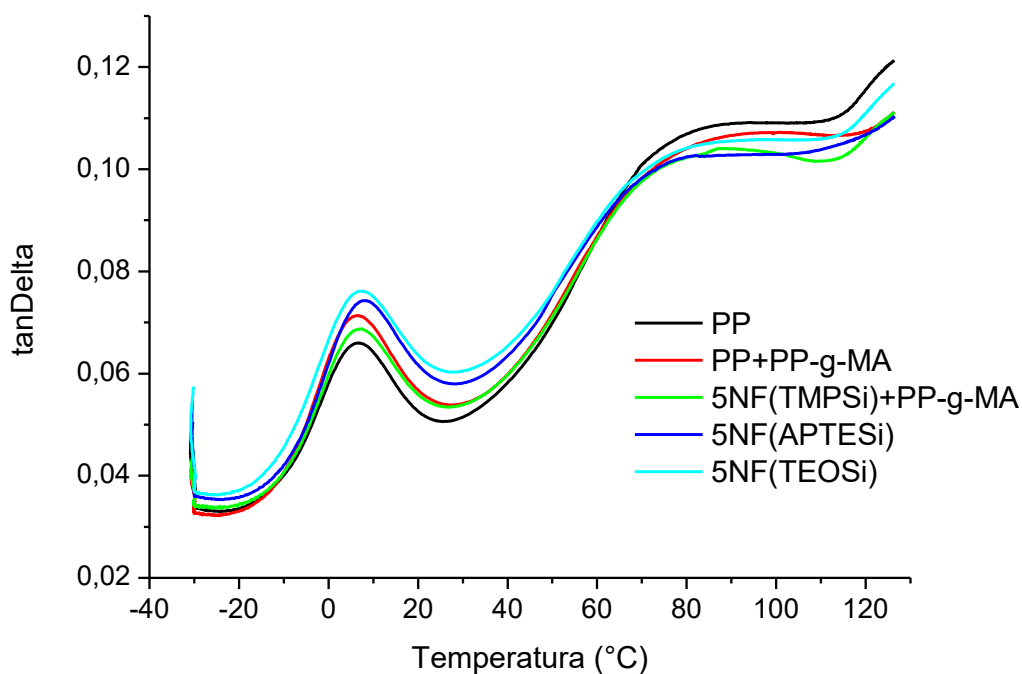


Figura 55. Curvas de $\tan\delta$ versus temperatura dos nanocompósitos com nanofibras frente ao PP puro comparando diferentes tipos de funcionalizantes.

Dentre os nanocompósitos com diferentes percentuais de carga (Figura 56), todos apresentaram maiores valores de $\tan\delta$ quando comparados com o PP puro. Diferentemente dos demais nanocompósitos, as amostras 5NP(TMPSi) e 10NP(TMPSi) não sofreram inversão nas curvas de suas $\tan\delta$ em temperaturas maiores que 60°C , o que pode ser devido a menor interação das nanopartículas funcionalizadas com TMPSi com

a matriz do polímero, e assim resultando em valores mais altos de $\tan\delta$ ao longo de toda a faixa de temperatura analisada, ou seja, independentemente da quantidade de carga utilizada na matriz polimérica, a energia dissipada nestes nanocompósitos é maior do que a energia armazenada por eles. Além disso, as amostras 5NP+PP-g-MA e 10NP+PP-g-MA apresentaram a inversão da curva de $\tan\delta$ em temperaturas mais altas, devido ao fato de os mesmos terem dissipados menos energia que os demais nanocompósitos analisados, provavelmente pela melhor compatibilização das partículas à matriz, provocando maior restrição dos movimentos das cadeias do polímero.

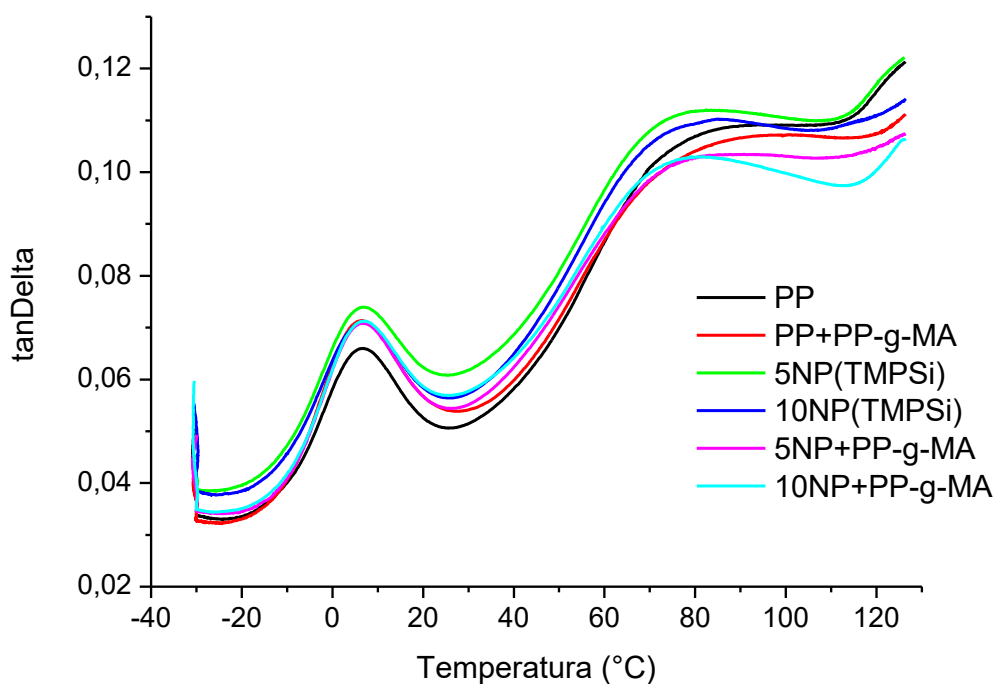


Figura 56. Curvas de $\tan\delta$ versus temperatura dos nanocompósitos com nanofibras frente ao PP puro comparando diferentes percentuais de carga.

Analisando as Figuras 53, 54, 55 e 56 foi possível verificar que em temperaturas acima de 60°C, todos os nanocompósitos, com exceção da amostra de NP's funcionalizadas com TMPSi (5%NP (TMPSi)), apresentaram uma inversão da curva $\tan\delta$. Abaixo dessa temperatura, os nanocompósitos apresentaram valores de $\tan\delta$ maiores que o PP e PP+PP-g-MA. Enquanto isso, acima dessa temperatura, os nanocompósitos apresentaram valores de $\tan\delta$ menores do que para o PP, o que indica que os dois tipos de geometria resultaram em melhoras nas propriedades mecânicas. Visto que a $\tan\delta$ é a razão entre o módulo de perda (E'') e o módulo de armazenamento (E'), as nanocargas dificultam a dissipação de

energia, ou seja, há uma diminuição na mobilidade das cadeias do polímero devido às interações partícula/polímero.

No caso dos nanocompósitos com nanofibras, onde existem emaranhados de fibras com cadeias poliméricas, espera-se uma elevada dissipação de energia proveniente do desemaranhamento e consequente movimento das cadeias. No entanto, o valor de $\tan\delta$ obtido para esse sistema não foi muito maior do que o valor obtido para o sistema com nanopartículas, indicando que os constituintes da fibra possuem uma melhor interação molecular com o polímero do que as nanopartículas.

Na Tabela 4 é possível observar que a variação dos valores nas temperaturas de transição vítrea (T_g) dos nanocompósitos não foi significativa.

Tabela 4. Propriedades dinâmico-mecânicas das amostras PP puro, PP+PP-g-MA e dos nanocompósitos de PP+TiO₂ a 25°C.

Amostra	E' (MPa)	E''(MPa)	$\tan\delta$	T_g (°C)
PP	2486	82,1	0,0330	6,6
PP+PP-g-MA	2644	85,4	0,0323	6,3
5NF(TMPSi)+PP-g-MA	2502	84,6	0,0338	7,1
5NF+PP-g-MA	2625	83,3	0,0317	7,7
5NP(TMPSi)	2391	92,2	0,0385	6,3
10NP(TMPSi)	2507	94,6	0,0377	6,2
5NP+PP-g-MA	2589	88,4	0,0341	6,6
10NP+PP-g-MA	2849	98,1	0,0344	6,3
PP+5NF(APTESi)	2666	94,3	0,0354	8,1
5NF(APTESi)+PP-g-MA	2581	84,7	0,0328	6,5
PP+5NF(TEOSi)	2511	91,0	0,0362	7,1
5NF(APTESi) EXT	2628	96,9	0,0369	6,4
5NP(APTESi) EXT	2642	91,1	0,0345	6,3
5NP+PP-g-MA (EXT)	2783	98,6	0,0354	6,4

4.8 ESPECTROFOTOMETRIA DE ULTRAVIOLETA – UV-VIS

Foram realizadas leituras de transmitância UV-Vis das amostras de PP puro e dos nanocompósitos com nanofibras e nanopartículas de TiO₂, na faixa de 200 a 800 nm. A partir destas leituras, foram recalculados os valores de transmitância obtidos das amostras de acordo com as espessuras dos filmes, que variaram entre 110 e 235 μm, resultando na transmitância relativa (T_r) de cada amostra. Assim, nas Figuras 57 e 58 estão representados os espectros de T_r dos nanocompósitos com nanofibras e nanopartículas, respectivamente.

Na Figura 57, pode-se visualizar que os nanocompósitos com nanofibras de TiO₂, com exceção da amostra 5NF(APTESi)EXT, têm valores de T_r na faixa de 280 a 400 nm muito menores do que as amostras de PP e PP+PP-g-MA. O que mostra que as NF's de TiO₂ diminuíram a transmitância da luz UV nessa faixa de comprimento de onda e portanto, possuem características de bloqueadores UV, tendo em alguns nanocompósitos valores de T_r tendendo a zero. Isto já era esperado, devido ao espalhamento de luz provocado pela adição do TiO₂ na matriz polimérica.

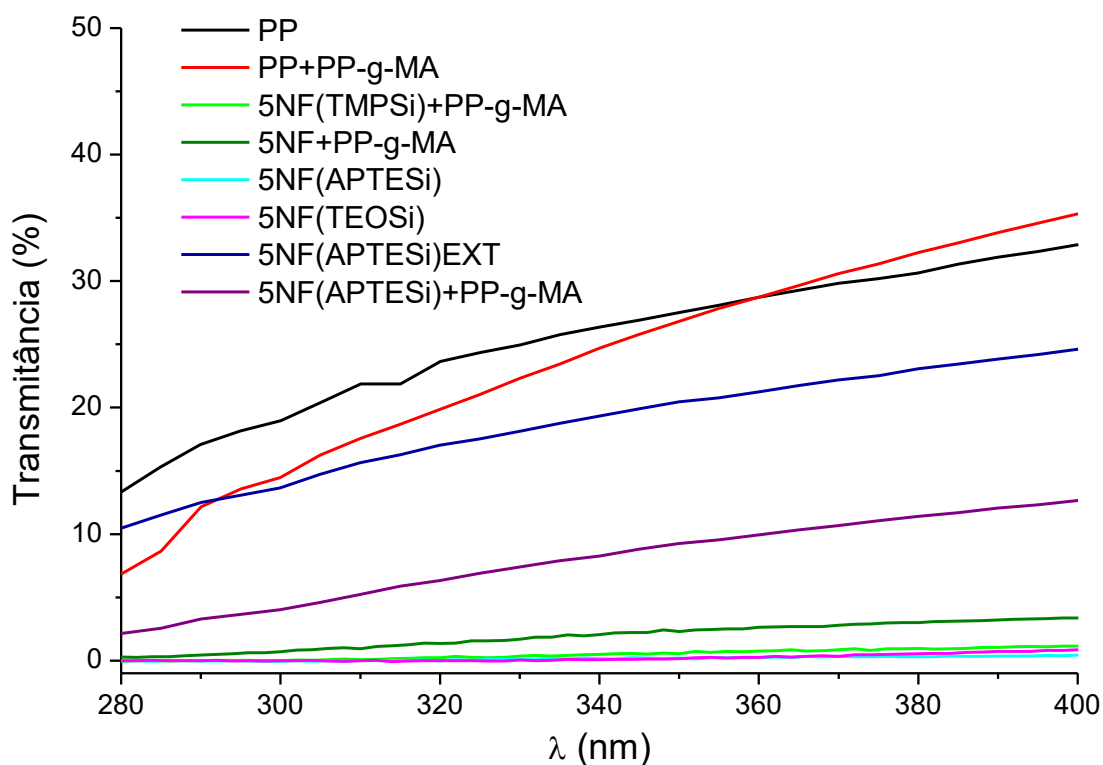


Figura 57. Espectros de transmitância UV das amostras de nanocompósitos com nanofibras de TiO₂ frente ao PP puro e ao PP+PP-g-MA.

Assim como nas amostras com nanofibras, na Figura 58, pode-se verificar que os nanocompósitos com nanopartículas de TiO_2 têm valores de T_r , na faixa de 280 a 400 nm, muito menores do que as amostras de PP e PP+PP-g-MA, levando a crer que as NP's de TiO_2 diminuíram a transmitância da luz UV nessa faixa de comprimento de onda. E nesse caso das NP's, todos os nanocompósitos tenderam a zero, também credenciando essa geometria de carga como bons bloqueadores de UV.

As análises espectrofotométricas dos nanocompósitos apresentaram baixos valores de T_r na faixa de λ entre 280 e 400 nm. A partir disso, os resultados obtidos indicam que os nanocompósitos podem ser bons bloqueadores solares, tanto aos raios UVA quanto aos raios UVB.

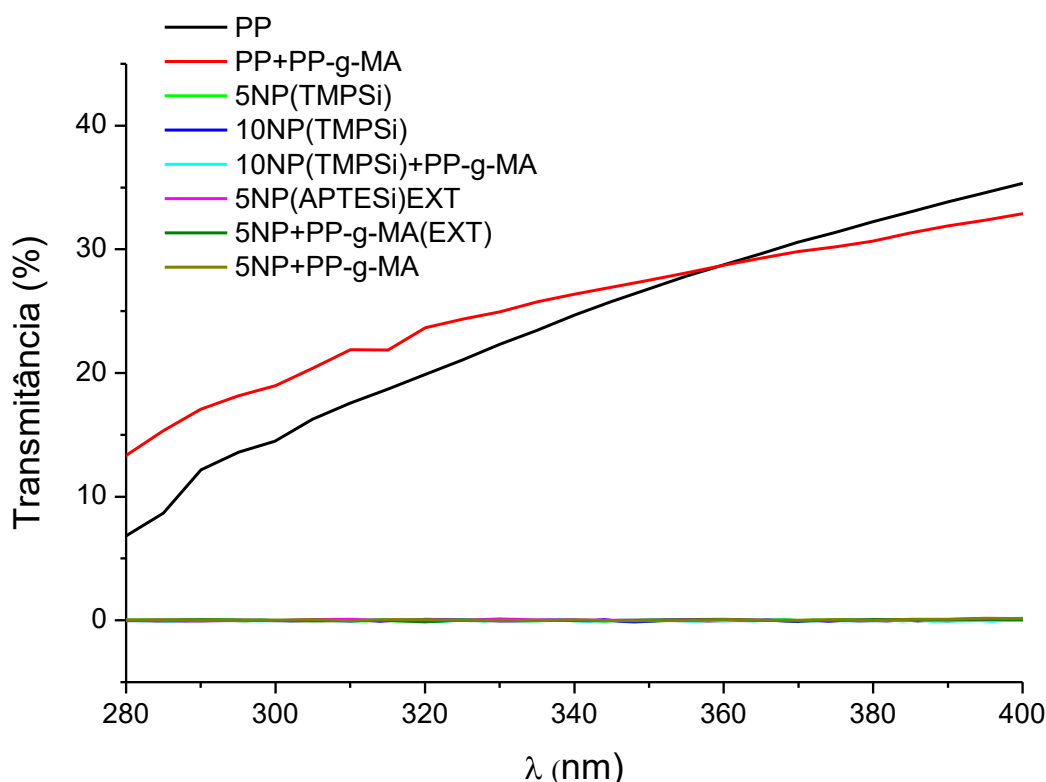


Figura 58. Espectros de transmitância UV das amostras de nanocompósitos com nanopartículas de TiO_2 frente ao PP puro e ao PP+PP-g-MA.

4.9 ÍNDICE DE REFRAÇÃO (n)

Foram realizadas medidas de índice de refração a partir da elipsometria nas amostras dos nanocompósitos para verificar se houveram mudanças nos valores de n quando comparados às amostras de PP e PP+PP-g-MA. O valor teórico encontrado de n do

polipropileno é de 1,502¹³⁵. A partir dos valores de k obtidos na análise de elipsometria das amostras, foram calculados os valores de n. Os valores encontrados estão representados na Tabela 5. A partir dos dados obtidos pelo *software*, foi possível observar que as amostras 5NF(APTESi) e 5NF(TEOSi) tiveram um aumento considerável de seu índice de refração, com destaque para o nanocompósito com nanofibras funcionalizadas com TEOSi, que em baixo comprimento de onda (235 nm), teve seu índice de refração aumentado em mais de 40% (2,285). Esse resultado pode ser explicado pela melhor dispersão das NF's na matriz de PP quando se utilizou APTESi e TEOSi para funcionalizá-las, possivelmente gerada pelos grupos etóxi disponíveis¹³¹ e pela cadeia alquila com oito carbonos¹³⁰, respectivamente. Assim, com o aumento do índice de refração e com a transmitância quase nula de luz UV dos nanocompósitos em baixos comprimentos de onda (200 a 400 nm), acredita-se que o dióxido de titânio tem potencial na aplicação em matrizes poliméricas melhorando suas propriedades óticas, visto que resulta em materiais com fotoproteção UV e ainda apresentam um aumento em seu índice de refração.

Tabela 5. Valores dos índices de refração e absorção das amostras PP puro, PP+PP-g-MA e dos nanocompósitos de PP+TiO₂.

Amostra	235 nm		280 nm		315 nm		400 nm	
	n	k	n	k	n	k	n	k
PP	1.58	0.12	1.54	0.07	1.51	0.09	1.48	0.06
PP+PP-g-MA	1.58	0.25	1.52	0.12	1.50	0.11	1.47	0.10
5%NF(TMPSi)+PP-g-MA	1.54	0.15	1.53	0.28	1.50	0.27	1.47	0.24
5%NF+PP-g-MA	1.55	0.17	1.48	0.09	1.48	0.10	1.47	0.10
5%NP(TMPSi)	1.61	0.21	1.54	0.24	1.53	0.23	1.49	0.48
10%NP(TMPSi)	1.62	0.19	1.58	0.15	1.55	0.15	1.52	0.19
5%NP+PP-g-MA	1.53	0.28	1.49	0.13	1.48	0.10	1.45	0.19
10%NP+PP-g-MA	1.56	0.18	1.56	0.09	1.54	0.09	1.52	0.11
5%NF(APTESi)	1.73	0.34	1.53	0.11	1.50	0.09	1.48	0.10
5%NF(APTESi)+PP-g-MA	1.54	0.19	1.51	0.07	1.49	0.10	1.46	0.11
5%NF(TEOSi)	2.29	0.24	1.62	0.15	1.60	0.11	1.52	0.09
5%NF(APTESi)EXT	1.51	0.09	1.49	0.11	1.48	0.10	1.46	0.11
5%NP(TMPSi)EXT	1.57	0.23	1.52	0.13	1.50	0.10	1.47	0.12
5%NP+PP-g-MA (EXT)	1.59	0.23	1.55	0.07	1.53	0.08	1.50	0.11

5. CONCLUSÕES

Nanopartículas e nanofibras de dióxido de titânio foram funcionalizadas com três diferentes tipos de organossilanos e/ou compatibilizados à matriz polimérica com polipropileno graftizado com anidrido maleico.

Foi possível aumentar a organofilicidade tanto das nanopartículas quanto as nanofibras a partir da funcionalização com as soluções aquosas dos organossilanos utilizados (TMPSi, APTESi e TEOSi).

As nanofibras funcionalizadas com APTESi e TEOSi apresentaram aglomerados menores e ficaram melhor dispersas na matriz de PP quando comparadas às funcionalizadas com TMPSi. Enquanto isso, as nanopartículas, quando compatibilizadas com PP-g-MA, apresentaram melhor dispersão quando comparadas às NP's compatibilizadas com o PP-g-MA e funcionalizadas com TMPSi, levando a acreditar que dessa forma, ocorra uma “sinergia negativa” entre o organossilano e o compatibilizante. Este fato deve estar ocorrendo devido a uma provável oligomerização do organossilano durante a etapa de funcionalização (em meio prótico) das cargas, que acaba protegendo a partícula e dificultando a interação com a matriz do polímero ou até mesmo que esteja ocorrendo uma interação do PP-g-MA com os grupamentos silanóis (Si-OH) formados na funcionalização.

Todos os nanocompósitos de PP com TiO₂ apresentaram melhoras na estabilidade térmica. Além disso, os nanocompósitos com nanofibras apresentaram dois picos em suas curvas de aquecimento, onde este segundo pico de fusão, em aproximadamente 150 °C, provavelmente seja oriundo de cristais de fase β do polipropileno, induzidos por estas nanofibras. Foram realizadas análises de DR-X para confirmação dessa hipótese e a partir dos difratogramas das amostras pôde-se confirmar a existência do pico da fase β em aproximadamente $2\theta=16^\circ$. Assim, pode-se concluir que a nanofibra se comporta como uma espécie de agente de nucleação β .

As melhoras nas propriedades mecânicas não foram muito significativas. No entanto, foi observado um comportamento interessante dos nanocompósitos carregados com nanofibras, principalmente, os que passaram por funcionalização com APTESi e TEOSi. Além disso, no caso dos nanocompósitos com nanofibras, onde existem emaranhados de fibras com cadeias poliméricas, onde se esperava uma elevada dissipação de energia

proveniente do desemaranhamento e conseqüente movimento das cadeias, o valor de $\tan\delta$ obtido para esse sistema não foi muito maior do que o valor obtido para o sistema com nanopartículas, indicando que os constituintes da fibra possuem uma melhor interação molecular com o polímero do que as nanopartículas.

Todos os nanocompósitos apresentaram menores valores de transmitância na região de 280 a 400 nm, onde a maioria apresentou valores muito próximos ou iguais a zero. Além disso, os valores de índice de refração, em baixos comprimentos de onda, aumentaram de forma significativa para as amostras dos nanocompósitos com nanofibras funcionalizadas com APTESi e TEOSi.

Dentre os diferentes tipos de nanocargas utilizadas, aparentemente as nanofibras parecem proporcionar melhoras mais acentuadas nas propriedades, mecânicas, óticas e térmicas.

Dentre os funcionalizantes utilizados neste trabalho, o TEOSi apresentou os melhores resultados nas propriedades térmicas e óticas dos nanocompósitos, mostrando-se um organossilano promissor na compatibilização das nanocargas à matriz do polímero.

Dentre as formas utilizadas no processamento dos nanocompósitos, aparentemente as amostras processadas em câmara de mistura demonstraram melhores resultados do que em extrusora dupla rosca. Isto se deve possivelmente ao fato de estar ocorrendo uma hidrólise durante o processamento, no processo de resfriamento na banheira da extrusora.

Visto que o dióxido de titânio vem sendo bastante utilizado ultimamente nas mais diversas áreas, tais como tintas, alimentos, fotocatalise, etc., este trabalho demonstrou resultados promissores de melhora na dispersão das nanocargas na matriz de polipropileno. Mais tipos de organossilanos devem ser testados para ver o efeito na dispersão, e talvez futuramente obter nanocompósitos de PP com baixos teores de TiO_2 (menores que 2%) com boas propriedades mecânicas, óticas e térmicas.

6. REFERÊNCIAS

1. Zaharescu, T.; Jipa, S.; Adrian, M.; Supaphol, P.; Nanostructured isotactic polypropylene-TiO₂ systems. *J. Optoelec. Adv. Mat.*, **2008**, 10, 2205.
2. Sinha Ray, S.; Okamoto, M.; Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 1539.
3. Hussain, F.; Hojjati, M.; Okamoto, M.; Gorga, R.; Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview. *J. Comp. Mater.* **2006**, 40, 17.
4. Esteves, A. C. C.; Timmons, A. B.; Trindade, T; nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. *Quím. Nova* **2004**, 27 (5), 798.
5. Ton-That, M.T.; Perrin-Sarazin, F.; Cole, K.C.; Bureau, M.N.; Denault, J.; Polyolefin nanocomposites: formulation and development. *Polym. Eng. Sci.* **2004**, 44 (7), 1212.
6. Xiang-Chen, C., Yu-Zi, J., Youn-Sik L.; Preparation of nano-TiO₂/polyurethane emulsions via in situ RAFT polymerization. *Prog. Org. Coat.*, **2010**, 69, 534.
7. Reijnders, L.; The release of TiO₂ and SiO₂ nanoparticles from nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, 94, 873.
8. Herrera-Alonso, J.M.; Marand E.; Little J.; Cox S.S.; Polymer/clay nanocomposites as VOC barrier materials and coatings. *Polymer* **2009**, 50, 5744.
9. Kiliaris, P.; Papaspyrides, C.D.; Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, 35 (7), 902.
10. Rousseaux, D.D.J.; Sclavons, M.; Godard, P.; Marchand-Brynaert, J.; Carboxylate clays: A model study for polypropylene/clay nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, 95, 1194.
11. Zeng, Q.H.; Yu, A.B.; Lu, G.Q.; Paul, D.R.; Clay-based polymer nanocomposites: research and commercial development. *J. Nanosci. Nanotech.* **2005**, 5, 1574.
12. Paul, D. R.; Robeson, L. M.; Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer* **2008**, 49, 3187.
13. Pavlidou, S.; Papaspyrides, C.D.; A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, 33, 1119.
14. Busico, V.; Cipullo, R.; Microstructure of Polypropylene. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 443.

15. Zhang, S.; Horrocks, A.R.; A review of flame retardant polypropylene fibres. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 1517.
16. Pérez, M.A.; Rivas, B. L.; Rodríguez, S. M.; Maldonado, A.; Venegas, C.; Polypropylene/clay nanocomposites. Synthesis and characterization. *J. Chil. Chem. Soc.* **2010**, 55, 440.
17. Bhattacharyya, A.R.; Sreekumar, T.V.; Liu, T; Kumar, S.; Ericson, L. M.; Hauge, R. H.; Smalley, R. E.; Crystallization and orientation studies in polypropylene/single wall carbon nanotube composite. *Polymer*, **2003**, 44, 2373.
18. Yuan, Q.; Misra, R.D.K.; Impact fracture behavior of clay–reinforced polypropylene nanocomposites. *Polymer* **2006**, 47, 4421.
19. Fanegas, N.; Gómez, M.A.; Marco, C.; Jiménez, I.; Ellis, G.; Influence of a nucleating agent on the crystallization behaviour of isotactic polypropylene and elastomer blends. *Polymer* **2007**, 48, 5324.
20. Touati, N.; Kaci, M.; Bruzaud, S.; Grohens, Y.; The effects of reprocessing cycles on the structure and properties of isotactic polypropylene/cloisite 15A nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, 96, 1064.
21. Kouini, B.; Serier, A.; Properties of polypropylene/polyamide nanocomposites prepared by melt processing with a PP-g-MAH compatibilizer. *Mater. Des.* **2012**, 34, 313.
22. Kotsilkova, R.; Pissis, P.; Silvestre, C.; Cimmino, S.; Duraccio, D.; *Thermoset Nanocomposites for Engineering Applications*; Smithers Rapra Technology Limited: Livesey, **2007**, p.1.
23. Kickelbick, G.; Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale; *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 83.
24. Koerner, H.; Misra, D.; Tan, A.; Drummy, L.; Mirau, P.; Vaia, R.; Montmorillonite-thermoset nanocomposites via cryo-compounding *Polymer* **2006**, 47, 3426.
25. Hussain, F.; Hojjati, M.; Okamoto, M.; Gorga, R.E.; Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview. *J. Compos. Mater.* **2006**, 40, 1511.
26. Wen, X.; Wang, Y.; Gong, J.; Liu, J.; Tian, N.; Wang, Y.; Jiang, Z.; Qiu, J.; Tang, T.; Thermal and flammability properties of Polypropylene/carbon black nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, 97, 793.

27. Rousseaux, D.D.J.; Sallem-Idrissi, N.; Baudouin, A.-C.; Devaux, J.; Godard, P.; Marchand-Brynaert, J.; Sclavons, M.; Water-assisted extrusion of polypropylene/clay nanocomposites: A comprehensive study. *Polymer* **2011**, 52, 443.
28. Mina, M. F.; Seema, S.; Matin, R.; Rahaman, M. J.; Sarker, R. B.; Gafur, M. A.; Bhuiyan, M. A. H.; Improved performance of isotactic polypropylene/titanium dioxide composites: Effect of processing conditions and filler content. *Polym. Deg. Stab.* **2009**, 94, 183.
29. Bhuiyan, A. H.; Mina, M.F.; Seema, S.; Khan, M. M.; Rahman, M. J.; Gafur, M. A.; Structural, elastic and thermal properties of titanium dioxide filled isotactic polypropylene. *J. Polym. Res.* **2011**, 18, 1073.
30. Varela, C.; Rosales, C.; Perera, R.; Matos, M.; Poirier, T.; Blunda, J.; Rojas, H.; Functionalized polypropylenes in the compatibilization and dispersion of clay nanocomposites. *Polym. Comp.* **2006**, 4, 451.
31. Dal Castel, C.; Pelegri Jr. T.; Barbosa, R.V.; Liberman, S. A.; Mauler, R. S.; Properties of silane grafted polypropylene/montmorillonite nanocomposites. *Comp.: A* **2010**, 41, 185.
32. Sánchez-Valdes, S.; Méndez-Nonell, J; Medellín-Rodríguez, F. J.; Ramírez-Vargas, E.; Martínez-Colunga, J. G.; Soto-Valdez, H.; Muñoz-Jiménez, L.; Neira-Velázquez, G.; Effect of PEGMA/amine silane compatibilizer on clay dispersion of polyethylene-clay nanocomposites. *Polymer Bulletin* **2009**, 63, 921.
33. Esthappan, S. K.; Kuttappan, S. K.; Joseph, R.; Effect of titanium dioxide on the thermal ageing of polypropylene. *Polym. Deg. Stab.* **2012**, 97, 615.
34. Golebiewski, J.; Galeski, A.; Thermal stability of nanoclay polypropylene composites by simultaneous DSC and TGA. *Comp. Sci. Tech.* **2007**, 67, 3442.
35. Lecouvet, B.; Gutierrez, J.G.; Sclavons, M.; Bailly, C.; Structure-property relationships in polyamide 12/halloysite nanotube nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, 96, 226.
36. Lee, L.J.; Zeng, C.; Cao, X.; Han, X.; Shen, J.; Xu, G.; Polymer nanocomposite foams. *Compos. Sci. Technol.* 2005, 65, 2344.
37. Ray, S. S.; Okamoto, M.; Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 1539.

38. Hommingaa, D.; Goderisa, B.; Hoffmanb, S.; Reynaersa, H.; Groeninckx, G.; Influence of shear flow on the preparation of polymer layered silicate nanocomposites. *Polymer*, **2005**, 46, 9941.
39. Bischoff, E.; Morfologia de nanocompósitos de polipropileno modificados com resina hidrocarbônica *Dissertação de mestrado*. Rio Grande do Sul, Brasil, **2012**.
40. Souza, V. S.; Bianchi, O.; Lima, M. F. S.; Mauler, R. S.; Morphological, thermomechanical and thermal behavior of epoxy/MMT nanocomposites. *J. N-Cryst. Sol.* 2014, 400, 58.
41. Carli, L. N.; Daitx, T. S.; Guégan, R.; Giovanela, M.; Crespo, J. S.; Mauler, R. S.; Biopolymer nanocomposites based on poly(hydroxybutyrate- co - hydroxyvalerate) reinforced by a non-ionic organoclay. *Pol. Int.* 2015, 64, 235.
42. Visentini, C. B.; Liberman, S. A.; Mauler, R. S.; Glycerol: a promising agent for nanodispersion and compatibility of EVA/organomodified montmorillonite nanocomposites. *Pol. Adv. Tech.* 2015, 26 (4), 287.
43. Raimo, M.; Martuscelli, E.; Influence of Titanium Dioxide on Crystallization Behavior of an Ethylene–Propylene Copolymer. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 90, 3409.
44. Kong, H.; Song, J.; Jang, J.; Photocatalytic antibacterial capabilities of TiO₂-biocidal polymer nanocomposites synthesized by a surface-initiated photopolymerization. *Env. Sci. Tech.* **2010**, 44 , 5672.
45. Liu, Y.; Wang, A.; Claus, R.; Molecular self-assembly of TiO₂/polymer nanocomposite films. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 1385.
46. Kubacka, A.; Cerrada, M.L.; Serrano, Ferrer, M.; Lünsdorf, H.; Bielecki, P.; Fernández-García, M.; Ferrer, M.; Fernández-García, M.; High-performance dual-action polymer□TiO₂ nanocomposite films via melting processing. *Nanoletters* **2007**, 7 (8), 2529.
47. Salinas J. L. A.; Aguilar, J. R. P.; Hernández, S. A. M.; Cruz, J. S.; Bactericidal activity of TiO₂ on cells of *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853. *Int. J. Phot.* **2013**, 2013, 1.
48. Huang, Z.; Maness, P-C.; Blake, D. M; Wolfrum, E. J.; Smolinski, S. L.; Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis. *J. Photoc. Photob. A: Chem.* **2000**, 130 (2-3), 163.

49. Tsuang, Y-H.; Sun, J-S.; Huang, Y-C.; Lu, C-H.; Chang, W. S-H.; Wang, C-C.; Studies of photokilling of bacteria using titanium dioxide nanoparticles. *Artif. Org.* **2008**, 32 (2), 167.
50. Ohtani, B.; Prieto-Mahaney, O. O.; Li, D.; Abe, R. What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. *J. Photoc. Photob. A: Chem.* **2010**, 216, 179.
51. Maness, P-C.; Smolinski, S.; Blake D. M.; Huang, Z.; Wolfrum, E. J.; Jacoby, W. A. Bactericidal activity of photocatalytic TiO₂ reaction: toward an understanding of its killing mechanism. *App. Env. Microb.* **1999**, 65 (9), 4094.
52. Sunada, K.; Watanabe, T.; Hashimoto, K.; Bactericidal Activity of Copper-Deposited TiO₂ Thin Film under Weak UV Light Illumination. *Env. Sci. Tech.* **2003**, 37, 4785.
53. Luo, M.; Wen, Q.; Liu, J.; Liu, H.; Jia, Z.; Fabrication of SPES/Nano-TiO₂ Composite Ultrafiltration Membrane and Its Anti-fouling Mechanism. *Chin. J. Chem. Eng.* **2011**, 19, 45.
54. Asahara, T.; Koseki, H.; Tsurumoto, T.; Shiraishi, K.; Shindo, H.; Baba, K.; Taoda, H.; Terasaki, N.; The Bactericidal Efficacy of a Photocatalytic TiO₂ Particle Mixture with Oxidizer against *Staphylococcus aureus*. *Jap. J. Infec. Disea.* **2009**, 62, 378.
55. Sunada, K.; Watanabe, T.; Hashimoto, K.; Studies on photokilling of bacteria on TiO₂ thin film. *J. Photoc. Photob. A: Chem.* **2003**, 156, 227.
56. Verdier, T.; Coutand, M.; Bertron, A.; Roques, C.; Antibacterial activity of TiO₂ photocatalyst alone or in coatings on *E. coli*: the influence of methodological aspects. *Coatings* **2014**, 4, 670.
57. Ohno, T.; Sarukawa, K.; Tokieda, K.; Matsumura, M.; Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases. *J. Cat.* **2001**, 203, 82.
58. Kiwi, J.; Rtimi, S.; Sanjines, R.; Pulgarin, C.; TiO₂ and TiO₂-doped films able to kill bacteria by contact: new evidence for the dynamics of bacterial inactivation in the dark and under light irradiation. *Int. J. Phot.* **2014**, 2014, 1.
59. Liu, L.; Barford, J.; Yeung, K. L.; Non-UV germicidal activity of fresh TiO₂ and Ag/TiO₂. *J. Env. Sci.* **2009**, 21, 700.

60. Kubacka, A.; Cerrada, M.L.; Serrano, C.; Fernández-García, M.; Ferrer, M.; Fernández-García, M; Light-driven novel properties of TiO₂-modified polypropylene-based nanocomposites films. *J. Nan. Nanotech.* **2008**, 8, 1.
61. Kuznetsov, V. N.; Serpone, N.; Photoinduced coloration and photobleaching of titanium dioxide in TiO₂/polymer compositions upon UV and visible-light excitation of color centers' absorption bands: direct experimental evidence negating band-gap narrowing in anion-/cation-doped TiO₂s. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111 (42), 15277.
62. Chaudhari, S.; Shaikh, T.; Pandey, P.; A Review on Polymer Tio2 Nanocomposites. *J. Eng. Res. App.* **2013**, 3 (5), 1386.
63. Bahloul, W.; Oddes, O.; Bounor-Legaré, V.; Mélis, F.; Cassagnau, P.; Vergnes, B.; Reactive extrusion processing of polypropylene/TiO₂ nanocomposites by in situ synthesis of the nanofillers: Experiments and Modeling. *Amer. Inst. Chem. Eng.* 2011, 57, 2174.
64. Baniasadi, H.; Ramazani, A. S. A.; Nikkhah, S. J.; Investigation of in situ prepared polypropylene/clay nanocomposites properties and comparing to melt blending method. *Mater. Des.* **2010**, 31 (1), 76.
65. Bahloul, W.; Oddes, O.; Bounor-Legaré, V.; Mélis, F.; Cassagnau, P.; Vergnes, B.; Reactive extrusion processing of polypropylene/TiO₂ nanocomposites by in situ synthesis of the nanofillers: Experiments and Modeling. *Am. Inst. Chem. Eng.* 2011, 57, 2174.
66. Xie, Y.; Hill, C. A. S.; Xiao, Z.; Militz, H.; Mai, C.; Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. *Comp., Part A* **2010**, 41, 806.
67. Watanabe, M.; Tamai, T.; Acrylic polymer/silica organic-inorganic hybrid emulsions for coating materials: role of the silane coupling agent. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2006**, 44, 4736.
68. Ku, H.; Wang, H.; Pattarachaiyakoop, N.; Trada, M.; A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites. *Comp.: Part B* **2011**, 42, 856.
69. Mantia, F. P.; Morreale, M.; Green composites: A brief review. *Comp.: Part A* **2011**, 42, 579.
70. Faruka, O.; Bledzki, A. K.; Fink, H-P.; Sain, M.; Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, 37, 1552.

71. Coleman, J. N.; Khan, U.; Blau, W. J.; Gun'ko, Y. K.; Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites. *Carbon* 2006, 44, 1624.
72. Ahmad, J.; Deshmukh, K.; Habib, M.; Hägg, M. B.; Influence of TiO₂ nanoparticles on the morphological, thermal and solution properties of PVA/TiO₂ nanocomposite membranes. *Arab. J. Sci. Eng.* **2014**, 39, 6805.
73. Alexandre, M.; Dubois, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials *Mat. Sci. Eng.: Rep.* **2000**, 28, 1.
74. Leszczynska, A.; Njuguna, J.; Pielichowski, K.; Banerjee, J. R.; Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties: Part I. Factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement *Therm. Acta* **2007**, 453, 75.
75. Macan, J.; Brnardic, I.; Orlic, S.; Ivankovic, H.; Ivankovic, M.; Thermal degradation of epoxy–silica organic–inorganic hybrid materials *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, 91, 122.
76. Zhang, Z.; Gu, A.; Liang, G.; Ren, P.; Xie, J.; Wang, X. Thermo-oxygen degradation mechanisms of POSS/epoxy nanocomposites *Polym. Deg. Stab.* **2007**, 92, 1986.
77. Mohebbi, A.; Dehghani, M.; *Materials with complex behaviour II: properties, non-classical materials and new technologies*. Mehrabani-Zeinabad, A.; Öchsner, A.; Silva, L. F. M.; Altenbach, H. (Edt.); Springer: Nova Iorque, **2013**, p. 573.
78. Chiu, C-H.; Lin, C-A.; Hong, P-D.; Melt-spinning and thermal stability behavior of TiO₂ nanoparticle/polypropylene nanocomposite fibers. *J. Polym. Res.* **2011**, 18, 367.
79. Kaleel, S. H. A.; Bahuleyan, B. K.; Masihullah, J.; Al-Harhi, M.; Thermal and mechanical properties of polyethylene/doped-TiO₂ nanocomposites synthesized using in situ polymerization. *J. Nanomat.* **2011**, 2011, 1.
80. Wang, Z.; Han, E.; Liu, F.; Ke, W.; Thermal behavior of nano-TiO₂ in fire-resistant coating. *J. Mat.. Sci. Tech.* **2007**, 23 (4), 547.
81. Radoičić, M. B.;¹ Šaponjić, Z. V.; Marinović-Cincović, M. T.; Ahrenkie, S. P.; Bibić, N. M.; Nedeljković, J. M. The influence of shaped TiO₂ nanofillers on the thermal properties of poly(vinyl alcohol). *J. Serb. Chem. Soc.* **2012**, 77 (5), 699.

82. Chalal, S.; Haddadine, N.; Bouslah, N.; Souilah, S.; Benaboura, A.; Barille, R.; Haroun, A.; Behaviour of carbopol-TiO₂ nanocomposites. *O. J. Org. Pol. Mat.* **2014**, 4, 55.
83. El-Dessouky, H. M.; Lawrence, C. A.; Nanoparticles dispersion in processing functionalised PP/TiO₂ nanocomposites: distribution and properties. *J. Nanopart. Res.* **2011**, 13, 1115.
84. Al-Saleh, M. H.; Sundararaj, U.; Review of the mechanical properties of carbon nanofiber/polymer composites. *Comp.: A*, **2011**, 42, 2126.
85. Mofokeng, J. P.; Luyt, A. S.; Dynamic mechanical properties of PLA/PHBV, PLA/PCL, PHBV/PCL blends and their nanocomposites with TiO₂ as nanofiller. *Therm. A.* **2015**, 613, 41.
86. Rajabi, L.; Mohammadi, Z.; Derakhshan, A. A.; Thermal stability and dynamic mechanical properties of nano and micron-TiO₂ particles reinforced epoxy composites: effect of mixing method. *Iran. J. Chem. Eng.* **2013**, 10 (1), 16.
87. Li, W.; Schlarb, A. K.; Evstatiev, M.; Study of PET/PP/TiO₂ microfibrillar-structured composites, part 1: preparation, morphology, and dynamic mechanical analysis of fibrillized blends. *J. App. Pol. Sci.* **2009**, 113, 1471.
88. Bora, M. O.; Çoban, O.; Avcu, E.; Fidan, S.; Sınmazçelik, T.; The Effect of TiO₂ filler content on the mechanical, thermal, and tribological properties of TiO₂/PPS composites. *Polym. Comp.* **2013**, 34 (10), 1591.
89. Thomas, P. C.; Jose, E. T.; George, G.; Thomas, S.; Joseph, K.; Dynamic mechanical and rheological properties of nitrile rubber nanocomposites based on TiO₂, Ca₃(PO₄)₂ and layered silicate. *J. Comp. Mat.* **2014**, 48(19), 2325.
90. Nussbaumer, R. J.; Caseri, W. R.; Smith, P.; Tervoort, T.; Polymer-TiO₂ nanocomposites: a route towards visually transparent broadband UV filters and high refractive index materials. *Macromol. Mater. Eng.* **2003**, 288 (1), 44.
91. Kruenate, J.; Tongpool, R.; Panyathanmaporn, T.; Kongrat, P.; Optical and mechanical properties of polypropylene modified by metal oxides. *Surf. Interf. Anal.* **2004**, 36, 1044.
92. Erdem, N.; Erdogan, U. H.; Cireli, A. A.; Onar, N.; Structural and ultraviolet-protective properties of nano-TiO₂-doped polypropylene filaments. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, 115, 152.

93. Yang, H.; Zhu, S.; Pan, N.; Studying the mechanisms of titanium dioxide as ultraviolet-blocking additive for films and fabrics by an improved scheme. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 92, 3201.
94. Wojciechowski, K.; Zukowska, G. Z.; Korczagin, I.; Malanowski, P.; Effect of TiO₂ on UV stability of polymeric binder films used in waterborne facade paints. *Prog. Org. Coat.* **2015**, 85, 123.
95. Zhang, H.; Zou, Y.; Sun, Y.; Sun, L.; Xu, F.; Zhang, J.; Zhou, H.; A novel thermal-insulating film incorporating microencapsulated phase-change materials for temperature regulation and nano-TiO₂ for UV-blocking. *Sol. Ener. Mat. Sol. Cel.* **2015**, 137, 210.
96. Yemmireddy, V. K.; Hung, Y.-C.; Effect of binder on the physical stability and bactericidal property of titanium dioxide (TiO₂) nanocoatings on food contact surfaces. *Food Control* 2015, 57, 82.
97. Australian/New Zealand Standard. *Sun protective clothing - Evaluation and classification*. AS/NZS 4399:1996. Austrália, **1996**.
98. Montazer, M.; Seifollahzadeh, S.; Enhanced self-cleaning, antibacterial and uv protection properties of nano TiO₂ treated textile through enzymatic pretreatment. *Photoc. Photob.* **2011**, 87, 877.
99. International Testing Association for Applied UV Protection. *UV Standard 801: General and special conditions*. Alemanha, **2013**.
100. Liua, B.-T.; Tanga, S.-J.; Yub, Y.-Y.; Lin, S.-H.; High-refractive-index polymer/inorganic hybrid films containing high TiO₂ contents. *Col. Surf. A: Physic. Eng. Asp.* **2011**, 377, 138.
101. Elim, H. I.; Cai, B.; Sugihara, O.; Kaino, T.; Adschiri, T.; Rayleigh scattering study and particle density determination of a high refractive index TiO₂ nanohybrid polymer. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 4470.
102. Chau, J. L. H.; Lin, Y.-M.; Li, A.-K.; Su, W.-F.; Chang, K.-S.; Hsu, S. L.-C.; Li, T.-L.; Transparent high refractive index nanocomposite thin films. *Mat. Let.* **2007**, 61, 2908.
103. Chau, J. L. H.; Tung, C.-T.; Lin, Y.-M.; Li, A.-K.; Preparation and optical properties of titania/epoxy nanocomposite coatings. *Mat. Let.* **2008**, 62, 3416.
104. Liu, Y.; Lü, C.; Li, M.; Zhang, L.; Yang, B.; High refractive index organic–inorganic hybrid coatings with TiO₂ nanocrystals. *Col. Surf. A: Phys. Eng. Asp.* **2008**, 328, 67.

105. Imai, Y.; Terahara, A.; Hakuta, Y.; Matsui, K.; Hayashi, H.; Ueno, N.; Transparent poly(bisphenol A carbonate)-based nanocomposites with high refractive index nanoparticles. *Eur. Pol. J.* **2009**, 45, 630.
106. Chang, W.-L.; Su, H.-W.; Chen, W.-C.; Synthesis and properties of photosensitive polyimide–nanocrystalline titania optical thin films. *Eur. Pol. J.* **2009**, 45, 2749.
107. Nakayama, N.; Hayashi, T.; Preparation and characterization of TiO₂ and polymer nanocomposite films with high refractive index. *J. Appl. Pol. Sci.* **2007**, 105, 3662.
108. Bavykin, D.V.; Friedrich, J.M.; Walsh, F.C.; Protonated titanates and TiO₂ nanostructured materials: synthesis, properties, and applications. *Adv. Mat.* **2006**, 18 (21), 2807.
109. Scheffer, F. R.; Nanoestruturas de TiO₂: *Trabalho de conclusão de curso*. Rio Grande do Sul, Brasil, **2011**.
110. Correa, C. A.; In *Técnicas de Caracterização de Polímeros*; Canaverolo, S. V. (Edt.); ArtLiber: São Paulo, **2007**, p. 177.
111. Gonçalves, M.C. In *Técnicas de caracterização de polímeros*; Canaverolo, S.V. (Edt.); ArtLiber: São Paulo, **2007**, p. 165.
112. Baumhardt, R. In *Técnicas de caracterização de polímeros*; Canaverolo, S.V. (Edt.); ArtLiber: São Paulo, **2007**, p. 41.
113. Matos, J. R.; Machado, L. D. B.; In *Técnicas de Caracterização de Polímeros*; Canaverolo, S. V. (Edt.); ArtLiber: São Paulo, **2007**, p. 209.
114. Amash, A.; Zugenmaier, P.; Thermal and dynamic mechanical investigations on fiber-reinforced polypropylene composites. *J. App. Polym. Sci.* **1998**, 63, 1143.
115. Canevarolo, S. V.; In *Técnicas de caracterização de polímeros*; Canevarolo, S. V. (Edt.); Artliber: São Paulo, **2004**, p. 263.
116. Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*; LTC: Rio de Janeiro, **2001**, p. 1.
117. Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; *Introduction to Spectroscopy*; Thomson Learning: Washington, **2001**, p. 1.
118. Trasferetti, B. C.; Davanzo, C. U.; Introdução às técnicas de reflexão especular e reflexão-absorção no infravermelho: (1) reflexão especular. *Quim. Nova.* **2001**, 24 (1), 94.
119. Muller, R. H.; Definitions and conventions in ellipsometry. *Surf. Sci.* **1969**, 16, 14.

120. Bearden, J. A.; X-ray wavelengths. *J. Mod. Phys.* **1967**, 39 (1), 78.
121. Varga, J.; In: *Polypropylene Structure, Blends and Composites: Structure and Morphology*; J. Karger-Kocsis (Edt.); Chapman & Hall: Londres, **1995**, p. 65.
122. Chu, F.; Yamaoka, T.; Ide, H.; Kimura, Y.; Microvoid formation process during the plastic deformation of β -form polypropylene. *Polymer* **1994**, 35 (6), 3442.
123. Wang, C.; Zhang, Z.; Ding, Q.; Jiang, J.; Li, G.; Kancheng, Mai; β -Crystallization of isotactic polypropylene in the presence of β -nucleating agent and different crystallinity poly(ethylene terephthalate). *Therm. Acta* **2013**, 559, 17.
124. Menyhárd, A.; Varga, J.; Molnár, G.; Comparison of different β -nucleators for isotactic polypropylene, characterisation by DSC and Temperature-Modulated DSC (TMDSC) measurements. *J. Therm. Anal. Cal.* **2006**, 83 (3), 625.
125. Chu, F.; Yamaoka, T.; Ide, H.; Kimura, Y.; Microvoid formation process during the plastic deformation of β -form polypropylene. *Polymer* **1994**, 35 (6), 3442.
126. Romankiewicz, A.; Sterzynski, T.; Brostow, W.; Structural characterization of α - and β -nucleated isotactic polypropylene. *Polym. Int.* **2004**, 53, 2086.
127. Mollova, A.; Androsch, R.; Mileva, D.; Gahleitner, M.; Funari, S. S.; Crystallization of isotactic polypropylene containing beta-phase nucleating agent at rapid cooling. *Eur. Polym. J.* **2013**, 49, 1057.
128. Hatakeyama, T.; Quinn, F. X.; *Thermal Analysis Fundamentals and Applications to Polymer Science*; 2nd ed.; John Wiley & Sons: Weinheim, Germany, **1999**, p.1.
129. Hatakeyama, T.; Zhenhai, L. *Handbook of Thermal Analysis*; John Wiley & Sons: Weinheim, Germany, **1998**, p.1.
130. Wang, X.; Guo, L.; Xia, P. F.; Zheng, F.; Wong, M. S.; Zhu, Z.; Effects of surface modification on dye-sensitized solar cell based on an organic dye with naphtho [2,1-b:3,4-b'] dithiophene as the conjugated linker. *Appl. Mater. Interf.* **2014**, 6, 1926.
131. Cheng, F.; Seyed, M. Mani Sajedin, S. M.; Kelly, S. M.; Lee, A. F.; Kornherr, A.; UV-stable paper coated with APTES-modified P25 TiO₂ nanoparticles. *Carb. Polym.* **2014**, 114, 246.
132. Menard, K. P.; In: *Dynamic mechanical analysis. A practical introduction*; Menard, K. P. (Edt.) CRC Press: Boca Raton, **2008**, v. 2, p. 95.
133. Correa, C. A.; Razzino, C. A.; Hage, E.; Role of maleated coupling agents on the interface adhesion of polypropylene-wood composites. *J. Therm. Compos. Mat.* **2007**, 20, 323.

134. Hameed, N.; Sreekumar, P. A.; Francis, B.; Yang, W.; Thomas, S.; Morphology, dynamic mechanical and thermal studies on poly(styrene-co-acrylonitrile) modified epoxy resin/glass fibre composites. *Compos. Part A-Apl. Sci. Man.* **2007**, 38, 2422.
135. Callister, W. D.; Rethwisch, D. G.; In *Materials Science and Engineering: An Introduction*; John Wiley & Sons: Nova Iorque, **2009**, p. 719.